



В. И. ВИНОГРАДОВ

РОЛЬ
ОСАДОЧНОГО
ЦИКЛА
В ГЕОХИМИИ
ИЗОТОПОВ
СЕРЫ

ИЗДАТЕЛЬСТВО • НАУКА •

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

В. И. ВИНОГРАДОВ

РОЛЬ
ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА
В ГЕОХИМИИ
ИЗОТОПОВ СЕРЫ

Труды, вып. 351



ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"

МОСКВА

1980

Academy of sciences of the USSR
Order of the Red Banner of Labour Geological Institute

V. I. Vinogradov

ROLE OF THE SEDIMENTARY CYCLE IN GEOCHEMISTRY OF SULPHUR ISOTOPES

Transactions, vol. 351

Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. М.: Наука, 1980. 192 с.

Серa относится к циклическим элементам, т.е. элементам, которые находятся в постоянном круговороте в пределах земной коры. Основные звенья этого круговорота связаны с существованием биосферы и океана.

В ходе циклического круговорота серы происходит разделение ее изотопов. Поэтому изучение изотопного состава серы открывает возможность установления геохимической истории ее атомов, путей их миграции. В книге на основании данных по изотопному составу определяется участие серы осадочного цикла в самых различных геологических процессах, начиная от собственно осадочного и кончая магматическими и вулканическими процессами. Показано, что основными генераторами сульфидной серы в земной коре являются сульфаты осадочного происхождения. Сероводород, который возникает при их эпигенетическом восстановлении, широко участвует в процессах рудообразования. Обнаруживаются также признаки участия коровой серы в процессах магматизма и современного вулканизма. Для объяснения происхождения серы рудных месторождений, вулканической серы нет никакой необходимости привлекать глубинные, магматические ее источники. Изучение изотопного состава серы фанерозойских эвапоритов и докембрийских сульфатов первичного осадочного генезиса позволяет прийти к выводу о формировании кислородной атмосферы Земли, солёности океана и существования биосферы уже на ранних этапах развития планеты.

Табл. 42, Ил. 32, библиогр.: с. 178—192 (343 назв.).

Редакционная коллегия:

академик *А.В. Пейве* (главный редактор),
В.Г. Гербова, В.А. Крашенинников, П.П. Тимофеев

Ответственный редактор

П.П. Тимофеев

Editorial board:

Academician *A. V. Peive* (Editor-in-Chief),
V. G. Gerbova, V. A. Krashennikov, P. P. Timofeev

Responsible editor

P. P. Timofeev

ВВЕДЕНИЕ

Начало систематическому изучению природных вариаций изотопного состава серы положили работы А.В. Трофимова [1949] и Тода с соавторами [Thode et al., 1949]; вся история развития этих исследований насчитывает, следовательно, менее 30 лет. Реальный срок еще меньше, так как первые работы по изотопии серы носили чисто рекогносцировочный, поисковый характер, а аппаратные трудности были столь велики, что метод развивался довольно медленно. Здесь следует отметить, что внедрение изотопного метода в геологию целиком определялось развитием приборостроения и техники эксперимента. С позиций геолога, интересующегося только результатами измерений, все это были трудности чисто технического порядка. В действительности масс-спектрометр — основной измерительный прибор — включает сложный комплекс аппаратуры, представляющей собой достижения научно-технической мысли в области вакуумной техники, электроники, технологии материалов и т.п. Развитие масс-спектрального приборостроения, конечно, шло главным образом по линии обеспечения ядерно-физических исследований. Приложение экспериментальной техники измерений изотопных отношений к задачам геологии требовало упорства и настойчивости энтузиастов.

Характерно, что общие требования к качеству (точности) измерений применительно к геологическим исследованиям очень высоки и нередко превосходят требования, предъявляемые многими разделами химии и физики.

Мы можем гордиться, что первая опубликованная работа по вариациям изотопного состава серы в природных образцах принадлежала нашему соотечественнику А.В. Трофимову.

Создание в трудные послевоенные годы лабораторного масс-спектрометра и получение на нем значений изотопного состава серы для метеоритного вещества и океанического сульфата, удивительно близких к принимаемым сегодня, можно смело назвать научным подвигом.

Начиная с середины 1950-х годов, количество работ, посвященных геохимии изотопов серы, неуклонно возрастало, и только в самые последние годы интерес к проблеме стал несколько снижаться. Объяснить это можно двумя обстоятельствами. Во-первых, по мере накопления изотопных данных получение новой информации требует все больших усилий. Сами количественные значения уже не представляют прежней ценности. Если еще совсем недавно основным в области исследований по геохимии изотопов серы был вопрос, как провести анализ, то теперь стоит вопрос, зачем его проводить. Ответ на этот вопрос требует серьезной предварительной подготовки. Во-вторых, многие потенциальные сторонники изотопного метода почувствовали себя разочарованными после того, как оказалось, что данные по изотопному составу серы не помогают в решении поставленных задач. И хотя причиной такого положения является просто непропорциональная постановка задачи, нападкам подвергается сам метод.

Между тем изотопный метод продолжает существовать. Не претендуя на универсальность, он имеет до некоторой степени самостоятельное научное значение. Опираясь на данные по изотопному составу, удастся проследить пути миграции атомов серы, восстановить некоторые черты ее геохимической исто-

рии. Широкая распространенность серы, ее способность легко мигрировать в разных геохимических обстановках, экономическое значение элементарной серы и ее основных природных соединений – сульфидов и сульфатов – определяет интерес к изучению ее геохимии. В изотопном составе серы нередко оказываются зафиксированными следы участия ее в предшествующих геологических процессах. Тем самым открывается уникальная возможность доказательно проследить пути миграции атомов серы во времени. При этом оказывается, что решающий этап в жизни атомов серы и перераспределении ее изотопов связан с осадочным циклом. Признаки участия серы в осадочном цикле обнаруживаются по данным ее изотопного состава в самых различных проявлениях вплоть до вулканических эксгаляций и глубоко метаморфизованных архейских образований. Эти данные позволяют подойти к решению ряда кардинальных вопросов, касающихся истории развития атмосферы и биосферы на планете, условий образования некоторых типов рудных месторождений, роли вулканизма в формировании газово-водной оболочки Земли и некоторых других.

Существует огромное количество публикаций, посвященных отдельным вопросам геохимии изотопов серы. Значительная часть их суммирована в монографии В.А. Гриненко, Л.Н. Гриненко [1974]. В предлагаемой работе делается упор на обоснование роли осадочного цикла в жизни атомов серы, циклического круговорота серы в земной коре, который происходит при активном участии биосферы.

Проследивая этапы геохимической истории серы, нам придется вторгаться в самые разные области геологической науки. Следует учитывать, что в каждом случае такого вторжения интересы ограничиваются только частными для данной области геологических знаний вопросами, связанными с геохимией изотопов серы.

ПРИРОДНАЯ РАСПРОСТРАНЕННОСТЬ ИЗОТОПОВ СЕРЫ, ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Природная сера состоит из смеси четырех стабильных изотопов: ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S . Средняя процентная распространенность изотопов серы в природной смеси принимается равной: ^{32}S – 95,0; ^{33}S – 0,76; ^{34}S – 4,22; ^{36}S – 0,02.

Точные измерения распространенности изотопов представляют собой исключительно сложную задачу. Много проще и точнее можно измерить разницу в изотопном составе элемента в двух образцах. Если отношение изотопов в одном из образцов принять за стандартное, то даже не зная точно величины этого отношения, можно с высокой степенью точности определить величину различия в изотопных отношениях принятого эталона и исследуемого образца. Для решения большинства геохимических задач такие относительные измерения вполне достаточны. При этом не имеет принципиального значения, какие пары изотопов сопоставляются между собой. Можно вести, например, измерения вариаций в соотношениях изотопов $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ или $^{32}\text{S}/^{36}\text{S}$ или любых других пар. Поскольку степень разделения изотопов прямо пропорциональна разнице в их массах, то, например, при различии изотопных отношений $^{32}\text{S}/^{33}\text{S}$ в образцах на 2%, отношение изотопов $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в этих же образцах будет различаться на 4%, а изотопов $^{32}\text{S}/^{36}\text{S}$ на 8%. Поэтому выбор измеряемой пары изотопов определяется чисто техническими условиями. Практически наиболее удобны измерения в вариациях изотопных отношений $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, так как это наиболее распространенные изотопы серы.

В качестве основного эталона принята сера троилита из метеорита Каньон Дьябло. Изотопное отношение $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ в ней считается равным 22,220. В Советском Союзе в качестве основного эталона принимается сера метеорита Сихотэ-Алинь. Специальное сопоставление изотопного состава серы обоих метеоритов, проведенное автором в 1974 г., показало их полную идентичность.

Метеоритное вещество слишком ценно, чтобы постоянно использовать его при измерениях. Поэтому в каждой лаборатории существуют рабочие стандарты, откалиброванные по основному эталону. Величина изотопного отношения серы

в рабочем стандарте в принципе может быть любой, хотя удобнее иметь ее близкой к измеряемой в образцах. Единственное требование к рабочему стандарту – идентичность изотопного состава серы в нем. Все анализы пересчитываются по отношению к основному эталону.

Результаты анализов выражаются не в виде абсолютных значений отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$, а в относительных единицах $\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ ¹. Величина $\delta^{34}\text{S}$ показывает, на сколько промилле² относительная концентрация тяжелого изотопа ^{34}S в образце больше или меньше, чем в эталоне. Положительная величина $\delta^{34}\text{S}$ означает, что сера образца обогащена тяжелым изотопом $\delta^{34}\text{S}$ по сравнению с эталоном, и образец называется "утяжеленным" или "тяжелым". Отрицательная величина $\delta^{34}\text{S}$, наоборот, означает "облегчение" образца по отношению к эталону.

Соотношение между абсолютными отношениями $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ и величинами $\delta^{34}\text{S}$, определяется следующим образом. Поскольку концентрация изотопа ^{34}S в природной смеси изотопов составляет 96%, то с очень небольшой погрешностью можно считать, что доля атомов ^{34}S в образце и в эталоне составляет соответственно

$$^{34}\text{S}_{\text{обр. (эт.)}} = 1 : (^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр. (эт.)}} \cdot$$

Приняв концентрацию атомов ^{34}S в эталоне за 1000‰ найдем, что концентрация ^{34}S в образце в условных единицах (с) будет равна:

$$c = \frac{^{34}\text{S}_{\text{обр.}}}{^{34}\text{S}_{\text{эт.}}} \cdot 1000 = \frac{1}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр.}}} : \frac{1}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{эт.}}} \cdot 1000 = \frac{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{эт.}}}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр.}}} \cdot 1000.$$

Разница в концентрации атомов ^{34}S в образце и эталоне и есть величина $\delta^{34}\text{S}$, т.е.:

$$\delta^{34}\text{S} = c - 1000 = \frac{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{эт.}}}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр.}}} \cdot 1000 - 1000 \quad \text{или}$$

$$\delta^{34}\text{S} = \frac{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{эт.}} - (^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр.}}}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{обр.}}} \cdot 1000.$$

При изотопном анализе с выходных устройств масс-спектрометра результаты считываются непосредственно в значениях $\delta^{34}\text{S}$, и именно эти значения принято публиковать без пересчета их в абсолютные отношения $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$.

Точность изотопных измерений определяется по воспроизводимости результатов измерений в разное время и в разных лабораториях. Сейчас сравнительно легко достижимая внутрилабораторная воспроизводимость измерений составляет около $\pm 0,2 \text{‰}$. Межлабораторная воспроизводимость результатов измерений несколько хуже, но для хороших лабораторий вряд ли превысит $\pm 0,5 \text{‰}$.

СРЕДНИЙ СОСТАВ СЕРЫ ЗЕМЛИ

В основе представлений относительно геохимической истории изотопов серы лежит допущение, что нам известен исходный состав серы Земли. Он принимается равным составу серы метеоритов. Это допущение основано на общих космогонических представлениях, что вещество нашей планеты и метеоритов имеет

¹ Далее размерность δS опускается.

² Во многих орфографических словарях [см., например, Орфографический словарь ..., 1956] выражение per mille транскрибируется как "промилле" – несклоняемое существительное. В настоящей работе оно обозначается именем существительным мужского рода "промилль" [Словарь ..., 1954] и склоняется так же, как слово "процент" (per centum).

единый источник. Вполне естествен поэтому интерес, который проявляется к изучению изотопного состава серы метеоритов.

Впервые измерение изотопного состава серы в метеоритах выполнил А.В. Трофимов [1949]. Вызывает удивление та точность, с которой ему удалось провести измерения на заре развития отечественной масс-спектрометрии. Полученные значения изотопного состава метеоритной серы по четырем образцам метеоритов лишь на 1% отличаются от принимаемого в настоящее время. Из работы А.В. Трофимова следовало, что изотопный состав метеоритной серы одинаков в различных метеоритах. Впоследствии усовершенствованные масс-спектрометрические методы относительных измерений изотопного состава подтвердили этот основной вывод.

Макнамара и Тод [Macnamara, Thode, 1951] нашли, что изотопный состав серы в 17 метеоритах различных типов колебался в исключительно узких пределах - $\pm 0,2$ - со средним значением $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,225$. А.П. Виноградов с соавторами [1957] не обнаружили различий в изотопном составе серы 10 каменных метеоритов. Детальное изучение изотопного состава серы в большом числе различных метеоритов провели Халстон и Тод [Hulston, Thode, 1965], которые обнаружили существенно больший разброс в изотопных отношениях серы. Крайние значения $\delta^{34}\text{S}$ сульфидной серы некоторых метеоритов отличались на 4‰, хотя в подавляющей массе образцов изотопный состав серы менялся в пределах $\pm 0,3$. Обнаруживаемые в некоторых метеоритах другие формы серы (элементарная и сульфатная) имеют больший разброс изотопных отношений. Изучалась также относительная распространенность в метеоритном [Hulston, Thode, 1965] и лунном [Thode, Rees, 1971] веществе всех четырех изотопов серы (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S и ^{36}S). Обнаружена полная корреляция всех изотопных отношений в образцах; при большем различии массовых чисел изотопов отмечалось соответственно большее отклонение измеряемого отношения от стандартного. В углистых хондритах, где присутствуют разные по степени кислотности формы серы, общий разброс изотопных отношений гораздо выше - от -5,6 до 2,6 [Monster et al., 1965; Kaplan, Hulston, 1966]. Среднее значение для каждого из этих метеоритов лежит в сравнительно узких пределах - от -0,7 до 0,5. Измеренные и подсчитанные значения средних изотопных отношений часто не совпадают, что свидетельствует о гетерогенности распределения разных соединений серы в метеоритах. Довольно хорошее совпадение измеренных средних значений изотопного состава серы в разных метеоритах говорит о закрытом характере процесса и о химическом способе фракционирования изотопов. За редкими исключениями, элементарная и сульфатная сера оказываются легче сульфидной.

Автором совместно с Л.Л. Шаниным и Л.Н.Квашой был измерен изотопный состав сульфидной серы в ряде метеоритов из коллекции Комитета по метеоритам АН СССР. Для анализа извлекалась сера метеоритного троилита; в тех случаях, когда видимые сульфиды отобрать было невозможно, анализировалась сера сульфидов, разлагающихся в соляной кислоте (табл. 1).

Как видно из таблицы, изотопный состав сульфидной серы исследованных метеоритов испытывает колебания в пределах $\pm 0,7$, причем никакой зависимости изотопного состава серы от типа метеоритов нет. Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами других авторов. Можно заключить, следовательно, что в самом первичном веществе Земли существовал некоторый небольшой разброс. Величина этого разброса является, видимо, естественным пределом интерпретируемых вариаций в изотопном составе земной серы. Из рассмотренных данных следует также, что в целом изотопный состав метеоритной серы отличается большим постоянством. В первую очередь это относится к сере метеоритного троилита - количественно резко преобладающей форме серы в метеоритном веществе. Таким образом, есть все основания полагать, что первичная сера Земли отличалась одинаковым изотопным составом, равным изотопному составу серы метеоритного троилита.

Недавно этот важный вывод получил подтверждение при исследовании лунных образцов, доставленных кораблями Аполлон 11 [Kaplan, Smith, 1970] и

Таблица 1

Изотопный состав сульфидной серы железных и каменных метеоритов разных типов

Метеориты	№ обр. кол. АН СССР	1965 г.	1966 г.	Анализируемый материал
Железные				
Сихотэ-Алинский	2052	0,0 0,1	0,0 0,0	Троилит
Ярдымлинский	2302	-0,8 -0,75	-0,2 -0,7 -0,75	Разложение в HCl, троилит
Бургавли	2262	0,9	0,5 0,4	Разложение в HCl То же
Августиновка	2039		0,0	Троилит
Санта Катарина	2177		-0,5	"
Каменные				
Саратов	363	-0,1		"
Гросслибенталь		0,0		Разложение в HCl
Кунашак (серая разновидность)	1767	0,5		То же
	1724		0,7	"
Кунашак (черная разновидность)	1712		0,5	"
Нортон Каунти	2222		-0,15	"
Каньон Дьябло*	-	0,0		Троилит.

*Образец был прислан автору Халстоном и проанализирован в 1974 г.

Аполлон 12 [Kaplan, Petrowsky, 1971; Thode, Rees 1971]. Оказалось, что изотопный состав серы в лунных образцах колеблется от +1,2 до +8,2, причем наблюдается четкая линейная корреляция между крупностью фракции и изотопным составом серы в ней. В образцах недробленной тонкозернистой породы сера имела изотопный состав, практически сходный с составом серы метеоритного троилита (1,2). В лунной брекчии (3,4) и лунной пыли (от 4,4 до 8,2) сера оказалась утяжеленной. Авторы сделали логичный вывод, что утяжеление серы связано с процессом дробления пород. Видимо, при ударном дроблении пород часть сульфидов испарялась, что вызывало изотопное фракционирование. По-видимому, наиболее близки к исходному составу серы лунных пород значения, полученные для образцов тонкозернистой породы.

Интересно, что анализ изотопного состава серы, выполненный в разных лабораториях по одному и тому же образцу лунной породы (12022), дал несколько различные результаты. По определениям Каплана и Петровского, значения δS лежали в пределах от -0,1 до 0,3, а Тодом и Рисом было получено значение 0,37. Это различие очень невелико, но оно почти в десять раз превышает сообщаемую авторами внутривлабораторную воспроизводимость результатов измерения. Независимо от того, является ли указанное расхождение случайной ошибкой или отражает действительные вариации изотопного состава серы в исходных лунных породах, при интерпретации изотопных данных по земным образцам различия в значениях δS в 0,5-1% вряд ли можно считать существенными.

При образовании Земли процессы изотопного разделения в результате ударного дробления и испарения вещества были маловероятны. Они могут проявиться

ся лишь при многократном или длительном испарении вещества. Такие процессы происходят в породах лунной поверхности, сформированных 3 млрд. лет назад и с тех пор подвергавшихся метеоритной бомбардировке. Земля в тектоническом отношении жила несравнимо более активно, и породы земной поверхности постоянно преобразовывались. Кроме того, из-за большой массы Земли потеря серы и, следовательно, фракционирование ее изотопов кажутся чрезвычайно маловероятными. Вот почему с большой долей уверенности можно принять важный постулат: в момент общего нуклеосинтеза сформировалась сера определенного изотопного состава, который не изменился при последующих ядерных реакциях; этот состав одинаков во всех доступных сегодня для наблюдений космических объектах; он должен был наследоваться и нашей планетой; все изменения изотопного состава серы земного вещества связаны с последующим перераспределением ее изотопов.

Важно подчеркнуть, что при определении среднего состава серы Земли мы можем опираться только на исследования метеоритов и Луны. Данные по земным образцам не могут пока иметь определяющего значения. На Земле прошли процессы изотопного фракционирования, и любой доступный нашему наблюдению образец всегда может содержать серу с измененным относительно исходного изотопным составом. У нас нет сегодня точных строгих критериев распознавания глубинного вещества, которое не участвовало ранее в приповерхностных геологических процессах, вызывавших разделение изотопов серы. Вот почему неправомерны попытки вывести средний изотопный состав серы на основе статистической обработки имеющихся данных по земным объектам. Наоборот, всякое несоответствие в подсчетах среднего значения изотопного состава серы Земли метеоритному служит источником важной геохимической информации и побуждает искать причины этого несоответствия.

Наиболее вероятно, что первичный изотопный состав серы должен был сохраниться в веществе мантии. Поэтому базальты, которые, как полагают, являются выплавками мантийного вещества, анализировались рядом авторов на изотопный состав серы. Был изучен изотопный состав серы по разрезам четырех крупных базальтовых силлов [Shima et al., 1963]. Силл Полисайдс в штате Нью-Джерси, США, имеет мощность 250 м и протяженность около 100 км. Отмечается отчетливая гравитационная дифференциация. Содержание оливина и пироксена выше в нижней части силла. Содержание плагиоклаза меняется снизу вверх от 40 до 60%. Изотопный состав серы рассеянных в диабазе сульфидов колеблется от 3,8 до -0,3 со средним значением 0,95. Только в приконтактных частях силла, по-видимому, за счет контаминации, изотопный состав серы изменяется до 5,3. Силлы Кобальт и Лейт в провинции Онтарио, Канада, содержат серу с изотопным составом от 0,1 до 2,8 (среднее 0,7) и от -0,6 до 0,7 (среднее 0,1) соответственно. Силл Инсизва в Южной Африке занимает площадь в 2 млн. км² и имеет мощность от 300 до 700 м. Отмечается четкая вертикальная зональность от перидотитов в основании до гранитной кровли. Изотопный состав серы по вертикальному разрезу одинаков и колеблется от -0,7 до 3,2 со средним значением 1,0.

Была изучена большая серия третичных базальтов из районов Северного Гессена и юга Нижней Саксонии в ФРГ [Schneider, 1970]. В трех группах толеитовых базальтов сера имела среднее значение изотопного состава -0,3 при очень небольшом разбросе данных. Оливиновые щелочные базальты характеризовались значением $\delta S = 1,3$.

Эти и другие известные данные показывают, что предположение о равенстве среднего состава серы Земли метеоритному правомерно. Сегодня мы не знаем ни одного факта, который нельзя было бы согласовать с таким предположением.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ОСАДОЧНОМ ЦИКЛЕ

ОСНОВНОЙ ГЕОХИМИЧЕСКИЙ ЦИКЛ СЕРЫ

Основной геохимический цикл серы связан с ее круговоротом в системе материк-океан. С материковым стоком, главным образом реками, ежегодно выносятся в океан около $332 \cdot 10^6$ т сульфат-иона. Суммарная концентрация сульфатов в океанической воде составляет $3553 \cdot 10^{12}$ т. Эти данные (по Кларку) взяты из работы О.А.Алекина [1953]. Несмотря на то что данные Кларка опубликованы еще в 1924 г., они полностью сохранили свое значение, и последующие балансовые расчеты очень несущественно изменяют их. Приняв, что количество сульфатной серы в океанической воде не изменяется, легко подсчитать время полного оборота океанического сульфата за счет речного стока. Оно составляет $3553 \cdot 10^{12}$ т : $332 \cdot 10^6$ т/год = $10,7 \cdot 10^6$ лет, т.е. приблизительно 10 млн. лет. Реально это время гораздо меньше, так как значительная часть сульфатов поступает непосредственно в океаны с атмосферными осадками. Общее количество дождевых осадков над океанами оценивается примерно в $(300-400) \cdot 10^3$ км³/год. Принимая, видимо, заниженную цифру концентрации SO_4^{2-} в атмосферных осадках над океанами равной 10 мг/л, найдем общее количество сульфат-иона, возвращаемого в океанический резервуар с дождевыми осадками: $300 \cdot 10^3 \cdot 10^9$ т \times 10 г/т = $300 \cdot 10^{13}$ г = $3000 \cdot 10^6$ т.

Отсюда время оборота океанического сульфата с дождевыми осадками определяется всего в $3553 \cdot 10^{12}$ т : $3000 \cdot 10^6$ т/год = 1 млн. лет. Некоторые неопределенности расчета не имеют существенного значения, так как в любом случае можно говорить об очень быстром обороте серы в океаническом резервуаре, определяемом сотнями тысяч или несколькими миллионами лет. Расчет скорости оборота сульфата с атмосферными осадками не имел бы никакого смысла, если бы в пар просто переходил растворенный в морской воде сульфат. Ниже будет показано, что это не так, и рассчитанная скорость обращения сульфата имеет глубокий геохимический смысл.

Постоянное поступление в мировой океан сульфата с водами рек должно компенсироваться удалением сульфат-иона из океанического резервуара. Эту работу ведут сульфатредуцирующие бактерии, потребляющие соответствующее количество органического вещества. Поэтому максимальная деятельность сульфатредуцирующих бактерий приходится на места скопления органического вещества. Это приливно-отливные зоны, области шельфа и континентального склона, места скопления и гибели морских организмов в толще воды. Как бы то ни было, для поддержания равновесного круговорота серы бактерии должны перерабатывать ежегодно около $3 \cdot 10^9$ т сульфата, что отвечает примерно 8 млн. т/сут или 340 тыс. т/ч или 100 т/с. Таким образом, ежесекундно в океане фиксируется в осадке или переходит в атмосферу около 30 т сероводорода. Образуется его гораздо больше, так как, по-видимому, большая часть генерируемого в океанических резервуарах сероводорода снова окисляется до сульфата и не входит в большой миграционный цикл серы. Сказанное схематически иллюстрируется рис. 1.

Обычно о сероводороде, генерируемом в морях и океанах, мы судим по косвенным признакам. В некоторых случаях, однако, скорость его образования

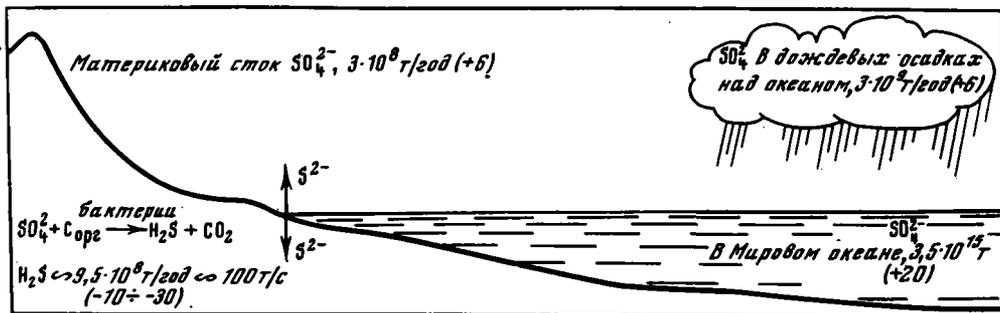


Рис. 1. Схема миграционного цикла серы в системе атмосфера - материк - океан

принимает катастрофические масштабы. Один из таких случаев образно описал Батлин [Butlin, 1953]. В районе г. Свакопмунд на юго-западном побережье Африки в прибрежной зоне накапливается большое количество ила. Каждые 5 лет полоса ила в 40 км шириной и 300 км длиной, покрывающего гипсовые отложения, превращается в огромные облака сероводорода. Он проникает на 40 км в глубь страны. В городе чернеют металлические сооружения, зарастают налетом уличные часы. На побережье масса рыбы покрывает береговую отмель. Акулы входят в зону прибой, задыхаясь в спокойной воде.

Помимо сульфат-редукции, часть сульфата удаляется из морских вод в процессе испарительной концентрации солей и образования эвапоритов. Кроме того, какая-то доля сульфатов эвапоритов возвращается в океанические воды и участвует в миграционном цикле серы.

Уже в самой первой работе, посвященной изучению изотопного состава серы природных объектов, А.В.Трофимов [1949] отметил большую разницу в составе серы метеоритов и океанического сульфата. Первые систематические сведения по изотопному составу серы океанического сульфата были выполнены Олтом и Калпом [Ault, Kult, 1959]. 25 проб океанической воды содержали серу практически одного и того же изотопного состава $+20,7 \pm 0,5$. Тод с соавторами [Thode et al., 1961] определили изотопный состав серы в 16 точках в разных океанах, широтах и глубинах и получили значение $\delta S +20,1 \pm 0,3$. С тех пор во многих лабораториях мира были выполнены многочисленные определения изотопного состава серы океанического сульфата, и сообщаемые результаты всегда были близки к значению +20. Столь высокая степень однородности изотопного состава серы океанического сульфата позволяет использовать его как другой международный стандарт с точно измеренным и выдержанным изотопным составом ($+20,3 \pm 0,3$). Исключение составляют только прибрежные районы и некоторые внутренние моря, где в результате опреснения водами материкового стока сера морского сульфата несколько облегчается по изотопному составу.

Сера с материка в океан выносится главным образом в виде растворенного в речной воде сульфат-иона. Накопление сульфатов в речных водах идет разными путями. Основные из них - разгрузка подземных вод, разгрузка вод грунтового стока, дождевые осадки. Соответственно количество сульфат-иона в речных водах и изотопный состав сульфатной серы могут быть самыми разными. В больших реках происходит усреднение изотопного состава серы, который должен характеризовать средний изотопный состав серы материкового стока.

Данные по изотопному составу серы речного стока для рек европейской части Советского Союза были собраны в Новочеркасском гидрохимическом институте. Средний изотопный состав серы для 53 рек составил $+5,8$ [Рабинович, 1969]. Опробование Волги почти на всем ее протяжении (от Угличского водохранилища до Волгограда) показало очень однородный изотопный состав серы, в пределах от $+4,6$ до $+7,0$ [Веселовский и др., 1964]. Режимные ежемесячные наблюдения за изменением изотопного состава серы в водах Дона

у г. Аксая и Волги в нижнем бьефе Волгоградского водохранилища показали достаточно хорошую его выдержанность. С октября 1960 по апрель 1962 г. изотопный состав серы в донской воде колебался в пределах от +1,9 до +6,0; в волжской воде в период с ноября 1960 по декабрь 1961 г. — от +4,2 до +7,8 [Веселовский и др., 1966]. Расчет по приведенным в статье данным среднего изотопного состава серы, выносимого реками за год с учетом расхода воды, приводит к значению +3,8 для Дона и +5,9 для Волги.

Аналогичные результаты получены и по рекам, дренирующим геохимически более сложные и разнообразные районы Кавказа. Так, средний изотопный состав сульфатной серы р. Кубань около +3,5 [Веселовский и др., 1973], а рек Каспийского бассейна от +0,7 до +5,2 [Мехтиева, Рабинович, 1975]. Чрезвычайно подробно, по 100 пунктам наблюдений, изучен изотопный состав серы в водах бассейна р. Маккензи, Канада [Hitchon, Krouse, 1972]. Огромная территория бассейна очень разнообразна и сложна в отношении солевого питания поверхностных водотоков. Поэтому изотопный состав сульфатов в водах бассейна различен, от -21,5 до +19,5. В воде основного водотока р. Маккензи, вблизи ее устья, изотопный состав сульфатной серы -8,1.

Существующие данные по изотопному составу сульфатной серы атмосферных осадков суммированы А.Л.Рабиновичем [1969] и В.А.Гриненко и Л.Н.Гриненко [1974]. Большое количество данных по территории СССР получено Ф.В.Чухровым с соавторами [1978]. Среднее значение определяется в 6,5 при крайних значениях -22,4 и +20,7. На изотопный состав серы атмосферных осадков большое влияние оказывает промышленная деятельность человека, и учесть ее, по-видимому, трудно. Замечено все же, что вблизи прибрежных районов изотопный состав серы в дождях утяжеляется. Очень важно отметить только, что он почти никогда не приближается к составу серы океанического сульфата. В приморских районах, не подверженных промышленным загрязнениям, изотопный состав серы сульфата атмосферных осадков часто остается близким к среднему. Отсюда следует очень важный вывод: в составе сульфатной серы атмосферных осадков участвует не только океанический сульфат, захватываемый вместе с водяными брызгами, но и сульфат — продукт окисления сероводорода. Последний попадает в атмосферу, по-видимому, из мелководных или прибрежных зон его генерации. В этом отношении весьма важно было бы изучить изотопный состав серы в атмосферных осадках над океаническими бассейнами на разном удалении от побережий.

Таким образом, в ходе динамического круговорота серы в системе материк-океан происходит накопление в океанической воде большого избытка тяжелого изотопа серы. Очевидно, что компенсация его должна осуществляться за счет накопления избытка легкого изотопа серы в продуктах сульфат-редукции. Это действительно подтверждается как экспериментами по сульфат-редукции, так и при изучении современных морских и океанических илов.

ИЗОТОПНОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СЕРЫ ПРИ БАКТЕРИАЛЬНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ СУЛЬФАТОВ

Впервые изотопное разделение серы в ходе бактериального восстановления сульфатов было продемонстрировано Тодом с соавторами [Thode et al., 1951]. В четырех опытах с культурой *Vibrio desulphuricans* было получено обеднение серы сероводорода тяжелым изотопом на 10-12‰ по сравнению с серой исходного сульфата.

Большая серия экспериментов была поставлена с целью определить оптимальные условия изотопного фракционирования серы в ходе бактериальной сульфат-редукции [Jones, Starkey, 1957, 1962]. В этих экспериментах с наибольшей наглядностью показана зависимость изотопного разделения от скорости сульфат-редукции. Наибольшее разделение (до 27‰) было достигнуто при скорости реакции 8 мг сероводорода в час. Незначительный изотопный эффект обнаруживался в том случае, когда источником сульфат-иона в растворе был гипс. В этом случае скорость сульфат-редукции оказывалась выше скорости

растворения гипса, что быстро приводило к снижению концентрации сульфат-иона в растворе и как следствие этого – низкому изотопному эффекту.

Впоследствии влияние скорости реакции на величину изотопного эффекта изучали многие авторы [Feely, Kulp, 1957; Harrison, Thode, 1958a; Kaplan et al., 1960; Nakai, Jensen, 1960, 1964; Kaplan, Rittenberg, 1962a, b, 1964]. Накай и Иенсен обнаружили, что по мере восстановления сульфата его остающаяся невосстановленной часть постепенно обогащается тяжелым изотопом. Соответственно и каждая последующая порция возникающего сероводорода оказывается тяжелее предыдущей. Так, при изменении концентрации с 725 мг/л в начале до 62,5 мг/л в конце опыта изотопный состав сульфатной серы изменился с +20,7 в начале опыта до +35,4 в конце.

С большой наглядностью постепенное утяжеление сероводорода по мере все большего израсходования сульфат-иона в растворе продемонстрировали Н.А.Еременко и В.Л. Мехтиева [1961].

Каплан и Риттенберг [Kaplan, Rittenberg, 1962a, b, 1964] пытались установить зависимость степени изотопного разделения серы от скорости бактериальной редукции, которая регулировалась температурой. Зависимость оказалась очень нечеткой. Большое влияние на степень изотопного разделения оказывает восстановитель – питательная среда для бактерий. Максимальное разделение (46‰) получено при использовании в качестве питательной среды этанола, минимальное – молекулярного водорода (до 17,3‰).

Кроуз с соавторами [Krouse et al., 1967] провели эксперименты по восстановлению сульфата различными видами *Salmonella*. Наибольшее изотопное разделение отмечено при работе с *S. paratyphi*. В анаэробных условиях проведения опыта сера сероводорода облегалась по сравнению с серой исходного сульфата на 33,5, а в аэробных условиях – на 20,7‰.

Механизм процесса изотопного разделения при бактериальной редукции окисленных соединений серы во многих деталях еще неясен. Наиболее подробно он рассмотрен в работе Харрисона и Тода [Harrison, Thode, 1958a] и особенно в работе Кемпа и Тода [Kemp, Thode, 1968]. Процесс бактериальной сульфат-редукции складывается из трех ступеней: 1) проникновение сульфата в клетку, 2) восстановление сульфата в организме клетки, 3) удаление сероводорода из клетки. Основное изотопное разделение происходит в самой клетке в ходе восстановления сульфата. При этом степень изотопного разделения зависит от особенностей протекания реакции, от того, какая из ее ступеней контролирует скорость реакции. Было подсчитано [Harrison, Thode, 1958a], что в зависимости от характера промежуточных ступеней реакции изотопный эффект, обусловленный разрывом связи S–O, т.е. переходом сульфата в сульфит, может колебаться в пределах 1,01–1,035. Экспериментально найденный эффект при неорганическом восстановлении сульфата составил 1,022. Это подтверждало правильность расчетов и предположение авторов, что ступенью, контролирующей скорость реакции, является переход сульфата в сульфит.

Скорость восстановления сульфита существенно выше скорости восстановления сульфата, и поэтому весь возникающий в качестве промежуточного продукта реакции сульфит сразу же восстанавливается до сероводорода, и эта следующая ступень реакции не сопровождается изотопным разделением. Однако, если восстановлению подвергается сам сульфит-ион, как это было продемонстрировано в экспериментах ряда авторов, наблюдается значительный изотопный эффект, достигающий 30‰. Можно допустить, что в некоторых специфических условиях бактериальной сульфат-редукции скорость исчезновения сульфит-ионов замедлится и произойдет накопление этого промежуточного продукта реакции. Тогда возможно, что суммарный изотопный эффект реакции будет результатом сложения двух значительных по величине изотопных эффектов, соответствующих переходам сульфат – сульфит в сульфит – сульфид. Именно так Кемп и Тод считают возможным объяснить необычно высокие изотопные эффекты, обнаруженные в опытах Каплана и Риттенберга.

С указанных выше позиций легко объясняется и обнаруживаемая в экспериментах зависимость снижения изотопного разделения при увеличении скорос-

ти реакции или уменьшении концентрации сульфат-иона в растворе. И увеличение скорости реакции, и снижение концентрации сульфатов приводят к тому, что ступенью, контролирующей скорость реакции, оказывается поступление сульфатов в активную клетку. Практически вблизи активных клеток восстановление подвергается весь сульфат. Естественно, что в этих условиях изотопного разделения не произойдет.

Экспериментальные данные позволяют также ответить на вопрос относительно роли живого вещества в разделении изотопов серы. Действительно, чем объясняется явное предпочтение, которое сульфат-редуцирующие бактерии оказывают ионам $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ перед ионами $^{34}\text{SO}_4^{2-}$? Харрисон и Тод, восстанавливая сульфат неорганическим путем, получили точно такое же изотопное разделение, какое обнаружено в большинстве опытов по бактериальной сульфат-редукции. Это означает, что в основе изотопного разделения лежит чисто физико-химический процесс, связанный с механизмом самой реакции восстановления. При восстановлении сульфатов частица $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ оказывается более активной, чем $^{34}\text{SO}_4^{2-}$, и продукт реакции - сероводород - обогащается легким изотопом ^{32}S по сравнению с серой исходного раствора. Таким образом, изотопный эффект определяется кинетикой реакции восстановления и проявляется независимо от того, участвуют ли в этой реакции бактерии или нет. Однако реакция сульфат-редукции при обычных температурах вовсе не идет при отсутствии сульфат-редуцирующих бактерий, которые выполняют роль активизаторов или катализаторов.

Из рассмотрения результатов экспериментов видно, что изотопный эффект сильно зависит от условий проведения опытов по бактериальной сульфат-редукции. Объясняется это тем, что скорость реакции, ее кинетика определяются большим числом факторов и, в частности, характером промежуточных ступеней реакции. Соответственно и различия в скоростях реакции изотопов ^{32}S и ^{34}S - изотопный эффект - проявляются по-разному, в зависимости от конкретного хода реакции. Участие микроорганизмов в процессе может привести к необычному изотопному эффекту.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА В УСЛОВИЯХ НЕОГРАНИЧЕННОГО И ОГРАНИЧЕННОГО ЗАПАСА СУЛЬФАТОВ

Если восстановлению подвергается лишь незначительная часть находящегося в растворе сульфата, то изотопный состав серы сульфатного состава практически не изменяется. Возникающий сероводород при прочих неизменных условиях в ходе реакции будет иметь один и тот же изотопный состав серы, обогащенной легким изотопом ^{32}S относительно серы исходного сульфата в соответствии с величиной изотопного эффекта реакции. Благодаря относительно большому объему реагирующего сульфата преимущественный переход легкого изотопа ^{32}S в сульфидную форму не изменяет сколько-нибудь существенно изотопного соотношения серы в исходном сульфате. Подобный процесс называется восстановлением при неограниченном запасе сульфатов или восстановлением в открытой системе. Реальное существование его в природе возможно, например, при свободном обмене иловой и океанической воды в придонной части морского бассейна.

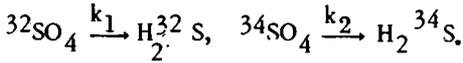
Если восстановлению подвергается ограниченное количество сульфата, преимущественный переход легкой серы в сульфидную форму нарушает изотопное соотношение в исходном сульфате, и он по мере хода реакции обогащается тяжелым изотопом серы. В результате в каждый последующий момент восстановление сульфата начинается с нового изотопного уровня и при неизменном коэффициенте изотопного разделения каждая последующая порция сероводорода оказывается тяжелее предыдущей. Таким образом, при восстановлении в условиях ограниченного запаса сульфатов и сам сульфатный остаток, и возникающий сероводород в ходе реакции постепенно обогащаются тяжелым изотопом серы.

Степень этого обогащения легко определяется из известного уравнения Релея:

$$N = N_0(V_0/V)^{\frac{a-1}{a}},$$

где V_0 и V - соответственно начальное и конечное количество сульфата; N_0 и N - содержание тяжелого изотопа в исходном сульфате и в его конечном остатке; a - коэффициент изотопного фракционирования.

Коэффициентом изотопного фракционирования называется отношение констант скоростей реакции двух изотопов $a = k_1/k_2$. Для случая восстановления сульфатов



Из рассмотренных результатов экспериментальных работ следует, что $k_1 > k_2$. Определить коэффициент изотопного фракционирования можно непосредственно из результатов опытов, проведенных в условиях неограниченного запаса сульфатов, т.е. когда восстановлению подверглась лишь незначительная часть исходного количества сульфата, и сульфатный остаток не претерпел заметного изменения в изотопном составе серы. Тогда

$$a = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{H}_2\text{S}}}{(^{32}\text{S}/^{34}\text{S})_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{\delta\text{S}_{\text{SO}_4^{2-}} - \delta\text{S}_{\text{H}_2\text{S}}}{1000} + 1.$$

При восстановлении в условиях ограниченного запаса сульфата коэффициент может быть рассчитанным по уравнению Релея.

Приведенное уравнение является приближенным [Бродский, 1957, с. 68]. Оно справедливо для случаев невысокой концентрации тяжелого изотопа в сме-

си. Для расчетов уравнение удобно переписать в виде $N/N_0 = (V_0/V)^{\frac{a-1}{a}}$ и выразить N/N_0 в значениях δS .

$$\text{Поскольку } \delta\text{S} = \frac{N-N_0}{N_0} \cdot 1000, \quad \text{то } N/N_0 = (1000 + \delta\text{S}) : 1000 \text{ и } 1000 + \delta\text{S} = 1000(V_0/V)^{\frac{a-1}{a}}.$$

На рис. 2 показаны изменения изотопного состава сульфидной и сульфатной серы при восстановлении сульфата в условиях закрытой системы. Расчеты проведены для разных значений a . В каждый момент времени возникающая сульфидная сера оказывается на $1000(a-1)\%$ легче сульфатной. Соответственно график изменения мгновенных значений состава сульфидной серы (линии точек) окажется точным повторением графика сульфатной серы (сплошная линия), но будет смещен относительно их на $1000(a-1)\%$.

Теоретические расчеты показывают, что при восстановлении в условиях ограниченного запаса сульфатов могут быть получены сколь угодно большие обогащения сульфатной и сульфидной серы тяжелым изотопом ^{34}S . Два фактора, однако, препятствуют этому.

Во-первых, значительное обогащение может быть получено только при очень высоких уровнях восстановления. Для того, чтобы получить обогащение сульфатного остатка тяжелым изотопом ^{34}S на 100% при $a = 1,020$, требуется восстановить более 99% исходного количества сульфата.

Во-вторых, казалось бы, из расчетов следует, что в ходе реакции коэффициент изотопного фракционирования остается неизменным. Между тем, как было показано выше при обсуждении результатов экспериментальных работ, коэффициент фракционирования уменьшается и приближается к 1 (когда фракционирования не происходит) по мере снижения концентрации сульфата в растворе. Это означает, что при высоких уровнях восстановления изотопное фракционирование может вообще прекратиться. Вот почему в реальной природной

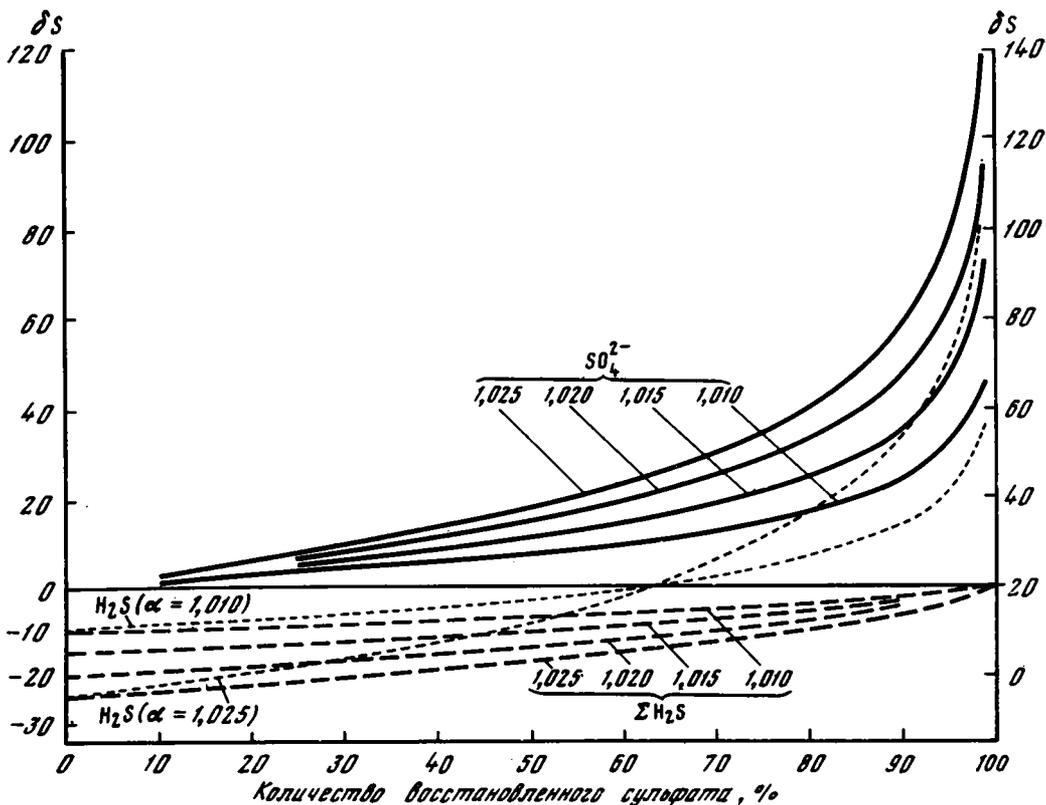


Рис. 2. Зависимость изотопного состава серы при восстановлении ограниченного количества сульфата от коэффициента изотопного фракционирования (α) Исходный состав сульфатной серы принят за 0 по ординате в левой части графика и за +20 - в правой. В ходе восстановления сера сульфатного остатка (сплошные линии) утяжеляется. Теоретически степень этого утяжеления может быть сколь угодно большой

В каждый данный момент восстановления образуется сероводород на 1000 ($\alpha-1$) более легкий (тонкий пунктир), чем сера сульфата. Начиная с уровня восстановления около 65% возникает сероводород с более тяжелой серой, чем в исходном сульфате

Средний состав серы суммарного сероводорода, образовавшегося при данном уровне восстановления, изображен жирным пунктиром

обстановке утяжеление сульфатов ограничивается обычно несколькими десятками промилей. Самые тяжелые обнаруженные образцы сульфатной серы имели значение $\delta S = +50 - +60$. Известна находка барита с изотопным составом серы +93 [Gehlen, 1965].

На рис. 2 двумя линиями точек (для значений $\alpha = 1,025$ и $1,010$) показан ход изменения изотопного состава сульфидной серы, т.е. серы H_2S , который образуется на данном этапе восстановления сульфата. Начиная с некоторого уровня восстановления (около 65%), выделяется сероводород с более тяжелым изотопным составом серы, чем в исходном сульфате. Этот уровень легко рассчитать, если уравнение $\lg(N/N_0) = \lg(V_0/V) (\alpha-1)/\alpha$ решить относительно V_0/V , приняв, что $N_0/N = 1 + \delta S/1000$ и $\delta S = 1000(\alpha-1)$.

Выполненный расчет показывает, что, независимо от коэффициента фракционирования, начиная с уровня восстановления около 63,5%, образуется сероводород с более тяжелым изотопным составом серы, чем в исходном сульфате. В природной обстановке, действительно, встречаются сульфиды, обогащенные тяжелым изотопом серы до +70 [Голубчина и др., 1969].

Таблица 2

Изотопный состав серы при восстановлении сульфата от уровня его постоянной концентрации ($\delta S_0 = +20$)

V/V ₀	SO ₄ ²⁻		H ₂ S	
	$\alpha = 1,010$	$\alpha = 1,025$	$\alpha = 1,010$	$\alpha = 1,025$
0,5	23,9	29,6	13,9	4,6
1,0	26,3	35,6	16,3	10,6
2,0	28,6	41,4	18,6	16,4
2,5	29,2	42,8	19,2	17,8
3,0	29,4	43,7	19,4	18,7
3,5	29,5	44,2	19,5	19,2
4,0	29,8	44,5	19,8	19,5
4,5	29,9	44,7	19,9	19,7
5,0	29,9	44,8	19,9	19,8

Кривые в нижней части рис. 2 (жирный пунктир) характеризуют изменение среднего изотопного состава суммарной сульфидной серы при восстановлении соответствующего количества исходного сульфата. Очевидно, что при восстановлении первых малых порций сульфата изотопный состав сульфидной серы будет отличаться на $1000(\alpha - 1)\text{‰}$ от состава серы исходного сульфата. При полном восстановлении сульфата (100% восстановления) средний изотопный состав сульфидной серы будет равен составу исходного сульфата.

Восстановление сульфата может проходить и в условиях, промежуточных между условиями неограниченного и ограниченного запаса сульфата. Представим себе, что сульфат по мере его восстановления все время пополняется из какого-то источника с такой скоростью, что его концентрация оказывается постоянной. Изменение изотопного состава сульфата в таком процессе описывается уравнением $\ln(\alpha - 1) : (\alpha - N/N_0) = \alpha(V - V_0)$ [Бродский, 1952, с. 69].

Здесь V - общее количество добавленного сульфата по отношению к его исходному количеству. Остальные обозначения прежние.

Результаты расчетов, выполненных для условий восстановления сульфата "с постоянным уровнем" ($\delta S_0 = 20$), сведены в табл. 2.

В этом случае очень быстро, примерно уже после четырехкратного обновления общего количества сульфата в системе, наступает динамическое равновесие. Изотопный состав сульфатной серы утяжеляется на $1000(\alpha - 1)\text{‰}$. Изотопный состав сульфидной серы также приближается к постоянному уровню и становится равным составу серы исходного сульфата.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В СУЛЬФИДАХ СОВРЕМЕННЫХ ИЛОВ И МОЛОДЫХ ОСАДКОВ

Морские и океанические илы

Знаниями о характере распределения изотопов серы в морских осадках мы обязаны главным образом трем принципиально важным исследованиям [Виноградов и др., 1962; Kaplan et al., 1963; Hartmann, Nielsen, 1969].

Современные илы побережья Калифорнии. С большой детальностью исследован изотопный состав серы в океанических осадках близ калифорнийского побережья [Kaplan et al., 1963]. Были выбраны четыре впадины на континентальном склоне с различными окислительно-восстановительными условиями осадконакопления (рис. 3). Кроме того, изучены распределение форм серы и

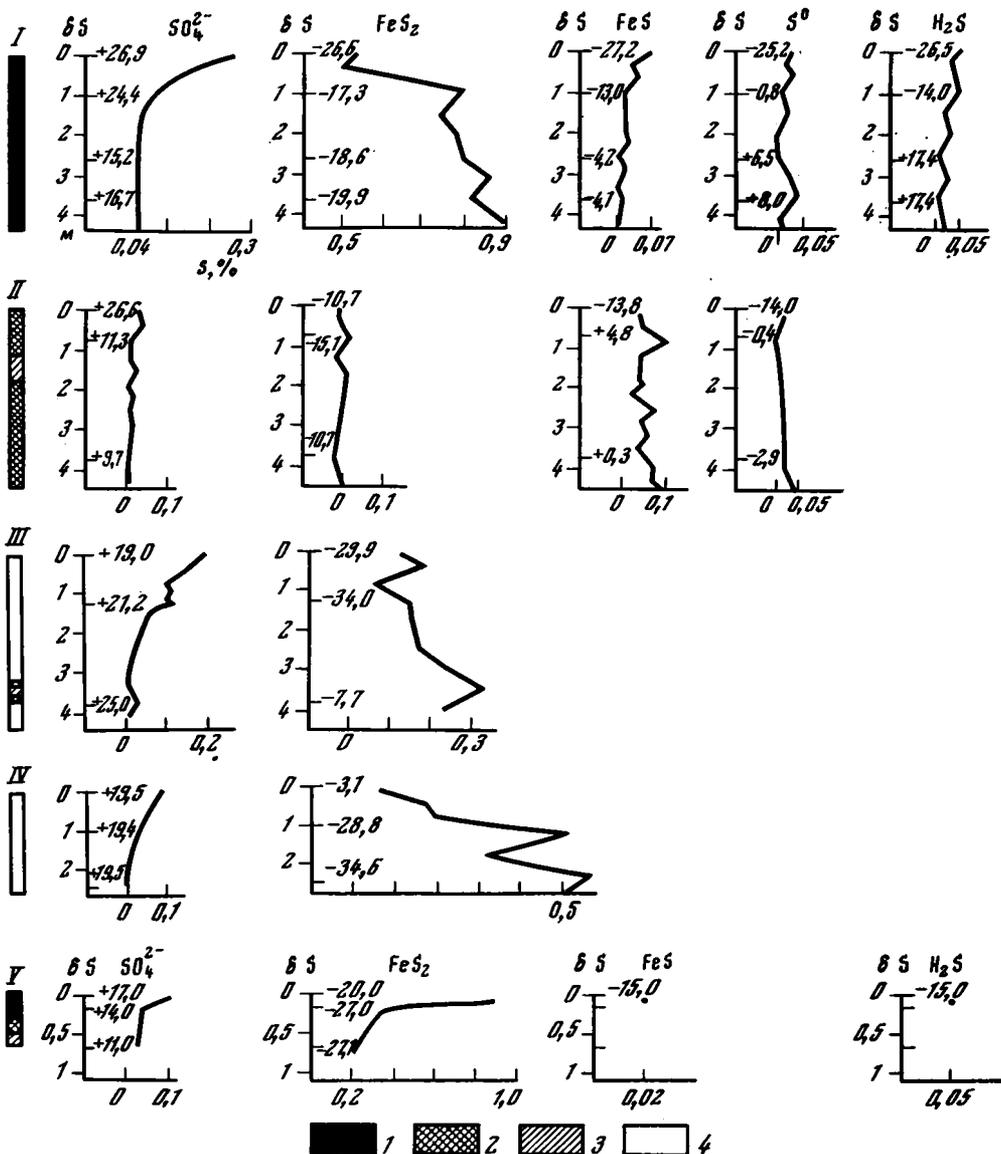


Рис. 3. Окислительно-восстановительные условия, распределение различных форм серы и ее изотопного состава в разрезе современных океанических и прибрежных осадков Калифорнийского побережья

Участки опробования: I - Санта-Барбара, II - Санта-Моника, III - Санта-Катарина, IV - Сан-Диего, V - Нью-Порт; значения Eh по колонке ила, мВ: 1 - < -100, 2 - -100-0, 3 - 0 - +100, 4 - > +100. Цифры на графиках соответствуют величинам δS для конкретного соединения серы на соответствующей глубине, по данным Каплана и соавторов [Kaplan et al., 1963]

ее изотопный состав в осадках заболоченного участка приливо-отливной зоны Нью-Порт. Здесь ниже слоя восстановленного ила лежат проницаемые окисленные пески. Постоянный приток кислорода в них происходит вместе со свежей океанической водой, поступающей в песок во время приливов.

Обращает на себя внимание ряд важных особенностей. Наиболее ярко они проявлены в осадках впадины Санта-Барбара. В самом верхнем слое осадков все восстановленные формы серы имеют сходный изотопный состав. В среднем

он на 26‰ легче состава серы метеоритов и на 45‰ легче состава серы сульфата придонной воды. В более глубоких горизонтах обнаруживается резкое различие в составе восстановленных соединений серы. Если пиритная сера с глубиной становится лишь незначительно тяжелее (до -18), то сера троилита утяжеляется почти на 20‰ (до -4), а сероводородная сера приближается по изотопному составу к составу серы океанического сульфата. Элементарная сера по изотопному составу занимает промежуточное положение между серой троилита и сероводорода.

Для всех пяти колонок характерно быстрое уменьшение с глубиной содержания в поровой воде сульфат-иона. Это вполне естественно, так как сульфат быстро расходуется на восстановление, а обмен поровой и придонной воды затруднен. Естественно также, что уменьшение количества сульфатов наиболее отчетливо выражено в тонкозернистых осадках, богатых органическим веществом. В наиболее окисленных песчанистых осадках впадины Сан-Диего оно выражено менее резко. Недоумение могут вызвать два других факта. Как это ни странно, ни в одном случае сульфат в колонке ила не исчезает полностью. Кроме того, как было рассмотрено выше, при восстановлении сульфата в условиях его ограниченного запаса остаточный сульфат неизбежно должен утяжеляться. В действительности только в колонке из впадины Санта-Катарина отмечается очень незначительное утяжеление сульфатной серы, явно не согласующееся с расчетами. Во впадине Сан-Диего изотопный состав сульфатов в поровом растворе остается постоянным по всей глубине колонки. Это легко объяснимо хорошей проницаемостью осадков Сан-Диего, благодаря чему осуществляется обмен порового раствора с океанической водой. В трех других колонках изотопный состав сульфатной серы с глубиной облегчается. Для прибрежных илов Нью-Порта это легко объясняется. Грубозернистые пески, лежащие под тонким слоем восстановленного ила, в момент прилива промываются свежей кислородсодержащей океанической водой. В результате происходит частичное окисление легкой сульфидной серы, и образующийся легкий сульфат, смешиваясь с тяжелым сульфатом океанической воды, дает суммарный сульфат с промежуточным, т.е. облегченным относительно морского, изотопным составом серы. Что касается двух других случаев - наиболее восстановленных иловых осадков из впадины Санта-Барбара и Санта-Моника, то и здесь нет других способов объяснить относительное облегчение сульфатов, кроме окисления легкой сульфидной серы в колонке илов. Поскольку трудно представить возможность окисления сульфидов в резко восстановительных условиях осадкообразования, остается предположить, что частичное окисление сульфидов могло произойти в ходе химической обработки проб.

Рассмотрим теперь особенности распределения и изотопного состава пиритной серы. Первое обстоятельство, на которое здесь следует обратить внимание, заключается в том, что наибольшее количество пиритной серы отмечается в колонках илов, противоположных по своим окислительно-восстановительным условиям. В резко восстановленных осадках Санта-Барбара содержание пиритной серы около 0,8%, а в окисленных осадках Сан-Диего - около 0,4%. В колонках илов Санта-Катарина и Санта-Моника, которые занимают промежуточное положение по своим окислительно-восстановительным условиям, содержание пиритной серы существенно ниже и составляет соответственно 0,2 и 0,05%. Не менее интересные неожиданности обнаруживаются и в изотопном составе пиритной серы. В среднем изотопный состав пиритной серы приближается к -20. Это на 40% легче состава серы исходного океанического сульфата.

Другой особенностью изотопного состава пиритной серы является непостоянство его как в пределах одной колонки ила, так и при сопоставлении колонок. Здесь намечается характерное и, как представляется, принципиально важное различие в составе пиритной серы в восстановительных илах Санта-Барбара и окисленных илах Сан-Диего. Изотопный состав пиритной серы по колонке восстановленного ила Санта-Барбара в интервале 0-1 м утяжеляется (с -26,6 до -17,3), а затем остается почти постоянным, обнаруживая тен-

денцию к некоторому облегчению с глубиной (-17,3; -18,6; -19,9). В окисленных осадках Сан-Диего это облегчение пиритной серы с глубиной выражено гораздо ярче (+3,1; -28,8; -34,6), причем здесь обнаруживаются наиболее легкие ее образцы. Вообще наибольшее обогащение пиритной серы легким изотопом отмечается в окисленных осадках верхней части разреза Санта-Катарина, всего разреза окисленных осадков Сан-Диего, кроме самой верхней части, и, наконец, нижней окисленной части разреза Нью-Порт. Не следует ли отсюда, что окислительная обстановка, а вернее, чередование восстановительных и окислительных условий приводит к более значительному обогащению возникающих сульфидов легким изотопом серы?

Изотопный состав других восстановленных форм серы удобнее всего рассмотреть на примере осадков Санта-Барбара. Здесь имеется весь набор восстановленных соединений серы: свободный сероводород, элементарная сера, сульфидная сера, растворимая в HCl, состав которой условно обозначается в виде FeS, и, наконец, пирит.

Естественно предположить, что первым устойчивым продуктом сульфат-редукции оказывается сероводород. В ходе последующих реакций часть его может окислиться до элементарной серы, причем, как установлено, окисление сероводорода не сопровождается существенным изотопным эффектом. Другая часть сероводорода может связаться в форме троилита (гидротроилита), что также не сопровождается существенным сдвигом в изотопных отношениях серы. Следующим этапом фиксации серы является образование пирита. В результате образование различных форм восстановленной серы оказывается одновременным. Наиболее ранним продуктом, непосредственно отражающим продолжающийся процесс сульфатредукции, оказывается сероводород, наиболее поздним конечным продуктом - пирит. Соответственно троилит и элементарная сера занимают промежуточное положение.

Вниз по колонке ила изотопный состав серы сероводорода резко утяжеляется и приближается к составу серы исходного океанического сульфата. Это легко объясняется тем, что количество сульфата в нижних частях колонки ила ничтожно, и практически весь доступный сульфат подвергается восстановлению. В результате сероводородная сера имеет тот же изотопный состав, что и сера исходного сульфата.

Изотопный состав элементарной серы также утяжеляется вниз по разрезу, но в гораздо меньшей степени, чем состав серы сероводорода. Поэтому сероводород и элементарная сера, извлеченные из одного и того же объема керна, имеют существенно различный изотопный состав. Разница между ними достигает 10‰. Это означает, что элементарная сера в осадке образовалась не из того или не только из того сероводорода, который насыщает осадок в настоящее время, т.е. образовалась несколько раньше сероводорода. По крайней мере часть ее возникла в приповерхностных зонах осадка, когда количество сульфатов в осадке было еще значительным, и сера образующегося сероводорода отличалась более легким изотопным составом, чем сера современного сероводорода. Вместе с тем довольно тяжелый изотопный состав элементарной серы свидетельствует о том, что образование части находимой в осадке серы и, следовательно, окисление сероводорода происходило в погруженной восстановительной зоне осадка.

В еще меньшей степени сероводород, заключенный в нижних зонах илов Санта-Барбара, участвует в образовании троилита. Сера последнего также утяжеляется с глубиной, оставаясь все же значительно легче элементарной и, конечно, сероводородной серы. По-видимому, основная часть троилита наследуется осадком с ранних стадий его накопления. Образование троилита в более глубоких зонах осадка не имеет существенного значения. С наибольшей отчетливостью унаследованный характер восстановленной серы в осадке выражен в изотопном составе пиритной серы. Действительно, состав пиритной серы остается практически постоянным в интервале от 1 до 4 м и в среднем на 33‰ более легким, чем изотопный состав сероводородной серы. Это ясно указывает, что практически вся пиритная сера погруженных зон осадка

образовалась в самые ранние периоды диагенеза в приповерхностной зоне ила. Такой же вывод следует и из количественных сопоставлений. Пиритная сера является преобладающей формой серы в осадке, причем ее количество в осадке во много раз превышает возможное количество сульфатной серы в поровом растворе. Это означает, что для образования пиритной серы требовалось постоянное возобновление запаса исходных сульфатов, что возможно лишь в придонной части осадка, где запас сульфата пополняется за счет сульфатов морской воды.

Из результатов исследований Каплана с соавторами следует, что на стадии раннего диагенеза океанических илов в них происходит накопление серы, преимущественно в виде пирита, с очень легким изотопным составом. Основная масса легкой пиритной серы в тонких илистых осадках возникает на первых стадиях диагенеза в придонной части ила. Интересно, что самые легкие пириты отмечаются в наиболее окисленных осадках.

Сера черноморских илов. Рассмотрим теперь кратко результаты работы А.П. Виноградова, В.А. Гриненко и В.И. Устинова [1962] по изотопному составу серы черноморских илов. Как известно, отличительной чертой черноморских осадков является накопление их в условиях сероводородного заражения. Начиная с глубины около 100 м в толще воды постоянно присутствует сероводород, количество которого с глубиной возрастает и на глубине 2000 м достигает почти 8 мг/л. Изотопный состав сульфатной серы черноморской воды, по данным А.П. Виноградова и его соавторов, довольно постоянен и в среднем равен +19,3. Изотопный состав серы сероводорода, растворенного в толще морской воды, колеблется в пределах от -24 до -36, т.е. облегчен на 40-50‰ по отношению к составу серы исходного сульфата. Почти такой же легкий изотопный состав имеют восстановленные формы серы в верхней части илов сероводородной зоны Черного моря. Общий разброс в изотопных отношениях серы достигает здесь 20‰. Сера сероводорода несколько меньше обогащена легким изотопом по сравнению с другими восстановленными формами серы. Авторы объясняют это тем, что зафиксированные сейчас в осадке пирит, гидротроилит и свободная сера возникли на самых ранних стадиях диагенеза в приповерхностной пленке осадка, в то время как сероводород продолжал генерироваться в толще осадка в условиях ограниченного запаса сульфатов, что и привело к его некоторому утяжелению.

Восстановленные соединения серы в верхнем слое осадков до глубины 5 см имеют довольно однородный изотопный состав (около -20). В более глубоком слое осадков (10-20 см) изотопный состав восстановленной серы чрезвычайно неоднороден, колебания его превышают 30‰. Из сопоставления приведенных данных видно, что нет принципиального различия в изотопном составе восстановленных форм серы в кислородной и в сероводородной зонах осадочного накопления.

На рис. 4 показано количественное распределение различных форм серы и ее изотопного состава по одной из колонок ила в сероводородной области Черного моря. Содержание сульфата в иловом растворе уменьшается с глубиной, но не опускается до нуля. Изотопный состав сульфатной серы сначала утяжеляется относительно состава серы исходного морского сульфата (+19,3), доходя на глубине около 40 см до значения +31,4. Глубже сульфатная сера постепенно обогащается легким изотопом, и на глубине около 7 м ее изотопный состав становится равным +5,0.

Обращает на себя внимание резкая смена изотопного состава сульфидной серы на границе древнечерноморских и новоэвксинских осадков. В последних в зоне максимального развития сульфидов сульфидная сера характеризуется необычно тяжелым изотопным составом (+10). Кроме того, здесь выделяется резкий пик концентрации троилитной серы при снижении почти до нуля концентрации пирита. Казалось бы, по мере старения осадка соотношения форм сульфидной серы должны становиться обратными. Эти противоречия легко снимаются, если предположить, что сульфиды в новоэвксинских осадках сформировались не в момент их накопления, а позже, после захоронения осадков

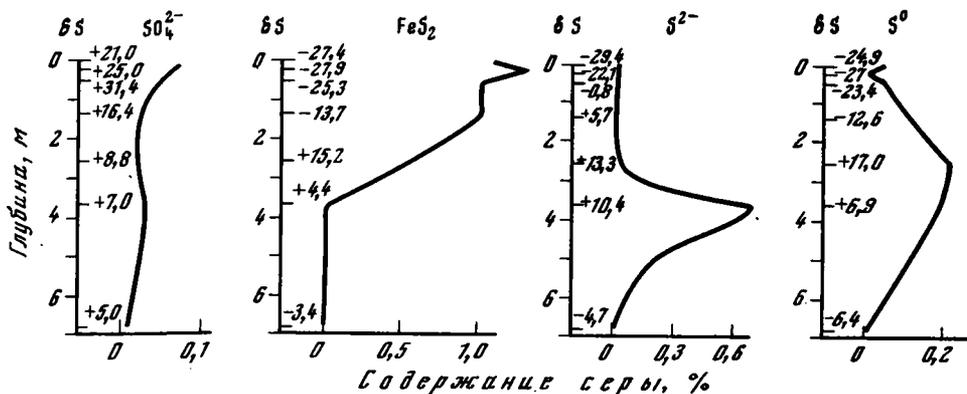


Рис. 4. Изотопный состав различных форм серы в колонке из сероводородной зоны Черного моря, по данным А.П. Виноградова и соавторов [1962]

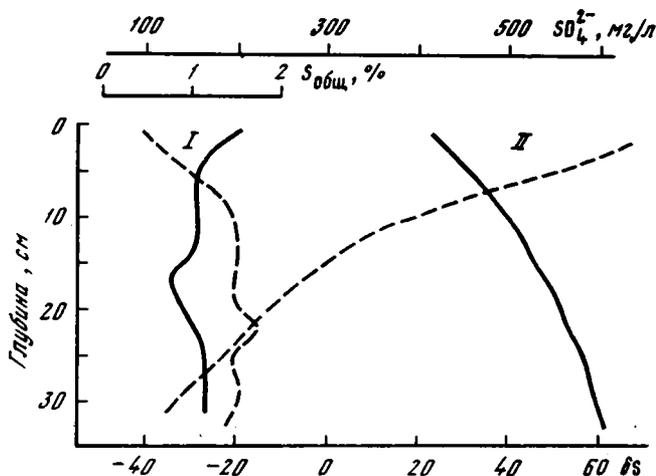


Рис. 5. Содержание серы и ее изотопный состав в осадках Кильского залива, по данным Хартмана и Нильсена [Hartmann, Nielsen, 1969]. Концентрация в поровой воде - пунктир, изотопный состав - сплошная линия

под слоем древнечерноморских илов. Песчанистые хорошо проницаемые новоэвксинские отложения были благоприятными для продвижения по ним сульфатсодержащих вод. Вблизи контакта новоэвксинских отложений с богатыми органическим веществом древнечерноморскими осадками происходила редукция сульфатов с образованием трюилита в необычно высоких концентрациях и с необычно тяжелым изотопным составом серы. Не исключено, что этот трюилит по времени образования моложе пирита перекрывающих осадков.

Изотопный состав серы в осадках Кильского залива. Эта детальная чрезвычайно трудоемкая работа была выполнена Хартманом и Нильсеном [Hartmann, Nielsen, 1969]. Пробы отобраны в западной части Кильского залива Балтийского моря на расстоянии 2-5 км от береговой линии и представлены глинистыми, песчано-глинистыми и песчаными осадками. Содержание $S_{\text{орг}}$ в осадках колеблется от 1 до 7%. Особенно им богаты (4-7%) керны скв. 2009 и 2010. В керне скв. 2091 и 2092 его содержание 1-2 и 3-4% соответственно.

На рис. 5 четко видно, как по мере уменьшения количества сульфатов в поровом растворе с глубиной утяжеляется изотопный состав сульфатной серы (II) вплоть до +60. Некоторое утяжеление с глубиной обнаруживает и сера сероводорода. Так, в керне скв. 2092 изотопный состав сероводородной серы

Таблица 3

Средний изотопный состав серы в илах Кильского залива (расчет выполнен по данным Хартмана и Нильсена [Hartman, Nielsen, 1969])

Поровый раствор				Сера осадка		δS общей серы (осадок + поровый раствор)
SO_4^{2-}		S^{2-}		Содержание, %	δS	
концентрация, мг/л	δS	концентрация, мг/л	δS			
253	+47,6	47,0	-13,1	1,50	-25,3	-22,4
237	+51,0	52,6	-9,2	1,51	-19,6	-16,8
119	+60,7	79,6	+2,0	1,41	-17,6	-16,0
289	+44,9	35,6	-7,2	1,40	-21,9	-19,0

изменяется в интервале глубин 0-31 см от -25 до +2,0, а керне 2094 в интервале 12-41 см от -19 до -7. Вместе с тем концентрация общей серы (δ), подавляющая масса которой приходится на сульфидную серу, и ее изотопный состав не обнаруживают закономерных изменений с глубиной. Это очень важный вывод, который хорошо согласуется с литолого-геохимическими представлениями об образовании основной массы сульфидов в осадках на первых стадиях осадконакопления при свободном обмене иловой и придонной воды. По-видимому, то количество сульфидов, которое возникает после изоляции осадка от придонных вод, слишком невелико и практически не отражается на общем изотопном составе сульфидной серы. В осадках Кильского залива δS - от -18 до -36.

Сказанное не исключает, конечно, принципиальной возможности образования раннедиагенетических сульфидов с положительными значениями δS . В одном из фьордов Британской Колумбии (Канада) поровые воды осадков содержат сероводород с δS от +4 до +16 [Nissenbaum et al., 1972]. Концентрация сероводорода достигает 170 мг/л. Очевидно, что в осадках фьорда могут возникать сульфиды, обогащенные тяжелым изотопом серы. Однако даже столь высокие концентрации сероводорода в поровых растворах соответствуют в пересчете на массу ила содержанию сульфидной серы, составляющей сотые или тысячные доли процента.

Наибольшее утяжеление сульфидной серы поровых вод было обнаружено в керне скв. 2092 на глубине около 30 см от поверхности. При значении δS сульфатной серы +60,7 сульфидная сера в поровом растворе имела $\delta S = +2,0$. Общее количество ее составляло 79,6 мг/л. При водонасыщенности осадка в 72% это отвечает содержанию сульфидной серы в пересчете на 1 кг породы около 0,02%, что составляет только 0,01% общего содержания серы в осадке. Естественно, что такая добавка практически не изменит общий изотопный состав серы в осадке.

В табл. 3 приведены результаты расчета общего изотопного состава серы осадка, включая сульфатную и сульфидную серу поровых вод. Расчет выполнен для четырех проб, в которых обнаружено наибольшее обогащение серы поровых вод тяжелым изотопом. Очевидно, что если даже вся сера порового раствора в конце концов перейдет в твердый осадок, средний изотопный состав серы в осадке изменится незначительно.

Можно попытаться подсчитать, какое количество сульфидной серы со средним изотопным составом около +20 образуется при полном восстановлении сульфата поровых вод. Примем, что содержание сульфата в поровом растворе

точно равно его содержанию в морской воде (2,7 г/л), влагонасыщенность осадка составляет 70% по весу, удельный вес твердой части ила 2,5 г/см³. Это будет означать, что в 1 дм³ осадка содержится 0,7 л раствора (с содержанием в нем 1,9 г сульфат-иона, или около 0,5 г серы) и 0,45 кг минеральных частиц. В случае полного восстановления сульфата порового раствора и полной фиксации сульфидной серы осадком, концентрация ее в пересчете на твердую породу составит всего 0,1%, что ниже среднего содержания сульфидной серы в осадочных породах. Поэтому образование ощутимых количеств диагенетических сульфидов с тяжелым изотопным составом серы следует, видимо, рассматривать как исключение или результат необычных условий сульфатного питания.

Океанические осадки

Работы по Международному проекту глубоководного бурения (DSDP) дали уникальную возможность изучать глубоко погруженные осадки океанического дна. Если современные илы демонстрируют нам в чистом виде развитие процессов раннего диагенеза, то глубоко погруженные осадки океанического дна являются предствительными свидетелями процессов позднего диагенеза.

В табл. 4 сведены данные по изотопному составу серы в некоторых разрезах океанических осадков. Бурение во время 37-го рейса исследовательского судна "Гломар Челленджер" проводилось в центральной части Атлантического океана, примерно в 30 км западнее оси Срединно-Атлантического хребта. Глубина океанического дна в районе бурения около 1800 м, мощность рыхлых осадков до 450 м. Осадки представлены светлыми фораминиферовыми илами. Самые древние из них относятся к среднему миоцену. Ниже залегают базальты, переслаивающиеся с осадками.

Материал по трем скважинам показывает, что изотопный состав сульфидной серы осадков характеризуется значениями δS от -22 до -50, причем без каких-либо изменений этот состав прослеживается в сульфидах по всему изученному разрезу (до 449 м). Изотопный состав сульфатной серы изменяется от -41 до 22. Верхние значения характеризуют сульфат нормальной океанической воды. Они показывают, что либо сульфат океанической воды сохраняется в поровых растворах с момента осадконакопления, либо осадки до сих пор снабжаются свежей океанической водой в результате ее глубинной циркуляции. Сейчас механизм глубинной конвекции широко привлекается для объяснения величин тепловых потоков в пределах океанических хребтов [Palmasson, 1967; Lister, 1972; Anderson, 1972]. Геохимические признаки взаимодействия магматических пород с океанической водой обнаружены по керновому материалу многих скважин глубоководного бурения.

Наконец, объяснение значений δS сульфатной серы в осадках около +20 может быть и самым простым - загрязнение пород морской водой в ходе бурения.

Нижнее значение δS сульфатной серы осадков отвечает сульфату окисления. Соответственно промежуточные значения δS характеризуют смешение в различных пропорциях сульфата окисления и океанического сульфата.

Скв. 368 41-го рейса пробурена у западного побережья Африки, примерно в 200 км к северо-востоку от островов Зеленого Мыса, на глубине около 3400 м. В интервале глубин 270-700 м скважина вскрыла довольно однородную толщу светлых синеватых, зеленоватых и красных глин. Их предположительный возраст - средний эоцен-поздний мел.

Глины почти полностью лишены органического вещества, местами содержат довольно частую вкрапленность мелких кристаллов пирита и редкие микроскопические выделения ромбоэдров доломита. Общее небольшое количество доступного для исследований материала и низкие концентрации серы в нем заставили объединять образцы из разных секций керна и даже из разных кернов. Как видно из данных табл. 4, изотопный состав пиритной серы типичен для диагенетических сульфидов. Несмотря на относительную древность и глубину зале-

Таблица 4

Изотопный состав серы в океанических осадках скважин глубоководного бурения

Глубина, м	S ²⁻	SO ₄ ²⁻	Глубина, м	S ²⁻	SO ₄ ²⁻
Рейс 37* скв. 333А, 333В, 335			Рейс 41** скв. 368		
246	-47,7	+14,2	375-436	-23,3	
251	-50,4	-5,6	437-474	-15,6	+13,0
264	-22,1	+17,6	512-522	-20,2	-6,6
289		+3,3	531-588	-23,4	-13,8
143	-53,7	+0,8	595-597	-22,2	+3,1
143	-41,6	+12,5	598-626	-24,9	-1,8
145		+16,7	630-645	-27,9	-27,2
287		+20,2	645-646	-19,5	
89	-36,9	+9,2			
132		+16,8			
221	-43,5	+12,8			
319	-50,4	-41,1			
320	-40,5	+18,0			
448	-41,2	+22,9			
449		+21,0			

*По данным Краузе [Krouse et al., 1977].

** Керновый материал предоставлен В.А.Крашенинниковым и В.В.Еремеевым.

гания осадков, не видно никаких признаков его изменения на стадии позднего диагенеза. Вместе с тем можно отметить достаточно четкую систематическую разницу в составе сульфидной серы по скважинам 37-го и 41-го рейсов. Обогащение сульфидов легким изотопом серы в первом случае почти вдвое больше, чем во втором.

Изотопный состав сульфатной серы говорит о значительно большей доле сульфата окисления в осадке скв. 368 рейса 41 по сравнению с осадками в скважинах рейса 37.

Следует отметить, что образование больших количеств сульфата окисления в глубоководных осадках само по себе довольно загадочно. Ведь растворимость кислорода в океанической воде в среднем около 10 мг/л, т.е. при полном расходовании растворенного кислорода на окисление пирита сульфата образуется немного меньше 10 мг/л. Эта ничтожная добавка сульфата к его количеству в морской воде не может вызвать ни осаждения гипса, ни существенного смещения его изотопного состава. Трудно представить себе существование механизма концентрирования сульфата окисления в поровых водах донных океанических осадков. А ведь выделения видимых количеств гипса в них довольно обычны, и именно там, где осадки содержат пирит. Не исключено, что образование гипса с легким изотопным составом серы связано просто с окислением сульфидов уже после извлечения кернового материала.

В табл. 5 сведены известные данные по изотопному составу пиритной серы океанических базальтов. Пирит в базальтах проявляется в виде небольших прожилков, отдельных скоплений и мелкой вкрапленности и является, по-видимому, эпигенетическим [Field et al., 1976; Naldrett et al., 1977]. Судя по данным изотопного состава серы, эпигенетический пирит в базальтах океанического дна образовался так же, как и в рыхлых перекрывающих осадках, т.е. за счет редукции океанического сульфата в условиях открытой системы.

Таблица 5

Изотопный состав пиритной серы в базальтах океанического дна

Рейс, скважина, керн, секция, интервал, см	δS	Литературный источник
16-157-49-2, 90-93	-24,4	[Field et al., 1976]
16-158-36-1, 147	-15,5	
34-319A-3-1, 73-78	-14,1	
34-319A-3-1, 98-100	+23,0	
34-321-14-1, 39-42	+2,0	
34-321-14-3, 92-100	-1,1	
34-321-14-2, 104-114	-30,4	[Seifried et al., 1976]
34-321-14-3, 100-103	-27,5	
37-333A-10-2, 5-6	-19,9	[Krouse et al., 1977]
37-333A-10-2, 50-53	-33,4	
37-333A-10-3, 35-37	-30,2	
37-333A-10-3, 80-83	-13,7	
37-332B-44-6, 38-39	-14,4	
37-332B-44-6, 51-57	-9,5	
37-332B-46-1, 54-56	-8,4	
37-332B-46-1, 97-98	-7,0	
37-332B-46-2, 29-30	-5,0	

Как и в случае осадочных пород, иногда сульфат-редукция в базальтах идет в условиях ограниченного запаса сульфатов, и образуется пирит с положительными или близкими к нулевому значениями δS . В последнем случае (при $\delta S = 0$), естественно, нельзя утверждать определенно, что сера в базальтах образовалась за счет восстановления океанического сульфата.

Озерные отложения

Бактериальная сульфат-редукция и как следствие ее – изотопное фракционирование серы – столь же активно происходит и в донных отложениях многих озер. Конечно, в общем круговороте серы в земной коре континентальные озерные отложения едва ли играют сколько-нибудь существенную роль. Тем не менее данные по озерным отложениям могут дополнить представления о характере изотопного фракционирования серы в процессе накопления и раннего диagenеза осадков.

Диви и Накаи [Deevey, Nakai, 1962] изучили количественный и изотопный баланс серы в водах Линсли Понд (штат Коннектикут, США). Озеро проточное, причем годовой принос сульфатной серы в озеро значительно превышает вынос. Предполагается, что часть озерного сульфата подвергается бактериальной сульфат-редукции с образованием сероводорода. Этот вывод находится в соответствии с изотопными данными. Вода, поступающая в озеро, содержит сульфат с изотопным составом серы около +5,1, в то время как сульфатная сера в воде, вытекающей из озера, несколько утяжелена (+7). Особенно заметно сульфатная сера утяжелена в глубоких горизонтах озерной воды. Изотопный состав ее зависит от времени года и колеблется от +7 до +13. Вместе с тем концентрация сульфата в глубоких водах почти вдвое ниже, чем в поверхностной воде озера (2-3 мг/л сульфатной серы в глубине озера против 5 мг/л у поверхности). Уменьшение количества сульфатной серы и утяжеление ее изотопного состава свидетельствуют о восстановительных процессах. Диви и Накаи предполагают, что часть возникающего сероводорода удаляется с по-

верхности озера в атмосферу, другая его часть фиксируется в озерных илах. Измеренный изотопный состав сульфидной серы там оказался равным +1,6 на глубине 0–15 см и –1,0 на глубине 20 см. Относительно небольшое различие в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы может быть объяснено низкими концентрациями сульфат-иона в озерной воде. Менее подробно Диви и Накаи исследовали изотопный состав серы в воде четырех других озер, сходных по условиям с оз. Линсли Понд. Во всех случаях изотопный состав сульфатной серы из близповерхностных вод озер был близок к +7. Придонные воды имели несколько более тяжелую серу – около +10.

Диви с соавторами [Deevey et al., 1963] изучили распределение изотопов серы в оз. Грин Лейк (штат Нью-Йорк, США). Озеро занимает глубокую котловину, прорезанную древними ледниковыми потоками в толще гипсово-карбонатных пород, что обусловило высокую минерализацию озерной воды. Содержание сульфатной серы в ней доходит до 450 мг/л. Изотопный состав сульфатной серы в поверхностной воде озера достигает +24, что объясняется растворением гипсов и ангидритов из окружающих пород. Начиная с глубины около 20 м, в воде появляется сероводород, содержание которого растет с глубиной. Вода на глубине 20 м имеет розовую окраску за счет пурпурных серных бактерий. Данные по содержанию и изотопному составу серы в водах озера приведены в табл. 6.

Интенсивная сульфат-редукция приводит к тому, что с глубиной содержание сульфатной серы в воде озера несколько уменьшается, а ее изотопный состав утяжеляется. Изотопный состав сульфидной серы более чем на 50‰ легче состава серы исходных сульфатов.

Аналогичные результаты приведены для оз. Серлз, Южная Калифорния [Holser, Kaplan, 1966]. В результате осаждения солей в этом бессточном озере с плейстоцена до нашего времени накопилась мощная толща хлоридных и сульфатных отложений, перемежающихся с пластами илистых осадков, обогащенных органическим веществом. Изотопный состав серы сульфатов по разрезу соленосной пачки колеблется от +12 до +16. В то же время в насыщенном сероводородном рассоле состав сульфатной серы оказался значительно утяжеленным (до +24,5), тогда как состав серы сероводорода имел значение $\delta S = -24,7$. Элементарная сера, высаженная из этой пробы рассола, оказалась еще более легкой (-36,4).

Исключительно интенсивны процессы сульфат-редукции в Кара-Бозгаз-Голе. Несмотря на пересыщенность карабогазской воды солями, некоторые виды простейших организмов хорошо приспособились к условиям существования в ней. В береговой полосе и на обширных заболоченных площадях вдоль побережья растет и отмирает огромное количество известковистых водорослей. Относительно приподнятые участки среди заболоченных низин покрыты причудливыми бугристыми образованиями, представляющими собой водорослевые карбонатные отложения. Под коркой карбонатов гниющие водоросли испускают резкий запах сероводорода. Сероводородом насыщены и илы заболоченных низин [Дэенс-Литовский, 1967, с. 49]. Розовый цвет озерной рапы вызван присутствием многочисленных сероокисляющих пурпурных бактерий. Изотопный состав серы в рапе оказался равным +14,4. Сульфидная сера, выделенная из образца ила под действием соляной кислоты, имела изотопный состав –21,1, а сера из многочисленных мелких кристалликов гипса в толще ила – +11,0.

Небольшой объем изотопных исследований проведен на оз. Тамбукан. Образцы собраны Г.В. Генераловой. Озеро расположено в районе г. Пятигорска и представляет собой мелководную бессточную котловину. Питание его осуществляется за счет атмосферных осадков, а временами – за счет искусственного обводнения пресной речной водой. Подземные воды в питании озера значительного участия не принимают [Августинский, 1954]. Испарительная концентрация привела к формированию своеобразного химического состава воды. При общей минерализации, колеблющейся в течение года от 50 и почти до 200 г/л, химический состав воды остается практически постоянным: сульфатно-хлоридным, натриево-магниевым [Шинкаренко, 1954а,б].

Таблица 6

Количество серы и ее изотопный состав в водах оз. Грин Лейк, по данным Диви и соавторов [Deevey et al., 1963]

Глубина, м	Содержание серы, мг/л		δS	
	SO_4^{2-}	S^{2-}	SO_4^{2-}	S^{2-}
0	446	0,0	+23,7	
18	449	0,0	+24,4	
20	455	6,7	+25,3	
25	446	18,4	+27,5	-28,8
35	444	25,4	+28,2	-26,8
45	417	34,3	+31,3	-26,3
52	422	39,4	+30,0	-25,0

Сложные биохимические процессы привели к формированию на дне озера слоя вязкой грязи, широко используемой в лечебных целях. Черная грязь насыщена сероводородом и содержит большие количества (0,2–0,7%) тонкодисперсного сульфида железа [Шинкаренко, 19546]. Таким образом, оз. Тамбукан представляет собой превосходный пример интенсивного развития биогенной сульфат-редукции в условиях типичного замкнутого континентального бассейна. Озерная котловина располагается на площади развития майкопских глинистых отложений. Майкопские глины в районе озера сильно загипсованы, лимонитизированы. Часто на плоскостях отдельности и по секущим трещинам образуется ярозит, что служит четким признаком гипергенного происхождения указанных минералов, вероятнее всего, за счет окисления осадочных сульфидов, местами весьма обильных в разрезе майкопских отложений. Этот вывод следует и из результатов изотопных определений серы оз. Тамбукан:

Водная вытяжка (SO_4^{2-}) из майкопской глины	-24,4
Ярозит	-20,6
Гипс	-23,1
Водная вытяжка (SO_4^{2-}) из майкопской глины в пределах озерной котловины	-23,1
Гипс из озерной грязи	-28,4
Сульфат озерной воды	-5,9
Сульфид железа из озерной грязи	-42,4

Изотопный состав серы в водной вытяжке из образца майкопской глины, в ярозите и гипсе из майкопских глин в районе озера имел близкие значения. Такой же изотопный состав серы был обнаружен в водной вытяжке из глин, взятых со дна озера из-под современных грязевых отложений. Высокая сульфатность майкопских отложений позволяет считать, что именно они являются поставщиком сульфатной серы озера, а исходный изотопный состав этой серы, видимо, близок к -20. Вместе с тем сульфат озерной рапы содержит значительно более тяжелую серу (-5,9). Подобное утяжеление легко объясняется энергичным восстановлением сульфата озерной воды.

По всей вероятности, где-то должен был накопиться избыток легкого изотопа по отношению к изотопному составу серы исходного сульфата. Этот избыток обнаруживается в составе сульфидной серы грязевых отложений. Изотопный состав сульфидной серы, выделенной из образца черной грязи разложением в соляной кислоте, равен -42,4. Различие между изотопным составом серы озерного сульфида и сульфата превышает 35‰.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный материал свидетельствует о том, что под влиянием микробной редукции сульфатов на стадии раннего диагенеза осадков происходит разделение изотопов серы. Сульфидная сера обогащается легким изотопом ^{32}S , а в сульфатном остатке накапливается тяжелый изотоп ^{34}S . Если в осадке присутствует активное органическое вещество, восстановление сульфата в иле идет с большой скоростью, и сульфат иловой воды почти нацело расходуется в самой верхней пленке ила. Соответственно основная масса сульфидной серы возникает на самых первых стадиях диагенеза осадков. Только в грубозернистых осадках, где поровый раствор относительно легко обменивается с наддонной водой, сульфат-редукция и образование диагенетических сульфидов могут происходить на значительной глубине от поверхности. В зависимости от узколокальных условий изотопный состав диагенетической сульфидной серы колеблется в больших пределах, что является одним из наиболее характерных признаков диагенетических сульфидов. Зависимость величины изотопного разделения от локальных условий восстановления столь велика, что такие общие причины, как степень осолоненности бассейна, условия застойности его режима и даже характер осадков не находят четкого отражения в изотопном составе серы диагенетических сульфидов. В результате сульфат-редукция в пресных водоемах с относительно легким изотопным составом серы исходных сульфатов приводит к образованию столь же легких сульфидов, как и редукция в водоемах с нормальной морской соленостью и тяжелым (морским) изотопным составом серы исходных сульфатов. Можно предполагать, только, что в пресноводных водоемах с низким содержанием сульфат-иона в воде различие между изотопным составом сульфатной и сульфидной серы будет небольшим, и сульфидная сера окажется близкой по своему изотопному составу к сере метеоритов.

Однако к такому же результату иногда приводит и восстановление сульфатов в нормальных морских илах. Точно так же по изотопному составу сульфидной серы нельзя различить, образовались ли рассматриваемые сульфиды в условиях застойного режима сероводородного заражения или в нормально вентилируемых осадках.

Другой особенностью диагенетических сульфидов является преимущественное и часто значительное обогащение их серы легким изотопом по сравнению с серой метеоритного троилита. Обычно сера диагенетических сульфидов в современных осадках обогащается легким изотопом на 10–30%. В результате различие в изотопном составе серы исходного сульфата и конечного сульфида составляет обычно 30–40, а временами достигает 60%. В опытах по бактериальному восстановлению сульфатов изотопное разделение редко превышает 20%.

Таким образом, устанавливается определенное несоответствие между экспериментальными и природными наблюдениями. Причины этого несоответствия в настоящее время не определены. Можно высказать только некоторые предположения.

В современных илах наряду с процессами восстановления сульфатов идет обратный процесс окисления сульфидной серы. По-видимому, процессы бактериального окисления-восстановления вообще часто сопутствуют друг другу, и на расстояниях в миллиметры или доли миллиметра могут существовать сульфатредуцирующие и сероокисляющие бактерии, на что указывал, в частности, Батлин [Butlin, 1953]. Необходимый для окисления кислород берется из наддонной воды. В иловый раствор идет постоянно "насыщение" наддонной воды вместе с растворенным в ней кислородом и сульфатом [Страхов, 1960, с. 434]. Только этим процессом можно объяснить значительно большие количества пирита в илах, чем его могло бы образоваться из захваченной илом воды. Кислород, поступающий вместе с сульфатом наддонной воды, может частично расходоваться на окисление сульфидов в илах. Благодаря такому сопряженному процессу окисления-восстановления, происходит многократное умножение единичного изотопного эффекта при восстановлении сульфатов.

Окисление легкой сульфидной серы в толще ила и в его поверхностной пленке приводит к появлению легкого сульфата, который сейчас же после появления, не успев перемешаться с сульфатом наддонной или поровой воды, становится достоянием сульфатредуцирующих бактерий. В результате возникают сульфиды, еще более обогащенные легким изотопом серы. Именно такой сопряженностью двух противоположных процессов можно объяснить тот парадоксальный факт, что самые легкие сульфиды были обнаружены в осадках окислительной обстановки [Kaplan et al., 1963]. Само появление сульфидов в окислительной зоне накопления песчаных отложений эти исследователи объясняют локальными очагами восстановления, например на захороненных органических остатках. Труднее представить себе окисление сульфидной серы в восстановительных зонах илов. Между тем его явные признаки обнаружены во всех исследованных случаях вплоть до колонки илов из сероводородной зоны Черного моря. Нельзя быть уверенным, конечно, что появление сульфатов в восстановительных илах не вызвано методическими трудностями, связанными с извлечением, хранением и анализом материала, хотя все исследователи принимали специальные меры для консервации вещества. В самих илах источником кислорода для окисления сульфидной или элементарной серы могут являться окислы железа [Kaplan et al., 1963]. Если это так, то и в илах Черного моря вполне возможны наряду с сульфат-редукцией обратные процессы окисления серы. Как показал Н.М. Страхов [1960, с. 510], при прохождении терригенных частиц через мощную зону сероводородного заражения только 20% общего количества окисного железа успевает редуцироваться, остальные 80% попадают в осадок и преобразуются в ходе диагенеза.

А.Е. Крисс с соавторами [1951] установили, что частота встречаемости аэробных и анаэробных форм гетеротрофных микроорганизмов в сероводородной зоне Черного моря практически та же, что и в других морях. В работе М.Ф. Сташук [1968] проводится подробный анализ условий, оптимальных для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. Автор приходит к выводу, что "возникновение сероводорода не контролируется термодинамическими особенностями той среды, в которую он поступает" [Сташук, 1968, с. 104]. Микроорганизмы, без которых процесс сульфат-редукции в обычных условиях земной поверхности вообще не идет, как бы приспособливают среду к условиям, необходимым для их существования. По-видимому, это следует понимать так, что на фоне окислительно-восстановительных условий среды могут возникать локальные центры сульфат-редукции с более низкими значениями E_h .

Таким образом, речь идет о той самой локальности и пестроте физико-химических обстановок, которые и являются самой яркой чертой, характеризующей процесс диагенеза осадков в целом [Страхов, 1960]. Именно такая локальность, а иногда, видимо, и микролокальность проявления сульфат-редукции приводит к сопряженности процессов восстановления сульфатов и повторного окисления сероводорода и соответственно к возрастанию фактора изотопного разделения серы [Сташук, 1968].

Таким образом, сопряженность в природной обстановке противоположных процессов восстановления сульфатной и окисления сульфидной серы может быть одной из причин систематического различия в изотопных вариациях серы в естественных и искусственных условиях.

Другой причиной различия в разделении изотопов серы в природных и лабораторных условиях может оказаться специфика восстановительного процесса, который в отдельных случаях протекает с накоплением сульфита - промежуточного продукта реакции. Тогда, как это предполагают Кемп и Тод [Kemp, Thode, 1968], общий изотопный эффект реакции складывается из двух больших изотопных эффектов, соответствующих двум ступеням реакции. По каким-то причинам подобный механизм не реализуется в подавляющем большинстве экспериментов. Модель стадийного фракционирования изотопов серы в ходе бактериальной сульфат-редукции была детально рассмотрена Рисом [Rees, 1973].

Как уже указывалось, основная масса диагенетических сульфидов возникает в поверхностном слое илистого осадка и характеризуется легким изотопным составом серы. Небольшая доля сульфата сохраняется на некоторой глубине от поверхности осадка, причем этот остаточный сульфат обогащается тяжелым изотопом ^{34}S по отношению к составу серы исходного океанического сульфата.

Продолжающийся процесс сульфат-редукции приводит к тому, что сульфидная сера, возникающая из этого тяжелого сульфатного остатка, оказывается тяжелее серы сульфидов, образовавшихся на первых стадиях диагенеза. Поэтому позднедиагенетические сульфиды можно отличать от раннедиагенетических по несколько более тяжелому изотопному составу серы. Однако доля позднедиагенетических сульфидов в общем количестве сульфидной серы слишком мала, чтобы существенно изменить унаследованный со стадии раннего диагенеза изотопный состав.

Что касается серы органического вещества современных осадков, то количество ее невелико, и в общем изотопном балансе диагенетической серы она не играет существенной роли. Изотопный состав органической серы, как правило, близок к составу элементарной серы илов. В то же время сера живых растительных и животных организмов имеет тот же изотопный состав, что и сульфатная сера водной среды, в которой они обитают, т.е. близкий к +20 [Karlan et al., 1963]. Это означает, что органическая сера илистых осадков не наследуется от органического вещества живых организмов, а возникает в процессе диагенеза осадков.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ В ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Одна из наиболее ранних работ по изучению изотопного состава серы осадочных сульфидов была выполнена А.П. Виноградовым с соавторами [1956]. Эти и другие разрозненные данные по составу сульфидной серы осадочных пород позволяют установить общие геохимические закономерности в распространении изотопов серы. Они сводятся к исключительно широкому разбросу изотопных отношений сульфидной серы в осадочных породах даже в смежных образцах и к преобладанию резко облегченных по изотопному составу серы осадочных сульфидов. Эти закономерности вполне логично вытекают из результатов исследований серы современных илов и океанических осадков, изложенных в предыдущей главе. Однако тщательное детальное изучение распространенности изотопов серы может помочь также в решении некоторых вопросов литогенеза и даже рудообразования.

В составе осадочных пород далеко не всегда удается однозначно различить осадочно-диагенетические и эпигенетические образования. Считается, что конкреционные стяжения образуются в осадке на стадии диагенеза, когда в неуплотненном еще материале возможно относительно свободное перемещение вещества. Однако в хорошо проницаемых грубозернистых или трещиноватых породах могут возникнуть эпигенетические минеральные образования, которые не всегда будет легко отличить от диагенетических. С подобными явлениями мы сталкиваемся при изучении проявлений пиритной минерализации в разрезе нижнепалеозойских отложений севера Русской платформы.

СУЛЬФИДЫ НИЖНЕПАЛЕЗОЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИБАЛТИКИ

Наиболее определенно к диагенетическим можно отнести пиритные конкреции диктионемовых сланцев. Количество конкреций в сланцах очень велико, причем наблюдается четкая приуроченность их к границам напластования. Наибольшее количество конкреций встречается на контакте песчано-алевролитовых прослоев с глинистыми сланцами. Конкреции представляют собой овальные уплотненные стяжения массивного крупнокристаллического пирита. В каждом из изученных разрезов отбиралось большое количество конкреций, которые затем усреднялись по отдельным частям разреза и анализировались на изотопный состав серы. Результаты определений приведены в табл. 7.

Как видно из таблицы, сера сульфидных конкреций резко обогащена легким изотопом. Другой характерной особенностью сульфидной серы является значительный разброс изотопных отношений даже в пределах одного разреза, несмотря на усредненный характер анализируемых проб. Безусловно, единичные пробы должны отличаться еще большей пестротой изотопного состава серы. Таким образом, изотопный состав серы конкреций находится в полном соответствии с составом серы диагенетических сульфидов современных осадков.

По изученным разрезам были собраны также усредненные пробы диктионемовых сланцев, не содержащих видимых выделений сульфидной серы (см.

Таблица 7

Изотопный состав серы в сульфидных конкрециях (I) и рассеянных сульфидах (II) из диктионемовых сланцев Прибалтики

Район опробования	Часть горизонта	I	II
Сукрумая	Верхняя	-26,6	-8,1
"	Средняя	-24,6	
"	Нижняя	-20,5	
Маарду	Верхняя	-22,5	-4,8
"	"	-21,0	
"	"	-15,2	
"	"	-14,7	
"	Средняя	-25,6	
"	"	-23,8	
"	Нижняя	-18,7	
"	"	-17,7	
Азери	Верхняя	-27,0	-11,0
"	Средняя	-24,8	
"	Нижняя	-23,9	
Саблино			-7,3
			-4,6

табл. 7). Не приходится сомневаться, что основная масса серы в них находится в сульфидной форме. Эта рассеянная сульфидная сера могла возникнуть на более поздних стадиях диагенеза, когда формирование конкреций уже закончилось. Как было показано в предыдущей главе, позднедиагенетические сульфиды, образующиеся в условиях ограниченного запаса сульфатной серы, должны характеризоваться более тяжелым изотопным составом серы по сравнению с серой раннедиагенетических сульфидов. Именно такая картина наблюдается в рассматриваемом случае. Если сера сульфидных конкреций в среднем почти на 20% обогатена легким изотопом, то тонкорассеянная сульфидная вкрапленность обогатена легким изотопом серы в среднем лишь на 7‰.

В разрезе Азери был взят образец алеврита с тонкой вкрапленностью пирита, лежащий в самой кровле диктионемовых сланцев. Изотопный состав пиритной серы оказался равным +3,6. Необычный изотопный состав серы пирита и положение его в подошве хорошо проницаемых глауконитовых песчаников позволяют предположить, что образование этого пирита связано с поздними этапами диагенеза или даже с эпигенезом осадочных пород.

Диктионемовые сланцы заключены между двумя горизонтами песчаников: глауконитовых, перекрывающих диктионемовый горизонт, и оболочных, подстилающих его. И в тех и в других песчаниках по контакту с диктионемовыми сланцами развивается интенсивная пиритизация. В кровле оболочных песчаников пиритизация настолько сильна, что иногда образуется сплошная плита массивного пирита мощностью до 10 см. Ниже пиритного слоя оболочные песчаники содержат мало видимого пирита, хотя иногда удается отмыть мелкие неправильной формы пиритные конкреции. Глауконитовые песчаники вблизи кровли диктионемовых сланцев часто пропитаны густой мелкой вкрапленностью пирита, придающей породе красивый золотистый цвет. Результаты измерений изотопного состава серы в глауконитовых и оболочных песчаниках приведены в табл. 8. Сульфидная сера из пиритного прослоя глауконитовых песчаников характеризуется довольно узким разбросом изотопных отношений и сравнительно немного облегчена по сравнению со средним изотопным составом серы Земли. Почти такой же изотопный состав серы обнаружен в усредненной пробе пиритного слоя в кровле оболочных песчаников и в самих оболочных песчаниках, не содержащих видимых выделений сульфидной серы. В то же время мелкие пи-

Таблица 8

Изотопный состав сульфидной серы в глауконитовых и оболовых песчаниках Прибалтики

Район опробования	Место отбора образца	δS
Маарду	Пиритный слой в основании глауконитовых песчаников	-0,4
"	То же	-5,9
Азери	"	-6,1
Сукрумая	Мелкие пиритные конкреции из глауконитовых песчаников	-19,2
"	То же	-24,7
Маарду	"	-10,1
Азери	"	-23,7
Маарду	Средняя проба пиритного слоя по карьере в кровле оболовых песчаников	-7,4
"	Средняя проба оболовых песчаников по карьере без видимых выделений сульфидов. Содержание серы 2,8%	-7,0
"	Мелкие пиритные конкреции из оболовых песчаников	-18,9

ритные конкреции, отмытые в одном из разрезов оболовых песчаников в карьере Маарду, имели очень легкую серу ($\delta S = -18,9$). Такую же легкую серу при общем большом разбросе изотопных отношений имели мелкие пиритные конкреции, отмытые из глауконитовых песчаников (см. табл. 8).

Намечается довольно четкое различие в изотопном составе различных проявлений серы в песчаниках. Однако количество проанализированных образцов не дает возможности сделать сколько-нибудь определенные выводы. Можно предполагать, что легкая сера пиритных конкреций в песчаниках имеет раннедиагенетическое происхождение, в то время как более тяжелая и однородная сера пиритизированных прослоев возникла на более поздних этапах диагенеза или даже при эпигенезе осадков.

Любопытные данные получены также по изотопному составу серы в кембрийских синих глинах Прибалтики. Как правило, в толщах синих глин не содержатся видимые выделения сульфидных минералов, хотя общее количество сульфидной серы в них значительно. Иногда в глинах встречаются небольшие удлиненные образования, покрытые тонкой корочкой чрезвычайно мелкозернистого пирита. Образцы синих глин отбирались в свежих обнажениях карьеров Кунда и Никольского и в одном из забоев подземных выработок ленинградского метрополитена. В карьере Кунда кембрийские глины вскрыты на глубине около 30 м. Усредненные пробы глин были взяты по двум стенкам карьера на всю его глубину. В Никольском карьере также взяты две усредненные пробы на всю глубину карьера (18 м). Из большого количества проб кембрийской глины, вскрытой подземными выработками строившегося метро в Ленинграде, только в одной пробе в самом нижнем уступе забоя станции количество серы оказалось достаточным для ее выделения в анализе. Во всех других случаях оно не превышало 0,07%. Как видно из данных табл. 9, изотопный состав серы в кембрийских глинах из Никольского карьера и ленинградского метро одинаков и слегка облегчен по сравнению со средним составом серы Земли. В карьере Кунда состав серы по обеим стенкам равен +8,5. Следует обратить внимание на то, что в образцах карьера Кунда содержание серы зна-

Таблица 9

Изотопный состав серы в синих глинах Прибалтики

Район опробования	Место отбора и характер образца	δS
Кунда	Юго-западная стенка карьера	+8,6
"	Юго-восточная стенка карьера	+8,5
Ленинград	Нижний уступ забоя станции "Гостинный двор"	-6,2
Никольское	Западная стенка карьера	-5,0
"	Восточная стенка карьера	-6,2
Кейла	Конкреции пирита	+1,3
"	То же	+2,1
"	Конкреции пирита из песчаных прослоев	+22,1
"	То же	+23,0
Саблино	Конкреции пирита	+9,5
"	То же	+6,3
"	Конкреции пирита из песчаников	+23,8
"	То же	-22,0

чительно ниже, чем в других пробах. Большая мощность и монотонность толщи кембрийских глин в этих разрезах, обилие в них органического вещества, отсутствие крупных пиритных скоплений и однородность изотопного состава серы пирита свидетельствуют о быстром и достаточно полном восстановлении сульфата в исходных илах и его затрудненном обмене с сульфатом наддонной воды. Не исключено, что именно с этим обстоятельством связана корреляция изотопного состава серы с общим ее количеством в глинах. Малое количество серы в осадке при обилии органического вещества свидетельствует о более замкнутом режиме восстановления, когда большая часть сульфата, заключенного в иловом растворе, расходуется. В результате сульфидная сера обогащается тяжелым изотопом.

Совершенно иная картина в распределении изотопов серы наблюдается в разрезах Кейла и Саблино, где в кровле синие глины чередуются с тонкими прослоями песчаников мощностью около 1 см. В разрезе Кейла в прослоях песчаников, вблизи контакта с песчаниками и в самих глинах встречаются пиритные конкреции. В Саблино в синих глинах вблизи их кровли довольно обычны крупные конкреции пирита, достигающие величины грецкого ореха. Обильно пиритизирована также нижняя пачка перекрывающих синие глины песчаников. Изотопный состав сульфидной серы в песчанистых прослоях среди глин отличается резким утяжелением (см. табл. 9), в то время как в глинах сульфидные конкреции имеют серу значительно менее утяжеленную по отношению к среднему составу серы Земли. По-видимому, образование пиритных конкреций в глинах связано с периодом диагенеза осадков. Появление конкреций именно в кровле толщи кембрийских глин, переслаивающихся с песчаниками, объясняется лучшей проницаемостью и более интенсивным обменом иловой и придонной морской воды и как следствие этого — возобновлением запаса сульфатов в иловом растворе. Изотопный состав серы пиритных конкреций в глинах (см. табл. 9) вполне согласуется с таким предположением.

Раннедиагенетическое происхождение имеют, по-видимому, мелкие пиритные конкреции, приуроченные к прослою песчаников примерно в 1,5 м выше кровли глин в Саблинском разрезе. Изотопный состав серы в средней пробе из многих конкреций оказался равным -22,0. Труднее объяснить необычайно тяжелую серу пиритных конкреций в других песчаных прослоях. Количество их в песчаниках так велико, что приходится говорить о свободной связи поровых

растворов с наддонной водой. В то же время изотопный состав сульфидной серы свидетельствует о полноте восстановления наличного сульфата, т.е. об ограниченности его запаса в растворе. Можно предполагать, что в песчаный прослой шло постоянное диффузионное насыщение сульфат-иона через слой глинистого осадка из донной воды без существенного обмена самой водой и другими компонентами раствора. Попав в песчаный прослой, сульфат-ион полностью восстанавливался здесь до сероводорода. Другой механизм возобновления запаса сульфат-иона в поровых водах песчаных прослоев может быть связан локальными перемычками перекрывающего глинистого осадка и образованием временных окон в иловой покрывке либо с циркулирующей пластовых вод по песчанистому горизонту на более поздних этапах диагенеза или при катагенезе осадков.

Такой же большой разброс изотопных отношений сульфидной серы обнаружен в ордовикских глауконитовых известняках Прибалтики. Пиритные включения в глауконитовых известняках очень редки и приурочены к небольшим пустоткам или трещинкам, на стенках которых они образуют мелкие кристаллы. Как правило, пирит находится в тесной ассоциации с прожилками или включениями кальцита, и по внешнему облику сульфидных проявлений трудно говорить о времени их образования. Есть основания думать, что пиритные включения в карбонатах являются катагенетическими или позднедиагенетическими, хотя не исключено, что по крайней мере часть их возникла на стадии раннего диагенеза осадков. Изотопный состав серы из глауконитовых известняков по шести определениям колеблется в пределах от -23 до $+22$. Состав серы в трех единичных образцах пирита из карьера Маарду составлял от -16 до -24 , в то время как усредненная проба пирита из известняков по тому же карьере дала значение $\delta S = +0,7$.

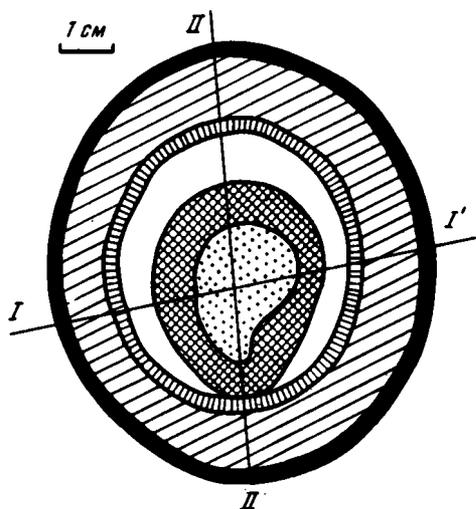
Приведенные выше результаты позволяют отметить следующие характерные особенности в распределении изотопов серы в нижнепалеозойских отложениях Прибалтики. Во-первых, в подавляющем большинстве случаев сульфиды осадочных пород оказываются резко обогащенными легким изотопом серы. Прежде всего это относится к заведомо диагенетическим пиритным конкрециям. Общий разброс изотопного состава серы диагенетических сульфидов очень большой. Во-вторых, изотопный состав серы, рассеянной в породах, значительно отличается от состава серы в пиритных диагенетических конкрециях. Он оказывается значительно тяжелее и, как правило, не сильно отличается от состава серы метеоритного троилита. Это явление можно объяснить тем, что в отличие от конкреционных форм пирита рассеянная сульфидная сера в осадочных породах возникает на более поздних стадиях диагенеза при ограниченности запаса сульфатов в поровых растворах осадка. Наконец, в-третьих, сульфидная сера осадочных пород иногда оказывается резко обогащенной тяжелым изотопом серы. В этих случаях отсутствует уверенность в осадочно-диагенетическом происхождении сульфидов, хотя принципиально образование утяжеленных по сере диагенетических сульфидов вполне возможно.

ПИРИТНЫЕ КОНКРЕЦИИ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

Как уже говорилось, далеко не все пиритные стяжения, которые встречаются в осадочных породах, можно однозначно идентифицировать по времени их образования. По-видимому, крупные пиритные конкреции, приуроченные к определенному горизонту разреза и имеющие определенную форму, воспроизводимую от одной конкреции к другой, являются наиболее типичными представителями диагенетических образований. К ним относятся конкреции, развитые в меловых мергелях Русской платформы. Конкреции имеют почти правильную шаровую форму и радиально-лучистое строение. Диаметр их колеблется от нескольких до 20 см.

Две конкреции из турон-коньякских меловых отложений Донбасса были получены от П.В. Зарицкого [1961], который детально изучал их минералогические особенности. Одна из конкреций имеет четко выраженное радиально-лу-

Рис. 6. Распределение изотопов серы в поперечном срезе конкреции



чистое строение, диаметр ее составляет 10,5 см. Три измерения изотопного состава сульфидной серы из центральной, средней и внешней зон конкреции дали значения δS , равные соответственно $-31,6$; $-16,6$ и $-26,8$. Как видно, изотопный состав серы конкреции отличается обычно свойственным диагенетическим сульфидам обогащением легким изотопом. Вместе с тем изотопный состав серы по сколу конкреции неравномерен: наиболее легкий изотопный состав в центральной и в краевой частях конкреции, а в ее средней части сера несколько тяжелее. В другом аналогичном описанному образце изотопный состав серы по всему сколу конкреции оказался более однородным: $-16,6$; $-19,8$ и $-19,0$.

В 1968 г. автор вместе с Г.В. Генераловой обнаружили резко неоднородный изотопный состав серы в пиритных конкрециях в разрезе Лебединского карьера на территории Курской магнитной аномалии [Виноградов, 1972]. Шаровые конкреции диаметром 5–10 см встречаются здесь в основании туфон-коньякских мергелей. В изломе на фоне радиально-лучистого строения конкреций выделяются концентрические зоны. Как правило, центральная часть конкреций сложена довольно рыхлым пористым мелкозернистым пиритом, который облекается плотным массивным пиритом средней и внешней зон. Снаружи конкреции покрыты ярко-желтыми корками гидроокислов железа. Одна из них была детально опробована. На рис. 6 условно показано внутреннее строение конкреции, расположение точек опробования и вариации изотопного состава серы. Сульфид для исследования высверливался с поверхности спила тонким стальным сверлом. Точки опробования располагались по двум взаимно перпендикулярным осевым линиям (см. рис. 6, I–I' и II–II'). Вариации изотопного состава серы в пределах исследованной конкреции достигают 45‰. Наиболее легкая сера находится в ядре конкреции (до -58), затем по направлению к внешним зонам происходит утяжеление серы и затем некоторое облегчение ее в самой внешней зоне конкреции. В общем распределение изотопов серы имеет зональный характер.

Исследованная конкреция была разбита несколькими трещинками, залеченными гипсом. Судя по изотопному составу серы (-29), гипс имеет явно вторичное происхождение и образовался за счет частичного окисления сульфидной серы конкреции.

Рассмотренный материал с большой наглядностью выявляет две основные закономерности в распределении изотопов серы в диагенетических образованиях.

Во-первых, диагенетические сульфиды резко обогащены легким изотопом серы и, во-вторых, отличаются чрезвычайным непостоянством изотопного состава даже в пределах отдельных конкреций. Связано это непостоянство с особенностями диагенетических преобразований осадков. Рост отдельных конкреций идет в условиях большой изменчивости характера среды. В результате скорость сульфат-редукции, а следовательно, и изотопное фракционирование, оказываются непостоянными. Не исключено, что в отдельные моменты происходила частичная остановка роста конкреции и даже окисление сульфидной серы с образованием легкого сульфата, который затем подвергался повторному восстановлению с образованием еще более легких сульфидов.

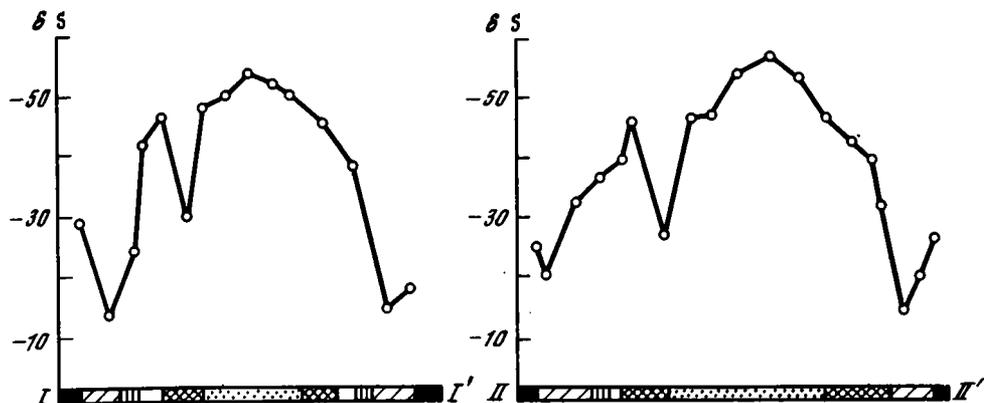


Рис. 6 (окончание)

Известно небольшое количество разрозненных определений изотопного состава серы из угленосных отложений. Детально была изучена конкреция пирита из подошвы угольного пласта [Jensen, 1965]. Изотопный состав сульфидной серы не имеет четкой зависимости от положения точек опробования. Можно отметить только, что наиболее тяжелые образцы располагаются в середине конкреции вдоль ее длинной оси, в направлении к краевым частям конкреции сера становится легче. Однако в последующих поперечных сечениях изотопный состав серы оказался совершенно другим. Отличительной чертой этой конкреции является наличие довольно тяжелых сульфидов с изотопным составом серы до +12.

Изотопный состав сульфидной серы в конкрециях из угленосных отложений Никитовского рудного поля в Донбассе колебался от +1,2 до +23,6‰. Довольно детально изучен изотопный состав сульфидной серы из угленосных отложений среднего карбона Каменско-Гундоровского района Донецкого бассейна [Виноградов, Кизильштейн, 1969]. Значения δS варьировали от -18,2 до +12,5, среднее -5,6.

В конкрециях из угленосных отложений Подмосквовного угольного бассейна также обнаружен большой разброс изотопных отношений серы в пределах отдельных конкреций и между конкрециями от -28,9 до +11,8‰, среднее -10,12‰ [Чухров, Ермилова, 1973]. Аналогичные результаты получены по сере из верхнепалеозойских-третичных угленосных отложений Австралии [Smith, Batts, 1974].

Имеющиеся данные позволяют заключить, что и в угленосных отложениях сохраняется одна из основных особенностей серы диагенетических сульфидов — исключительная неравномерность ее изотопного состава. В то же время именно в угленосных отложениях спектр значений δS сдвинут в сторону меньшего обогащения легким изотопом по сравнению с сульфидами других осадочных пород.

По-видимому, это различие не случайно. В горизонтах, контактирующих с породами, богатыми активным органическим веществом, процессы сульфат-редукции идут быстро и до конца. Поэтому весь сульфат поровых вод, сульфат морских вод, проникающих по межугольным проницаемым породам, подвергается восстановлению с образованием различных и в том числе утяжеленных по изотопному составу серы сульфидов.

Вероятно, с подобными условиями сульфат-редукции связаны рассмотренные выше примеры относительно тяжелых диагенетических сульфидов в некоторых частях разреза нижнепалеозойских пород Прибалтики. Таким же образом может объясняться и изотопный состав сульфидов новозевксинских отложений Черного моря.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В осадочных породах сульфидная сера, унаследованная с диагенетической стадии, сохраняет все основные черты, свойственные диагенетической сульфидной сере современных осадков.

Прежде всего диагенетическая сульфидная сера осадочных пород отличается чрезвычайно непостоянным изотопным составом в различных горизонтах, в пределах одного горизонта и даже в пределах отдельно взятых образцов. В отдельных сульфидных конкрециях разброс изотопных отношений серы составляет иногда половину от максимального, известного в природной обстановке различия изотопного состава серы.

Для диагенетических сульфидов осадочных пород характерно преимущественное обогащение легким изотопом серы по сравнению со средним составом серы Земли. Это особенно относится к концентрированным, в частности конкреционным, скоплениям сульфидов. Сульфидная сера, тонко рассеянная в осадочных породах, отличается большей однородностью своего изотопного состава и одновременно меньшим обогащением легким изотопом по сравнению с серой конкреционных сульфидных стяжений.

Положительные значения δS не характерны для диагенетических сульфидов, хотя обнаружение их возможно в некоторых случаях. По-видимому, наиболее часто обогащение сульфидной серы тяжелым изотопом встречается в сульфидах из осадочных отложений, обогащенных органическим веществом. Причины обогащения диагенетических сульфидов тяжелым изотопом серы не совсем ясны. Во всяком случае, количество их в нормальных условиях восстановления сульфатов поровых вод не может быть большим, и образование пиритовых конкреций, обогащенных тяжелым изотопом серы, таким образом объяснить нельзя.

Можно предположить два механизма образования скоплений диагенетических сульфидов с тяжелой серой. Один из них связан с циркуляцией морских вод в горизонтах свежих осадков, где идет восстановление сульфатов. Циркулирующие воды могут постоянно приносить сульфатную серу к центру восстановления, и при соответствующей скорости восстановления будут выпадать сульфиды, обогащенные тяжелой серой. Другой возможный механизм — диффузионное перемещение сульфата из наддонной воды в свежий осадок, изолированный от непосредственного обмена поровой и морской воды. Трудно сказать, насколько реальным было существование подобных механизмов при образовании, например, сульфидных конкреций в майкопских глинах, некоторых горизонтах кембрийских песчаников, угленосных отложениях и в других случаях обнаружения сульфидов с тяжелой серой. По внешним признакам эти и подобные им конкреции пирита следует относить к раннедиагенетическим, хотя изотопный состав серы в них легче было бы объяснить, считая их позднедиагенетическими или даже катагенетическими.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ СЕРЫ НА СТАДИИ КАТАГЕНЕЗА ОСАДОЧНЫХ ПОРОД

ОСНОВНОЙ ИСТОЧНИК СЕРЫ И ГЛАВНАЯ ПРИЧИНА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЕЕ ИЗОТОПОВ

Под катагенезом понимается [Страхов, 1960, с. 83] стадия жизни породы от момента ее литогенеза, т.е. после завершения диагенетических превращений, до момента метаморфизма. Естественно, что границы между различными стадиями жизни породы достаточно условны. Основные изменения при катагенезе сводятся к уплотнению пород, отжатию поровых растворов из глинистых пород в породы коллекторов и формированию специфического химического состава этих растворов, частичному перетолжению некоторых минералов осадочных пород. Породы на стадии катагенеза не испытывают принципиальных химико-минералогических изменений. Катагенетические превращения совершаются в условиях повышенных давлений до 800-900 атм и повышенных температур до 90-100°C.

Далеко не всегда можно четко отделить катагенетические процессы от последующих метаморфических. Поэтому в работе наряду с понятием "катагенетические" используется более широкое понятие - "эпигенетические" процессы. Последние включают в себя все преобразования пород после их литификации. Наконец, при описании рудных месторождений урана и меди используется термин "экзогенно-эпигенетические" рудообразования, поскольку он прочно утвердился в советской литературе.

Основная масса серы наследуется породой после диагенеза осадков в виде сульфидов, в основном пирита или марказита, и в виде включений или пластов сульфатов - гипса и ангидрита - среди эвапоритов. При тех относительно мягких термодинамических условиях, которые характеризуют стадию катагенеза, сульфидная сера осадочных пород не должна подвергаться сколько-нибудь значительной перекристаллизации или перетолжению. Соответственно изотопный состав серы диагенетических сульфидов должен остаться неизменным в течение всей последующей - катагенетической - стадии жизни породы. В предыдущей главе действительность этого положения была продемонстрирована на ряде конкретных примеров.

Напротив, сульфатная сера обнаруживает свою частичную неустойчивость даже в условиях катагенеза. В контакте с органическим веществом она восстанавливается до сероводорода - исходного продукта для образования эпигенетических сульфидов и самородной серы. Взаимодействие сульфатной серы с органическим веществом может происходить непосредственно в горизонтах подземных вод, содержащих сульфат-ион и органические вещества, на контакте сульфатных вод с битуминозными породами или, наоборот, при контактировании подземных вод, содержащих растворенное органическое вещество или жидкие углеводороды, с гипсоносными отложениями. В самих поровых растворах, унаследованных с момента диагенеза, сульфаты отсутствуют или содержатся в ничтожных количествах, поэтому вся сульфатная сера подземных вод заимствуется из сульфатных пород. Соответственно и продукты ее восстановления - сероводород, эпигенетические сульфиды и элементарная сера обязаны своим происхождением началу гипсов и ангидритов в разрезе осадочной толщи.

Восстановление сульфатов в горизонтах подземных вод идет на стадии катагенеза при участии сульфатредуцирующих бактерий. Давление не оказывает существенного влияния на их деятельность. Описан случай [Jensen, 1965], когда в илах, поднятых со дна Филиппинской впадины, интенсивная сульфатредукция продолжалась при атмосферном давлении. Сульфатредуцирующие бактерии способны продуцировать сероводород до температуры 70°C, но они не погибают даже при более высоких температурах.

Начиная с какой-то температуры, по-видимому, возможно неорганическое восстановление сульфатов. Процесс этот термодинамически оправдан и при низких температурах, однако скорость реакции столь низка, что ее не удается заметить в экспериментах. Так, например, не удалось зафиксировать даже следов сероводорода после 107-дневного выдерживания сульфатного раствора со стерилизованной нефтью при температурах 50–100°C [Feely, Kulp, 1957].

Автор пытался вести восстановление сульфата кальция (природного ангидрита) бытовым газом (метаном). Через трубку, заполненную порошком ангидрита, пропускался газ с парами воды. На выходе ставился раствор уксуснокислого кадмия для поглощения сероводорода. Реакция восстановления сульфата началась около 650°C и с высокой скоростью шла при 700°C. При температуре около 600°C следов появления сероводорода не удалось обнаружить в течение двухдневной выдержки опыта.

Совместно с В.С. Балицким была сделана также попытка провести восстановление сульфатов нефтью при повышенных температурах. Автоклавы заполнялись природным хлоркальциевым рассолом, добавлялась навеска ангидрита и различные природные нефти. Автоклавы выдерживались при 280°C в течение недели. По окончании опыта ни в одном случае не было обнаружено признаков сульфатредукции. В то же время скорость восстановления сульфатов водородом уже при 320°C становится вполне оптимой [Виноградов, Белый, 1967]. Это может означать, что в интервале 100–300°C начинает заметно проявляться неорганическое восстановление сульфатов. Сейчас нет данных, которые однозначно указывали бы на реальное существование этого процесса в условиях катагенеза. Появление сероводорода в высокотемпературных растворах (более 80°C) всегда можно объяснить накоплением его в более ранние низкотемпературные стадии жизни породы. Однако принципиально неорганическое восстановление сульфатов в условиях катагенеза осадочных пород вполне вероятно.

Как уже указывалось выше, изотопный эффект при восстановлении сульфатов имеет чисто физическую основу и не зависит от способа восстановления — бактериального или химического, хотя в отдельных случаях участие бактерий может, видимо, влиять на динамику реакции и увеличивать изотопное разделение при восстановлении сульфатов. Влияние температуры на величину кинетического изотопного эффекта трудно предсказать, исходя из теоретических соображений. В общем должна выдерживаться тенденция к уменьшению эффекта с ростом температуры, хотя Харрисон и Тод [Harrison, Thode, 1958a] не нашли различия в коэффициенте фракционирования изотопов серы при химическом восстановлении сульфатов при температурах 18, 35 и 50°C. Казалось бы, изменение температуры реакции почти в 3 раза должно было бы очень резко повлиять на изотопный эффект. То, что он вообще не изменился, позволяет думать, что и при более высоких температурах изотопный эффект при восстановлении сульфатов остается довольно большим.

На основании всего сказанного попытаемся сначала представить себе различные варианты в распределении изотопов серы при катагенетических изменениях осадочных пород, чтобы затем сверить логические модели с действительно наблюдаемыми фактами.

Первый вариант. Восстановление сульфатов происходит в хорошо проницаемых породах на локальных участках, обогащенных органическим веществом. Вне этих участков породы характеризуются окислительной обстановкой. Такие условия могут создаваться, например, при захоронении обломков древесины или остатков битумного вещества в грубозернистых терригенных осадках. Наиболее часто рассматриваемый вариант может реализоваться в условиях движе-

ния вод грунтового потока, поэтому условно его можно назвать "вариант грунтового потока". Соответственно и концентрация исходного сульфата и изотопный состав серы в нем будут определяться локальными условиями питания грунтовых вод. Обычно δS сульфатов грунтовых вод лежит в пределах $+5 - +10\text{‰}$.

При движении сульфатных вод по породам часть растворенного сульфата, попадая в восстановительную зону, редуцируется (рис. 7, а). Таким образом, восстановление происходит вблизи границы раздела окислительной и восстановительной зон. В этом случае часть восстановленной сероводородной серы может быть снова окислена до сульфата и повторно восстановлена. По мере расходования органического вещества область восстановительной обстановки будет сужаться, и граница смены обстановок будет перемещаться в сторону восстановительной зоны. В результате ранее образовавшиеся сульфиды могут быть окислены, а образовавшийся сульфат, смешанный с сульфатом подземных вод, вновь подвергнется восстановлению. В итоге возникнет чрезвычайно пестрая картина в распределении изотопов серы эпигенетических сульфидов. С каждым новым циклом восстановления изотопный эффект удваивается. Изотопный состав сульфидной серы будет определяться количеством повторных циклов окисления-восстановления, в которых участвует объем серы, степенью смешения сульфата окисления с сульфатом подземных вод, разницей в изотопном составе серы в них и еще целым рядом факторов. В целом подобные условия наиболее благоприятны, с одной стороны, для образования очень легких сульфидов, а с другой - для накопления сульфидов с различным изотопным составом серы в смежных участках. В этом отношении эпигенетические сульфиды в рассматриваемом варианте их образования будут похожи по закономерностям распределения в них изотопов серы на сульфиды диагенетические, хотя общий разброс изотопных отношений серы будет в них, видимо, еще выше, чем в диагенетических сульфидах.

Образование сульфатных минералов для рассматриваемых условий не характерно, но если они возникают, изотопный состав серы в них может также колебаться в значительных пределах от состава сульфатной серы пластовых вод до состава легкой серы сульфата окисления.

Второй вариант. Восстановление сульфатов идет в горизонтах подземных вод на границе сульфатсодержащих вод с битуминозными породами или нефтяными водами. Ввиду того, что содержание сульфат-иона в подземных водах редко превышает несколько граммов на литр, то на контакте с водами или породами, богатыми органическим веществом, обычно происходит полное или почти полное восстановление сульфата. В результате возникает сероводород с однородным тяжелым изотопным составом серы, соответствующим составу серы исходного сульфата. Эта модель аналогична простому смешению сульфатных вод с водами, содержащими органическое вещество (см. рис. 7, б). Незначительные количества сульфат-иона, которые могут остаться в растворе, должны резко обогатиться тяжелым изотопом серы. Этот тяжелый сульфат может зафиксироваться в виде труднорастворимых минералов - барита и цестестина - такими обычными компонентами нефтяных вод, как барий или стронций. Этот вариант соответствует случаю восстановления при ограниченном запасе сульфатов.

Третий вариант. Восстановление идет на контакте нефтяных вод с горизонтами сульфатных пород (см. рис. 7, в). В этом случае расход сульфата на образование сероводорода может все время пополняться за счет растворения гипсов. Режим восстановления будет определяться разностью в скоростях восстановления и растворения сульфатов. При интенсивном развитии процессов сульфат-редукции весь переходящий в раствор сульфат будет восстанавливаться и, несмотря на непосредственный контакт подземных вод с гипсовыми породами, содержание SO_4^{2-} в растворе будет незначительным. Подобные условия равнозначны режиму восстановления с постоянным уровнем сульфата. Поскольку такая система быстро достигает стационарного состояния, возникающий сероводород будет в той или иной степени утяжелен и однороден по

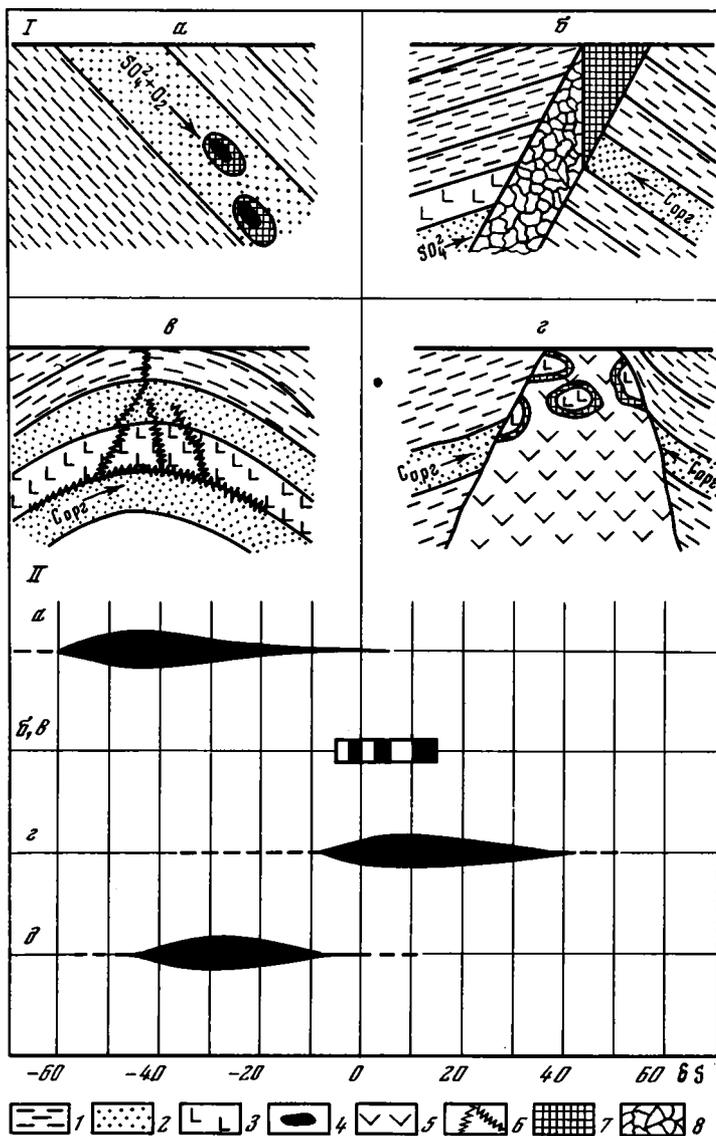


Рис. 7. Схематические варианты условий сульфат-редукции (I) грунтового потока (а), смешения (б), пластового восстановления (в), соляного купола (г) и вероятные значения δS сульфидной серы (II) в различных вариантах сульфат-редукции (δ - сера осадочно-диагенетических сульфидов)

1-2-породы: 1 - водонепроницаемые, 2 - водопроницаемые; 3 - сульфатные отложения; 4 - остатки органического вещества; 5 - соли; 6, 7 - зоны образования: 6 - сероводорода, 7 - сульфидов; 8 - проницаемая зона разлома

изотопному составу серы. Крайняя величина возможного утяжеления серы сероводорода будет отвечать составу серы исходного сульфата.

При вялом развитии сульфат-редукции скорость растворения сульфата будет выше скорости его редукции. Восстановлению, следовательно, будет подвергаться только часть сульфата, находящегося в данный момент в растворе. Это соответствует представлениям о восстановлении при неограниченном запасе сульфатов. Восстановление идет от одного и того же уровня изотопного состава серы сульфатов и приводит к образованию сероводорода, также отличающегося однородным изотопным составом серы.

Абсолютное значение изотопного состава сульфидной серы в рассматриваем-

мом случае может быть любым, но, скорее всего, он будет отличаться на 10–25% от состава серы исходного сульфата. При обычном составе серы осадочных сульфатов ($\delta S = +20$) это приводит к значениям δS эпигенетических сульфидов, лежащим в довольно узких пределах и часто близким к составу серы метеоритного троилита. Изотопный состав сульфатной серы остается более или менее неизменным, хотя на локальных участках, где почему-либо восстановление проявилось сильнее, сера остаточного сульфата может испытать относительное утяжеление.

Возможная некоторая локальность и неоднородность состава сульфидной серы, возникающей по схемам второго и третьего вариантов, может легко нивелироваться последующими процессами. Возникающий в пластовых условиях сероводород, как правило, не расходует сразу же по мере его образования, а может накапливаться в растворенном состоянии или в качестве примеси в углеводородных газах. Это приводит к полному выравниванию изотопного состава сероводородной серы на больших площадях.

Горизонт сульфатных пород может рассматриваться как источник неограниченного количества сульфата лишь условно. Как правило, восстановление сульфатов в горизонтах подземных вод идет достаточно медленно, и сульфат-редукция не приводит к существенным изменениям изотопного состава серы в горизонтах гипсово-ангидритовых пород, за исключением локальных зон или участков. Однако чем старше возраст гипсоносной пачки, тем большее время сульфат мог подвергаться редукции и тем большая часть от его первоначального количества могла восстановиться. Поэтому именно среди наиболее древних эвапоритов следует ожидать наибольшего утяжеления сульфатной серы по отношению к ее исходному изотопному составу.

Четвертый вариант. Восстановление идет в зонах или очагах разгрузки нефтяных вод среди пород, содержащих сульфаты. Частным случаем этого варианта являются структуры соляных куполов (см. рис. 7, 2). Как правило, вдоль разломов, оконтуривающих соляной купол, а также в теле соляного штока и особенно в его кровле, часто содержатся включения гипсово-ангидритовых пород. Именно они и являются источником сероводородной серы. Восстановление здесь идет под влиянием высачивающейся нефти или воды, содержащей органическое вещество, и в соответствии с рассеянной вкрапленностью обломков гипсово-ангидритовых пород носит локальный характер. В пределах смежных соляных штоков, а иногда и в одном штоке могут сосуществовать участки с различными режимами восстановления. В одних местах восстановление будет идти в режиме неограниченного запаса сульфатов с образованием однородного и в общем легкого состава сульфидной серы. В другом случае постепенному восстановлению подвергается ограниченное количество гипса или ангидрита. В результате сера в каждой последующей порции сероводорода окажется тяжелее, чем в предыдущей, а оставшийся невосстановленным сульфат резко обогатится тяжелым изотопом серы.

Изотопные соотношения серы окажутся еще более пестрыми, если в подобных очагах разгрузки станет возможным подмешивание поверхностных кислородных вод. Это приводит к частичному окислению сульфидной серы до сульфатной и к смешению различных по изотопному составу серы сульфатов. Таким образом, в рассматриваемом варианте локальных очагов разгрузки могут реализоваться любые условия, характерные для предыдущих трех вариантов.

Рассмотренные варианты не исчерпывают, конечно, всех возможных случаев изотопного фракционирования серы при катагенетическом восстановлении сульфатов. Они помогают понять только следующие основные моменты. Локальность процесса сульфат-редукции при катагенетических преобразованиях осадков обуславливает разброс изотопных отношений серы. Наоборот, региональное проявление сульфат-редукции, по-видимому, наиболее типичное для условий катагенеза, приводит к образованию однородной по изотопному составу серы сероводорода, причем часто значения δS эпигенетических сульфидов оказываются сходными со средним изотопным составом серы Земли. Ниже будут рассмотрены некоторые конкретные случаи изменений изотопного состава серы на стадии катагенеза.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ЭВАПОРИТОВ И ПРОБЛЕМА ПОСТОЯНСТВА СОСТАВА ОКЕАНИЧЕСКОЙ ВОДЫ В ФАНОЕРОЗОЕ

Сульфатная сера современных океанов отличается исключительным постоянством изотопного состава. С какой бы глубины и в какой бы точке ни была взята проба океанической воды, δS сульфатной серы в ней всегда лежит в узких пределах около +20, что свидетельствует о быстром перемешивании океанических вод. Общая значительная обогащенность океанической серы тяжелым изотопом δS объясняется процессами сульфат-редукции. Восстановление сульфатов постоянно идет в донных илах, в приливно-отливных зонах и в толще самих океанических вод на участках массовой гибели планктона. В результате относительно легкий "материковый" сульфат, выносимый с речными водами, утяжеляется до величины $\delta S = +20$. Избыток легкого изотопа ^{32}S , как уже было показано выше, связывается в диагенетических сульфидах. Таким образом, изотопный состав серы океанического сульфата определяется сложным взаимодействием целого ряда факторов. Одним из важнейших факторов является скорость биогенной редукции сульфата, которая, в свою очередь, определяется такой важной планетарной величиной, как количество живого вещества. Любое значительное изменение в количестве (или точнее, в активности) биогенной массы на Земле должно найти свое отражение в интенсивности биогенных процессов и, в частности, процесса сульфат-редукции в океанах, что, в свою очередь, приведет к быстрому изменению изотопного состава серы океанического сульфата. Другой важной величиной, которая определяет динамическое равновесие в круговороте изотопов серы, является содержание SO_4^{2-} в океанической воде. Очевидно, что содержание одного из важных компонентов солевого состава океанической воды не может не быть связано с ее общей соленостью. Изменение общей солености океанической воды должно отразиться и на изотопном составе серы океанического сульфата. Поэтому изучение изотопного состава серы древних океанов имеет большое геохимическое значение, поскольку оно дает возможность судить об изменениях биогенного круговорота серы, состава океанической воды и интенсивности жизни в ходе геологической истории.

В ряде работ показано, что кристаллизация сульфата при упаривании морской воды приводит лишь к незначительному сдвигу в изотопных отношениях серы [Thode, Monster, 1965; Holser, Kaplan, 1966]. Поэтому, изучая изотопный состав серы эвапоритов, можно судить об изотопном составе серы древних океанов.

Впервые в 1959 г. были обнаружены [Олт, Калп, 1961] существенные вариации в изотопном составе серы гипсоносных формаций разного возраста. Наиболее легкий сульфат оказался в отложениях пермского моря, наиболее тяжелый — в отложениях девона и силура. Позже был детально изучен изотопный состав серы эвапоритов в зависимости от их возраста [Тод, Монстер, 1964]. На основании массовых измерений авторы построили кривую вариации изотопного состава сульфатной серы древних океанов. Пределы колебаний оказались довольно большими, от $\delta S = +10$ в пермское время до +30 в кембрийское. Дальнейшая детализация характера изменения во времени изотопного состава сульфатной серы древних океанов была выполнена рядом авторов [Nielsen, 1966; Holser, Kaplan, 1966; Еременко, Панкина, 1971, 1972].

Поскольку в пределах одного стратифицированного горизонта осадочных сульфатов изотопный состав серы может испытывать значительные колебания, было высказано предположение [Тод, Монстер, 1964], что осадочные сульфаты в момент своего образования в точности отвечают по составу серы сульфатам солеродного бассейна. В дальнейшем изотопный состав осадочных сульфатов может измениться. Хорошо известен процесс, который приведет к дальнейшему утяжелению сульфатов, — их локальное восстановление на стадии диагенеза или эпигенеза осадков. В то же время неизвестны процессы, которые могли бы привести к облегчению первично осадочной сульфатной серы. Поэтому при построении кривой изменения состава серы во времени из множества изо-

Рис. 8. Изменения изотопного состава серы фанерозойских эвапоритов [Нильсен, 1973]

Черным показаны области реально измененных значений δS

топных анализов выбирались значения наиболее легкого изотопного состава серы, и именно они считались наиболее точно отражающими состав сульфатной серы солеродного бассейна.

Во всех указанных работах предполагалось, что изотопный состав серы эвапоритов в точности равен составу серы океанического сульфата. Такое предположение, однако, вряд ли можно принять безоговорочно [Winogradov, Schanin, 1969]. Ведь накопление солей происходит в условиях бассейнов, в той или иной степени изолированных от свободного обмена со свежей морской водой. В солевом питании такого солеродного бассейна участвуют не только морские воды, но и воды континентального стока, что должно найти отражение в изотопном составе серы. Очевидно, что в большинстве случаев в процессе соле-накопления морские воды выступают в качестве основного источника солей и, как правило, изотопный состав серы древних эвапоритов должен отражать состав серы в океанах соответствующего времени, но это не обязательно так, и, видимо, возможны и неизбежны исключения.

На рис. 8 приведена одна из диаграмм [Нильсен, 1973], отражающих представления о характере изменения изотопного состава серы древних океанов. Учитывая только что сказанное, правильнее говорить, что подобные кривые отражают изменения в изотопном составе серы эвапоритов, а не океанов.

Наиболее значительной особенностью кривой рис. 8 оказывается отсутствие направленного изменения в изотопном составе серы фанерозойских эвапоритов. Он колеблется в небольших пределах относительно среднего значения, отвечающего составу серы современных океанов. Есть только два существенных отклонения, приходящиеся на пермский и кембрийский периоды, и одно небольшое — в юрском. Рассмотрим возможные причины этих отклонений.

Пермские эвапориты. В табл. 10 сведены опубликованные в литературе и полученные автором данные по изотопному составу серы пермских эвапоритов. В среднем изотопный состав серы пермских эвапоритов значительно легче, чем сульфата современного океана, и часто близок к среднему составу серы материкового стока. Нижние из известных значений (+6) полностью совпадают с ним, а верхние (+15) приближаются к составу серы океанического сульфата. Нельзя ли объяснить исключительно легкий состав серы пермских эвапоритов относительно большей долей материкового стока в сульфатном питании солеродных бассейнов? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к некоторым современным модельным примерам. Сравнительно легкий изотопный состав серы имеют многие внутриконтинентальные водоемы: Азовское море +15,5 [Панкина, 1967], Аральское море — +15,7, оз. Балкаш +12,4.

В воде оз. Иссык-Куль изотопный состав серы неоднороден. Озеро расположено в высокогорной котловине на абсолютной высоте 1600 м. Оно не имеет стока, и водный баланс регулируется испарением, поэтому вода в озере солоноватая. В районе преобладают западные ветры. Под их влиянием основная масса испаряющейся воды сносится в восточную часть котловины, обрамленную высокогорными хребтами. Здесь влага конденсируется и возвращается в озеро с дождевыми осадками и поверхностным стоком. В результате воды восточной части Иссык-Куля приближаются к пресным, а к западу

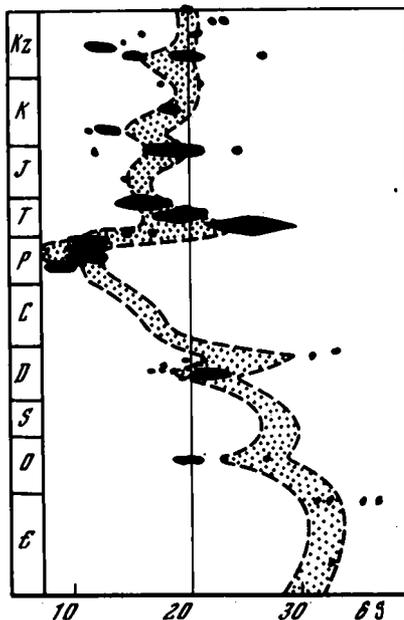


Таблица 10

Изотопный состав серы пермских эвапоритов

Район	Пределы колебаний δS	Литературный источник
Предуралье	+11,8-+14,5	[Еременко, Панкина, 1971]
Волго-Уральская область	9,8-13,4	
Нижнее Поволжье	11,1-12,9	
Донбасс	9,3-12,5	Там же
"	10,4-13,7	
Горьковская область	6,4-14,5	Там же
Прибалтика, СССР	5,9-10,1	
То же	9,5-11,6	
Тиман	14,8-16,0	[Holser, Kaplan, 1966]
Югославия	6,2-9,6	
Центральная Европа и Северная Америка	8,7-13,2	

соленость возрастает. Изотопный состав серы закономерно меняется: с запада на восток происходит утяжеление изотопного состава сульфатной серы с +11,6 в районе пос. Рыбачьего до +17,1 в районе г. Пржевальска. В средней части озера сульфатная сера имеет промежуточное значение δS (+13,8). Наблюдаемое распределение приходится объяснять частичным питанием озера за счет подземной разгрузки. В восточной части Иссык-Кульской впадины широко развиты соленосные породы каменноугольного возраста и пластовые сильно минерализованные напорные воды. С их разгрузкой через дно озера и связан, по-видимому, более тяжелый изотопный состав серы.

Но наиболее нагляден пример Каспийского моря, сульфатная сера которого имеет изотопный состав +10. Столь легкий изотопный состав современного Каспия объясняется тем, что в морской бассейн такими крупными реками, как Волга, Урал, Терек, Кура, выносятся много материковой серы, и динамический круговорот серы в Каспии отличен от среднего для Мирового океана. По расчетам С.В. Бруевича [1937], для метаморфизации воды Каспия от первоначально океанического состава до современного достаточно всего 10 600 лет. Значительное опреснение было характерно и для древних бассейнов, существовавших на месте современного Каспия в течение всего кайнозоя. По-видимому, именно с лагунами Пракаспия связано формирование соленосных и гипсоносных отложений Армении (долина р. Раздан). Данные по изотопному составу серы таковы:

Гипс

крупнокристаллический	15,2
мелкокристаллический	16,1
волокнистый	23,7
кристаллический	12,6
"	14,1
"	12,6
Ангидрит	14,3
То же, глубина 1065 м	8,0
" 1055 м	9,0
" 835 м	13,4
Сульфат-ион, скважина, вскрывшая соленосную толщу в долине р. Раздан	7,7
Сульфат-ион термальной воды курорта Арзни, долина р. Раздан	13,5
Ангидрит из подкрасноцветных отложений, глубина 2000 м, банка Жданова, район Челекена	11,8

Соли, отлагающиеся в зал. Кара-Богаз-Гол (ныне озеро), видимо, неоднородны по изотопному составу серы. Так, в рапе залива примерно в 5 км к северу от устья протоки, по которой поступала морская вода (с $\delta S = +10$), состав серы был несколько утяжелен (+14), а в межкристалльной рапе в районе пос. Куули-Маяк в осушенной части Кара-Богаз-Гола был равен +18,1. В северной части залива в районе промышленной добычи солей сульфатная сера имела изотопный состав +7,7 [Еременко, Панкина, 1971]. Эти различия можно объяснить высокой интенсивностью сульфатредуцирующих процессов на отдельных участках залива. Она настолько велика, что перемешивание вод залива не успевало усреднить изотопный состав серы. Таким образом, воды современного Каспия и воды древних бассейнов, существовавших на его месте, долгое время служили источником соленосных отложений с изотопным составом серы, облегченным относительно состава серы океанического сульфата.

Еще одним характерным примером является соленосный бассейн Рейнского грабена. Осадконакопление здесь началось в среднем эоцене, в результате сформировалась толща известняков и горючих сланцев [Страхов, 1962]. Те же условия продолжались и в самом начале позднего эоцена. Затем последовали морская трансгрессия, осолонение и накопление первой галогенной формации, закончившееся опреснением бассейна. В раннем олигоцене сохранялись морские условия, затем отложилась вторая соленосная формация, очень мощная (930 м), с которой связаны калийные соли. В начале среднего олигоцена отлагались осадки, охарактеризованные нормальной морской фауной. В позднем олигоцене вновь накапливаются континентальные осадки с пресноводными моллюсками, а в раннем миоцене повторяется морская трансгрессия и возникает третья галогенная формация. Затем солеродный бассейн сменяется пресноводным озерным. А.А. Иванов и М.Л. Воронова [1972] подчеркивают высокое содержание терригенного материала в галогенных формациях Рейнского грабена и относят их к терригенно-соленосному типу. Из этих описаний видно, что накопление соленосных формаций происходило в обстановке беспокойного тектонического режима территории, который вызывал постоянную смену морских и континентальных условий осадконакопления. Казалось бы, с этих позиций очень легко интерпретировать данные, полученные Нильсеном [Nielsen, 1967] по изотопному составу серы рейнских эвалоритов. Он обнаружил (рис. 9), что состав серы систематически колеблется по разрезу примерно от +20 до +15, а в горизонтах калийных солей опускается до +10. Толща солей с пониженными значениями δS мощностью около 100 м прослеживается вдоль Рейнского грабена на всей обследованной территории от Битгингена до Штокштадта, т.е. более чем на 250 км. Это показалось Нильсену очень странным, и из нескольких возможных объяснений этого факта он выбрал кажущееся ему наиболее вероятным, а именно, что сульфаты с пониженными значениями изотопного состава серы образовались за счет растворения и выноса подземными водами в грабен пермских солей. Ближайшее поле их развития в пермском цехштейне отстоит от площади накопления калийных солей в грабене примерно на 350 км. Рассмотренный пример лишний раз показывает, сколь сложно людям других специальностей, даже много лет проработавшим в области геохимии, ориентироваться в геологическом материале, представлениях и концепциях. Ведь полученная кривая (см. рис. 9) прямо согласуется с геологическими данными о частой смене морских и континентальных условий при накоплении третичных отложений Рейнского грабена. Более того, она, вероятно, может уточнить многие детали смены обстановок, и, видимо, крайние случаи облегчения изотопного состава серы ангидритов свидетельствуют о преимущественно материковом питании сульфатами солеродного бассейна.

Таким образом, в некоторых вполне определенных и, по-видимому, нередко воспроизводимых в природе условиях в солевом питании солеродных бассейнов материковый сульфат может преобладать над морским, что находит свое отражение в изотопном составе серы. Следует подчеркнуть, что речь идет именно о сульфат-ионе, так как доля материкового стока в питании солеродных бассейнов хлором, калием и даже натрием вряд ли может быть существенной.

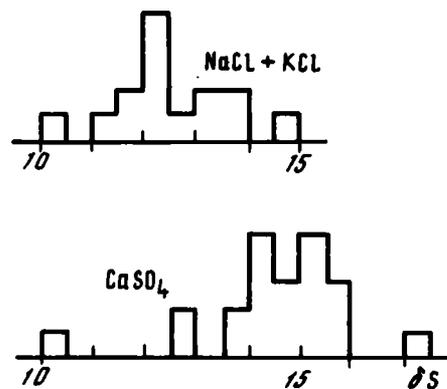
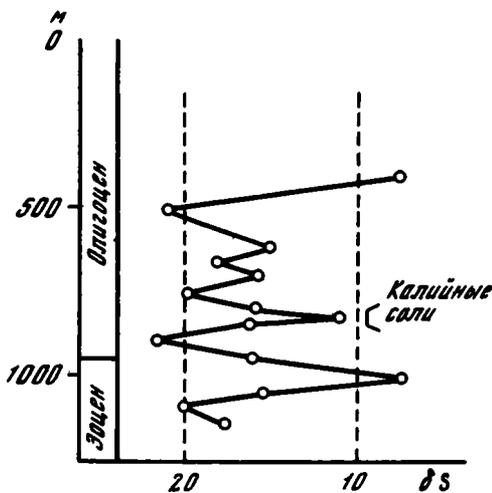


Рис. 9. Изотопный состав серы в разрезе соленосных отложений Рейнского грабена в районе Бутгингема, по данным Нильсена [Nielsen, 1967]

Рис. 10. Гистограммы распределения состава сульфатной серы в хлоридных и сульфатных солях гаурдакской свиты

Поэтому изотопный состав сульфатной серы эвапоритов может явиться важным показателем палеогеографической обстановки соленакопления. Думается, что облегченный изотопный состав серы пермских эвапоритов и является таким показателем. Ведь пермское соленакопление повсеместно происходило в огромных мешкообразных бассейнах с затрудненной связью с открытыми морями через узкие проливы. Именно пермские эвапориты характеризуются большой примесью терригенного материала, свидетельствующего об интенсивном сносе с суши. Именно в пермское время формировались мощнейшие толщи красноватых терригенных осадков – свидетельство интенсивной денудации пород и активного выноса продуктов разрушения мощными водотоками в области предгорий с жарким сухим климатом. Именно в подобных условиях в поверхностных водах накапливаются и выносятся в бассейны стока большие количества сульфатов. Сказанное означает, что наблюдаемый легкий изотопный состав сульфатной серы пермских эвапоритов не обязательно свидетельствует о таком же легком составе серы пермских океанов.

Вопрос этот специально изучался группой исследователей ГДР [Пилот и др., 1973] с привлечением данных по изотопному составу кислорода и углерода. Авторы убедительно показали на примере соленосных отложений Центральной Европы, что изотопный состав серы эвапоритов зависит от палеогеографической обстановки солеродных бассейнов.

Юрские эвапориты гаурдакской свиты. Роль континентального стока в формировании изотопного состава сульфатной серы эвапоритов можно продемонстрировать также на примере юрских эвапоритов Восточной Туркмении. Автору при содействии сотрудников Гаурдакской ГРП удалось собрать довольно представительный материал по нескольким разведочным скважинам в пределах Карабильского месторождения калийных солей. Соленосная толща Восточной Туркмении представляет собой часть обширной верхнеюрской галогенной формации, распространенной на огромной территории юга Средней Азии, Северном Кавказе, Закавказье и Афганистане [Седлецкий и др., 1974]. В Восточной Туркмении с ней связаны крупнейшие месторождения калийных солей (Карлокское, Карабильское, Тюбегатанское). Соленосные отложения гаурдакской свиты киммеридж-титона залегают согласно на известняках титона и перекрываются пестроцветными песчано-глинистыми отложениями карабильской свиты титона-валаанкина. Мощность гаурдакской свиты около 800 м. Нижняя часть ее представлена толщей ангидритов с прослоями битуминозных карбонатов общей

мощностью 300–400 м. Выше залегает толща каменной соли (300–400 м) с линзами калийных солей, перекрытая пластом ангидритов мощностью от 5 до 40 м. Накопление гаурдакской соленосной толщи происходило в наиболее изолированной части огромного солеродного бассейна, связь которого с морем осуществлялась далеко на западе. Учитывая сказанное, можно было думать, что некоторое облегчение изотопного состава серы юрских эвапоритов Восточной Туркмении относительно значения $+20\text{‰}$ также связано с участием в питании солеродного бассейна континентального сульфата. Правда, соли гаурдакской свиты очень чистые, почти лишённые терригенных примесей, что указывает на спокойный тектонический режим прилегающих районов и ограниченный материковый сток. Зато здесь отличие изотопного состава серы от нормального морского существенно меньше, чем в пермских эвапоритах. Это кажущееся несоответствие можно объяснить.

При переходе от сульфатного соленакопления к галогенному общее количество сульфатов в рапе солеродного бассейна падает, основная их часть удаляется на сульфатной стадии галогенеза. Значит, приток морских вод в бассейн галогенного соленакопления или прекращается совсем, или воды поступают уже сильно метаморфизованными, потерявшими свою сульфатную нагрузку в промежуточных бассейнах. Тогда в солеродных бассейнах на стадии накопления хлоридных солей должна возрастать относительная роль материкового сульфата, и изотопный состав сульфатной серы в горизонтах хлоридных солей должен быть несколько легче, чем в сульфатных. В табл. 11 и на рис. 10 четко видна разница в изотопном составе сульфатной серы, извлеченной из горизонтов хлоридных солей и ангидритов. В первых изотопный состав сульфатной серы в основной массе образцов лежит в пределах от $+11$ до $+14$ с максимумом около $+12$, а в ангидритах – от $+13$ до $+16$ с максимумом около $+15$. Аналогичные результаты были получены по юрским соленосным отложениям Амударьинской нефтегазоносной области [Белый, Виноградов, 1972]. Изотопный состав серы в пластовых ангидритах лежит в пределах от $+15,0$ до $+17,7$ со средним значением $+16,5$. В то же время изотопный состав сульфатной серы пластовых вод в некоторых горизонтах опускается до $+10$ – $+13$. Видимо, сульфаты этих вод извлечены из горизонтов галита или сульфатов, обогащенных легким изотопом серы за счет большей доли в его составе сульфата материкового стока. Характерно, что в основном пластовые воды с легкими значениями δS сульфатной серы приурочены к северной, краевой части области, где соленосная толща выклинивается и переходит в континентальные загипсованные красноцветные отложения.

Кембрийские эвапориты. Из рис. 8 видно, что изотопный состав серы кембрийских эвапоритов колеблется в больших пределах. Выше говорилось, что сульфатные осадки не остаются пассивными частями разреза. В контакте с органическим веществом сульфаты легко восстанавливаются, образуя эпигенетический сероводород. В ходе восстановления может происходить утяжеление оставшейся сульфатной серы, и утяжеленные сульфаты действительно часто встречаются в горизонтах эвапоритов. Характерный пример такого утяжеления был отмечен [Nielsen, 1967] в только что рассмотренных третичных эвапоритах Рейнского грабена. Здесь на фоне нормальных значений изотопного состава сульфатной серы ($+16$ – $+20\text{‰}$) на площади Ландау, где развиты нефтяные месторождения, на том же стратиграфическом уровне встречаются значения, достигающие $+25$ – $+35$. Естественно, что восстановление сульфатов эвапоритов идет по зонам проницаемости и трещиноватости и развивается локально. По-видимому, чем древнее отложения, тем в большей степени они могли быть затронуты процессами эпигенетической сульфат-редукции. Если к тому же добавить, что обычно в руки исследователей попадают керны скважин, пробуренных на нефтегазоносных территориях, то станет понятным, почему образцы кембрийских эвапоритов обнаруживают большой разброс изотопных отношений серы и в целом утяжеленный состав. Именно эти особенности состава серы были видны в разрозненных образцах из нижнепалеозойских отложений Сибирской платформы [Виноградов, 1973].

Таблица 11

Изотопный состав сульфатной серы гаурдакской соленосной свиты

№ скв.	Глубина, м	Материал	δS	№ скв.	Глубина, м	Материал	δS
100	410	Ангидрит	+15,5	116	951	Ангидрит	+16,6
	410	"	+16,0		994	"	+16,4
	800	Сильвинит	+16,9		998	"	+16,5
	892	Галит	+12,8		1102	"	+15,1
	892	Сильвинит	+13,5		1165	"	+17,0
	935	Галит	+15,0		1262	"	+15,0
	940	Сильвинит	+14,8	120	411	Галит	+13,4
	942	"	+13,6		421	Доломит	+16,0
102	1159	Галит	+13,1		421	Ангидрит	+18,8
112	820	Ангидрит	+18,4		426	Галит	+13,2
	821	"	+15,0	126	737	Сильвинит	+13,8
	822	Галит	+15,1		776	"	+15,9
116	134	Ангидрит	+16,8		762	Галит	+11,3
	134	Гипс	+15,2		831	Ангидрит	+15,6
	786	Галит	+14,8		850	"	+17,0
	798	Ангидрит	+15,4		850	Галит	+14,2

Таблица 12

Изотопный состав сульфатной серы кембрийских эвапоритов Иркутского амфитеатра

№ скв.	Глубина, м	δS	№ скв.	Глубина, м	δS
Галопелиты и ангидриты			54	914	27,2
22	12	17,0		972	29,4
23	1525	15,7		1090	24,3
	1547	23,2		1085	26,7
	1552	21,7		1088	22,1
	1559	20,4	56	694	21,3
	1602	23,8	91	396	27,9
	1621	22,5		422	21,4
	1621,2	26,2	93	237	22,7
	1627	27,7		249	22,8
	1653	24,2		274	22,1
	1752	27,0			
23	1756	26,7		Сильвиниты	
	1782	26,8	58	1117	22,5
	1727	28,5	60	1374	21,2
47	1016	17,7		1376	22,0
54	805	24,4	61	1074	21,7
	818	23,3	64	1344	27,7
	846	25,6	79	256	23,4
	883	25,5	91	247	32,0

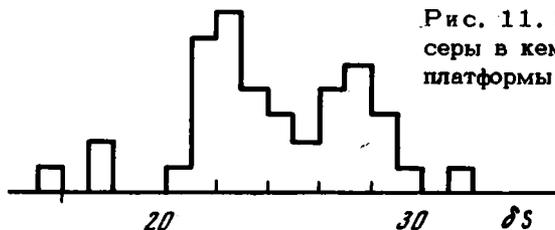
На основании этих данных можно было предположить, что кембрийские сульфаты Сибирской платформы испытали региональное восстановление и утяжеление изотопного состава серы. Изотопный состав серы исходных сульфатов был, вероятно, ниже полученных максимальных значений (+26). Попытки найти этому прямые подтверждения увенчались успехом. Были изучены образцы кернов скважин, вскрывающих нижнекембрийские отложения Иркутского амфитеатра [Виноградов, Пустыльников, 1977]. Скважины вскрыли наименее затронутые вторичными изменениями части разреза, о чем можно судить по сохранению местами годичной слоистости в соленосных отложениях и горизонтах калийных солей [Писарчик, 1960, 1963, 1967]. Результаты измерений приведены в табл. 12 и на рис. 11. Все скважины, за исключением 54 и 56, вскрывают соленосные отложения верхнеангарской свиты. Скважины 54 и 56 пройдены по породам усольской свиты (скв. 56 - Илчинская, 47 - Заярская, остальные - в западной части Иркутского амфитеатра, в Канско-Тасеевской впадине). Образцы представляют собой так называемые галопелиты (смесь карбонатов, ангидритов, солей и терригенного материала), чистые ангидриты и галит-сильвинитовые породы с небольшой примесью ангидрита. На гистограмме видно, что по изотопному составу серы четко фиксируется один из максимумов, почти совпадающий с изотопным составом серы современных океанов. Вместе с тем многие образцы обнаруживают значительное утяжеление изотопного состава серы, столь характерное для кембрийских эвапоритов и, очевидно, связанное с процессами эпигенетического восстановления сульфатов. Правда, во внешнем облике пород эпигенетические изменения совершенно не проявлены и только четко фиксируются в изотопном составе серы.

Поскольку восстановление сульфатов идет при участии растворов, в разрезах, затронутых эпигенетическим восстановлением, маловероятно сохранение наиболее легко растворимых калийных минералов. Таким образом, само наличие последних в разрезе говорит о меньшей вероятности эпигенетической переработки пород. Поэтому в большей части проанализированных образцов калийных солей содержится сера с наиболее легким изотопным составом (+21 - +23). Очень однородный и легкий состав серы (+21,5) зафиксирован в ангидритах скв. 93 в 25-метровом интервале. Скважиной вскрывается троичная пачка с максимальным количеством калиепроявлений. Здесь обнаружены пласты с содержанием карналлита до 21% и даже тонкие прослойки чистого карналлита и сильвин-галитовые породы с содержанием хлористого калия до 5-15% [Пустыльников, 1971].

Рассмотренный материал позволяет заключить, что исходный изотопный состав сульфатной серы кембрийских эвапоритов был близок к составу серы современного океана. Можно считать, что в течение всего фанерозоя изотопный состав серы океанического сульфата оставался практически постоянным, близким к составу серы современных океанов. Это означает, что такие факторы круговорота серы, как солевой состав океана, объем биомассы и концентрация кислорода в атмосфере оставались на одном уровне, по крайней мере, в течение 600 млн. лет.

Вместе с тем нередко кривая распределения изотопов серы в эвапоритах разного возраста используется для балансовых геохимических расчетов. Авторы на веру принимают по существу неверную посылку об обязательном соответствии изотопного состава серы эвапоритов и океанов соответствующего времени. Так, например, была построена модель круговорота серы, объясняющая причину экстремальных значений пермских и кембрийских образований [Rees, 1970]. Объяснение сводилось к тому, что в периоды максимальных эпох эвапоритообразования происходит понижение значений δS в океанах (пермь), а в периоды слабого эвапоритообразования - повышение (кембрий). Между тем непосредственное изучение соленосных отложений показывает, что масштабы соленакопления в пермское и кембрийское время были почти одинаковыми [Жарков, 1977]. Таким образом, возникает парадоксальная ситуация, когда при помощи неверной посылки объясняется недостоверный факт. До край-

Рис. 11. Гистограмма распределения состава серы в кембрийских эвапоритах Сибирской платформы



ности эта ситуация доведена в другой работе, также посвященной разработке модели круговорота серы [Нильсен, 1973]. Признавая заслуги Риса в этой области исследований, автор пишет: "Однако, несмотря на некоторые математические тонкости, все опубликованные до сих пор модели являются, по существу, умозрительными и должны быть заменены количественными расчетами, основанными на всей совокупности ныне доступных геологических и геохимических данных. Настоящая работа является первой попыткой в этом направлении" [Нильсен, 1973, с. 130]. По этой модели с помощью ЭВМ была рассчитана кривая, которая довольно хорошо совпала с кривой изменения изотопного состава серы эвапоритов во времени. А поскольку сомнений в соответствии состава серы эвапоритов и океанов нет, то полученная кривая "доказывает обоснованность общих идей настоящей модели и способствует поискам лучшего приближения к истине на основе тщательного отбора данных, вводимых в расчет" [Нильсен, 1973, с. 139].

На этой же исходно неверной посылке построены расчеты баланса атмосферного кислорода в зависимости от интенсивности серного цикла [Holland, 1973].

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ СЕРОВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Выше уже неоднократно подчеркивалось, что сера, участвующая в катагенетических преобразованиях вещества осадочных пород, заимствуется главным образом из гипсово-ангидритовых отложений. Основным энергетическим источником, приводящим к восстановлению сульфатов и к перераспределению изотопов серы на стадии катагенеза является органическое вещество пород — битумы, нефти, углеводородные газы.

Геохимическое значение взаимодействия сульфатов с органическим веществом пород очень велико. Огромные его количества оказываются "съеденными" за геологическую историю сульфатредуцирующими бактериями или окисленными неорганическим путем. Соответствующие количества сероводорода частично выбрасывались из земных недр и снова вступали в круговорот, частично фиксировались в виде промышленно важных месторождений сероводородных газов и самородной серы вблизи поверхностных окислительных зон земной коры, наконец, частично расходовались на образование эпигенетических сульфидов. Этот сероводород, естественно, не мог не участвовать в процессах эпигенетического гидротермального рудообразования, и ниже будут показаны примеры такого участия. Огромные массы сероводорода, образовавшегося, видимо, на стадии катагенеза, до сих пор заключены в толщах осадочных пород, в частности в регионально развитых в некоторых районах так называемых воючих известняках и доломитах. Сероводородные воды и газы — обычный спутник нефтяных месторождений. Нередко количество сероводорода в газах так велики, что могут служить и служат объектом промышленной добычи серы [Лондон и др., 1974; Кузнецов, 1974]. Вот почему знание закономерностей в распределении изотопов серы в районах газо-нефтяных месторождений представляет большой интерес.

При восстановлении сульфатов в пластовых условиях в первую очередь должна реализоваться рассмотренная выше модель восстановления при постоянном уровне сульфата. Между скоростями разложения и редукции сульфата устанавливается подвижное равновесие. В зависимости от соотношения этих скоростей образуется сероводород с изотопным составом серы, либо равным

Таблица 13

Изотопный состав серы в высококонцентрированных сероводородных газах

Район	Пределы колебаний δS	Литературный источник
Оренбургское газовое месторождение	0 - +6,0	
Район серного месторождения Гаурдак, Туркмения	+4,3 - +12,8	
Челекен, первый водоносный горизонт	+10,5 - +13,2	
Амударьинская нефтегазодносная область	+13,4 - +18,2	[Белый, Виноградов, 1972]
Нефтегазодносные месторождения Западной Канады	+12,6 - +15,5	[Thode et al., 1954]
Промышленная сера из газового месторождения Лак, Франция	+14,5	[Гриненко, Вдовыкин, 1966]
Промышленная сера из сероводородных газов, Западная Канада*	+14,5	

*По личному сообщению Кроуза.

составу серы исходного сульфата, либо смещенным относительно него на величину коэффициента изотопного фракционирования ($\sim 1,02$), либо с любым промежуточным между ними значением α . Важно подчеркнуть, что в условиях пластовой сульфат-редукции на огромных территориях нефтегазодносных областей могут создаваться однотипные условия сульфат-редукции и возникать массы сероводорода с однородным изотопным составом серы. При этом образование легких сульфидов не должно быть характерным для случая "пластового восстановления".

В табл. 13 сведены данные по высококонцентрированным сероводородным газам некоторых нефтегазодносных провинций. Почти все перечисленные в таблице районы содержат большие запасы серы, представляющие промышленный интерес. Например, в Канаде в настоящее время добывается более 3,5 млн. т серы в год из сероводородных газов [Кузнецов, 1974].

Крупномасштабная добыча серы из сероводородных газов производится на месторождении Лак во Франции, на ряде месторождений США. По-видимому, в скором времени попутное извлечение серы начнется из газов Оренбургского месторождения и на месторождениях Амударьинской области [Лондон и др., 1974].

Скопления крупных количеств сероводорода возможно при интенсивном развитии сульфат-редукции. В этом случае процесс восстановления приближается к условиям закрытой системы. Поэтому изотопный состав сульфидной серы оказывается во многих случаях лишь немного смещенным относительно состава серы исходного сульфата. Легкий изотопный состав серы Оренбургского месторождения можно объяснить относительно легким изотопным составом пермских эвапоритов, за счет восстановления которых и образуется, видимо, сероводород этого месторождения.

Важно подчеркнуть, что изотопный состав серы в сероводороде углеводородных газов оказывается постоянным на огромных территориях. Так, расстояние между крайними точками опробования газов Амударьинской области превышает 200 км, а в Западной Канаде - 1500 км. Это объясняется тем, что

условия пластовой сульфат-редукции хорошо воспроизводятся в разных районах и даже на разных материках.

Вместе с тем возможны случаи, когда при контакте углеводородных флюидов с гипсоангидритами или сульфатными растворами процесс редукции воспроизводится в условиях открытой системы. Тогда может возникать сероводород с отрицательными значениями δS .

Целый ряд подобных примеров приведен Н.А. Еременко и Р.Г. Панкиной [1963]. Характерно, что в этих условиях отмечается очень большой разброс изотопных отношений. По-видимому, такие условия характерны для относительно слабого развития сульфат-редуцирующих процессов и невысоких скоплений сероводорода в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В стадию катагенеза осадочные породы вступают, имея в своем составе серу в виде осадочно-диагенетических сульфидов и гипсо-ангидритов эвапоритовых отложений.

Сера осадочно-диагенетических сульфидов в относительно мягких физико-химических условиях катагенеза остается неизменной, и тем самым надолго в масштабах геологического времени выходит из круговорота, часть ее возвращается в круговорот только в ходе поверхностного выветривания.

Наоборот, сульфатная сера эвапоритов оказывается в условиях катагенеза неустойчивой. В контакте с органическим веществом она восстанавливается и уходит из разреза в виде сероводорода. Процесс катагенетической редукции сульфатов имеет планетарное значение. За геологическую историю огромное количество сульфатов было восстановлено и огромное количество углеводородов оказалось уничтоженным сульфатредуцирующими бактериями или окислено сульфатами при высоких температурах. Этот процесс фиксируется в изотопном составе серы оставшихся сульфатов, в которых накапливается избыток тяжелого изотопа серы. Локальные участки утяжеления серы сульфатов эвапоритов встречаются повсеместно. В древних (например, кембрийских, девонских) эвапоритах он проявлен регионально, и понадобились специальные целеустремленные поиски участков эвапоритового разреза, на которых сохранились сульфаты, не затронутые катагенетическим восстановлением.

То обстоятельство, что изотопный состав серы эвапоритов на протяжении длительной геологической истории колебался в сравнительно небольших пределах относительно средней величины $\delta S = +20$, соответствующей составу серы современных океанов, служит убедительным доказательством постоянства как изотопного состава серы, так и общего солевого состава океанической воды в течение всего геологического времени, начиная, по крайней мере, с кембрия.

Сделанный вывод находится в полном соответствии с заключением Н.М. Страхова: "Морская вода, питавшая бассейны, в которых возникли галогенные формации морского типа, во все послепротерозойские времена была довольно однообразна по гидрохимическому характеру..." [Страхов, 1962, с. 429].

Подобные взгляды разделяются многими исследователями. В обобщенном виде они были выражены группой авторов в сборнике под редакцией Нэйрна [Проблемы..., 1968].

Согласно оценке Фишера [1968], даже в пермское время максимальное опреснение океанической воды не превышало 5%.

Ниже будет показано, что вывод о постоянстве состава океанической воды может быть распространен и на гораздо более древние геологические эпохи.

Планетарный геохимический процесс восстановления сульфатов эвапоритов сопровождается постоянным образованием огромных масс сероводорода. Наи-

более вероятный режим восстановления приближается к условиям ограниченного запаса сульфатов, т.е. к условиям, когда скорость восстановления сульфата близка к скорости его растворения. В подобных условиях изотопное разделение в ходе сульфат-редукции оказывается небольшим. Соответственно реально наблюдаемые значения δS для серы нефтяных вод обычно лежат в пределах от 0 до +20 и только в редких случаях переходят в область отрицательных значений.

Эти массы катагенетического сероводорода не могут исчезнуть бесследно. Видимо, значительная часть его попадает в зону окисления и снова включается в круговорот. Другая часть фиксируется в виде сульфидов в горизонтах осадочных пород или в магматических породах при контактировании их с сероводородными газами и водами.

Катагенетический сероводород нефтегазоносных провинций часто развит на огромных территориях. Он представляет собой как бы сероводородную оболочку Земли. Кажется вполне естественным предположить, что именно этот катагенетический сероводород может служить ловушкой для халькофильных элементов гидротермальных растворов, каким бы путем они не накопились в этих растворах.

Характерные особенности изотопного состава серы сероводорода действительно позволяют в некоторых случаях фиксировать его участие в образовании рудных месторождений и месторождений самородной серы. Этому вопросу посвящены четвертая и пятая главы настоящей работы.

УЧАСТИЕ СЕРЫ ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА В ЭКЗОГЕННО-ЭПИГЕНЕТИЧЕСКОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

ЭКЗОГЕННО-ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ УРАНОВЫХ РУД И МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКОВ

Урановые руды. Экзогенно-эпигенетические месторождения являются важным промышленным типом урановых руд. В то же время этот тип рудных месторождений является одним из немногих, если не единственным, для которого разработана согласованная в деталях концепция рудообразования [Экзогенные..., 1965].

Здесь рассматривается только один из типов экзогенно-эпигенетических месторождений урана, а именно месторождения кислородного пластового окисления. Руды этого типа формируются за счет пластовых вод поверхностного питания. В районах с аридным климатом грунтовые воды часто содержат повышенные концентрации урана (до 10^{-5} г/л). В водоносном горизонте (песчаники, конгломераты) растворенный в грунтовых водах кислород постепенно расходуется на окисление в породах органического вещества и соединений железа. Образуется зона пластового окисления (пластовой лимонитизации), которая постепенно перемещается по направлению движения пластовых вод. На контакте с неокисленными, сероцветными породами уран переходит в плохо растворимое четырехвалентное состояние и выпадает из раствора.

В результате на фронте движущегося потока грунтовых вод возникает поло-са (ролл) обогащения ураном. Новые порции ураносодержащих кислородных вод вызывают частичное окисление урана во фронтальной части ролла и его перетолжение в зоне восстановления, и рудный ролл постепенно перемещается в направлении потока. В зоне восстановленных осадков за границей пластового окисления могут существовать условия для генерации сероводорода и образования сульфидов. При перемещении рудной залежи сульфидная сера окисляется, сульфат окисления смешивается с сульфатом грунтовых вод и снова может быть восстановлен. Таким образом, сульфидообразование в экзогенно-эпигенетических месторождениях урана представляет собой типичный случай восстановления по модели "грунтового потока". Восстановлению подвергаются относительно легкие сульфаты грунтовых вод, к тому же на границе окислительно-восстановительной зоны возможно умножение изотопного эффекта за счет повторного окисления и восстановления серы. Следовательно, вблизи границы зоны пластового окисления возникают условия для образования очень легких сульфидов. По мере удаления от контакта при интенсивном развитии сульфат-редукции сульфат может восстанавливаться почти нацело и соответственно будут возникать сульфиды, все более обогащенные тяжелым изотопом серы.

Впервые эпигенетическая зональность в распределении изотопов серы была описана для экзогенных урановых руд плато Колорадо [Cheney, Jensen, 1966]. Общий разброс изотопного состава сульфидной серы колебался в очень широких пределах от -50 до $+20\%$, причем, самые легкие пириты возникали в зоне катагенетического обогащения пород молибденом (нордизитом), а более тяжелые — селеном. Авторами был изучен также изотопный состав серы в сероводородных водах нефтяных и газовых полей в провинции Газ Хилс. Сульфатная сера в источниках и скважинах имела значения δS от $-7,7$ до $+14,7$, а се-

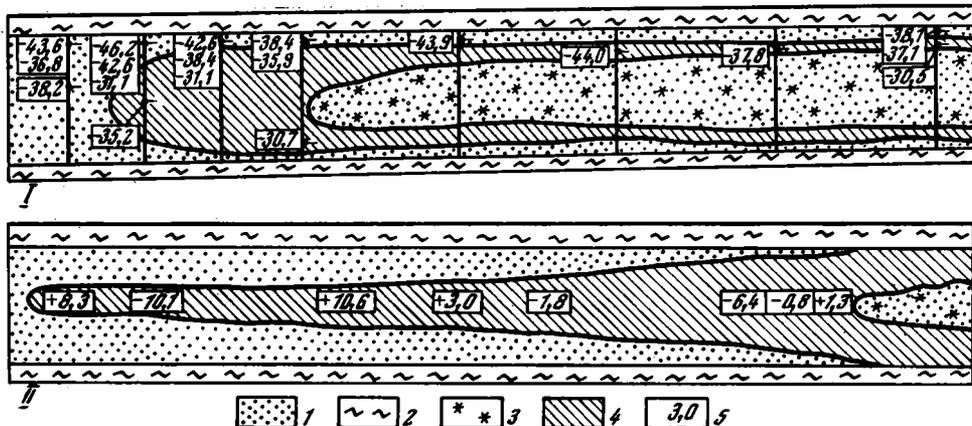


Рис. 12. Распределение изотопов серы по двум сечениям урановых роллов

I – изотопный состав серы очень легкий и сравнительно однородный по всему сечению; II – сульфидная сера закономерно утяжеляется к тыловой части рудного тела [Белый и др., 1973]

1 – пески; 2 – глины; 3 – пластово-лимонитизированные породы; 4 – рудные тела; 5 – точки опробования и значения δS

роводородная – от $-3,5$ до $-1,5\%$. Водонефтяные контакты в песчаниках плато Колорадо являлись во многих случаях зонами осаждения урановых руд. Подобный сероводород может фиксироваться при образовании катагенетических сульфидов и, в частности, в сульфидах, сопровождающих урановую минерализацию.

На рис. 12 приведены конкретные примеры рудных залежей на территории Советского Союза. Одна из них содержит пирит с очень легким изотопным составом серы без видимых закономерностей его изменения. В другой залежи соотношение условий сульфатного питания и скорости редукции было иным, и сульфиды имеют положительные значения δS , закономерно утяжеляясь по мере удаления от контакта с лимонитизированными породами [Белый и др., 1973]. Подобная закономерность была особенно четко выявлена при изучении месторождения среди угленосных пород. В песчаниках на удалении от зон пластовой лимонитизации обнаружены сульфиды с изотопным составом серы до $+40$ и даже $+68,8$. Закономерное утяжеление сульфидной серы по мере удаления от контакта зоны пластового окисления позволяет утверждать, что сульфидные конкреции в песчаниках имеют эпигенетическое происхождение [Лисицын и др., 1975].

Перечисленные и другие известные материалы [Cheney, Jensen, 1966; Wargen, 1972; Cheney, Trammell, 1975] вполне согласуются с широко распространенной гипотезой образования экзогенно-эпигенетических месторождений урана.

Медистые песчаники. Месторождения медистых песчаников по многим признакам сходны с урановыми месторождениями пластового окисления. Часто они залегают совместно. Так, в пределах рудной провинции плато Колорадо (США) выделяются, например в песчаниках, месторождения собственно урановые, ураново-медные и медные. Тем не менее существуют самые разноречивые взгляды на их образование. Одни авторы отстаивают гипотезу сингенетического образования медистых песчаников, другие – экзогенно-эпигенетическую, третьи – гидротермальную. Связана эта неопределенность прежде всего с общей сложностью процессов рудообразования, а с другой стороны – с тем обстоятельством, что на изучение месторождений типа медистых песчаников никогда не направлялись такие силы и средства, которые были затрачены на изучение урановых руд.

Что касается крупных промышленных месторождений медистых песчаников типа месторождений Медного пояса Южной Родезии, то из-за уникальности их запасов спор о происхождении руд нередко рассматри-

вался как чисто академический. Однако по мере истощения запасов и необходимости вовлечения в промышленность новых площадей и месторождений практическая важность теоретических рассуждений о генезисе руд возрастает.

При изучении изотопного состава серы медистых песчаников мы решили использовать рассмотренные данные по урановым рудам в качестве своеобразного эталона или модельного примера условий изотопного фракционирования в ходе экзогенно-эпигенетического рудообразования. Опираясь на него, В.М. Белый в лаборатории автора провел изотопные исследования некоторых месторождений медистых песчаников Советского Союза.

Западное Предуралье. Очень большое количество мелких, непромышленных месторождений и рудопоявлений медистых песчаников расположено в Западном Предуралье. Прерывистая полоса рудопоявлений протягивается в меридиональном направлении почти на 1000 км при ширине от 100 до 400 км. Оруденение приурочено к породам верхней перми, которые в восточной, приуральской, части представлены континентальными аллювиальными (дельтовыми) отложениями, а на запад переходят через прибрежно-морские фации к морским [Стратифицированные..., 1973]. Первичные сульфиды (халькозин, пирит) встречаются в виде тонкорассеянной вкрапленности или образуют конкреции замещения обломков древесины и других остатков органического вещества. По большей части первичные сульфиды частично или нацело окислены, и медная минерализация представлена малахитом и азуритом.

Многие авторы считают месторождения медистых песчаников Западного Предуралья осадочно-диагенетическими. Предполагается, что образование рудных сульфидов связано с процессом сульфат-редукции в илстом осадке.

Выше было показано, что основной особенностью осадочно-диагенетических сульфидов оказывается широкий разброс изотопных отношений серы. На рис. 13 приведены данные по изотопному составу сульфидной серы из медистых песчаников Западного Предуралья. Образцы (140 проб) были собраны в пределах 600-километровой полосы от низовьев р. Вятки до Оренбурга. За исключением двух образцов, все данные укладываются в интервал значений δS от -25 до -55 , причем 82% всех определений попадает в интервал от -35 до -55 . При таком резком, почти предельном для природных сульфидов обогащении их легким изотопом серы, разброс значений δS следует считать небольшим. Еще очевиднее относительная однородность изотопного отношения серы видна в сульфидях, собранных на территории одной группы месторождений - Каргалинской - на площади около 40 км². Здесь более 90% определений (всего 42 определения) лежит в интервале от -45 до -55 .

Обращает на себя внимание общее принципиальное сходство в распределении изотопов серы в сульфидях медистых песчаников Предуралья и в некоторых урановых роллах. Это сходство кажется удивительным, если учесть предельно высокое обогащение сульфидов легким изотопом серы, и вряд ли оно случайно. Видимо, условия образования столь легких и сравнительно однородных по изотопному составу серы сульфидов сходны. Причины накопления ³²S в сульфидях урановых роллов были рассмотрены выше. Условия залегания месторождений медистых песчаников позволяют думать, что совершенно такой же механизм изотопного фракционирования (модель грунтового потока) мог действовать и при их формировании.

Однако условия сульфат-редукции и фракционирование изотопов серы при образовании экзогенно-эпигенетических месторождений урана, как было сказано, могут быть самыми различными. Образование очень легких и однородных по изотопному составу серы сульфидов является только одной из их возможных характерных черт. В других условиях возникают сульфиды с очень широким разбросом изотопного состава серы, перекрывающим весь известный диапазон значений сульфидной серы. С подобным случаем мы сталкиваемся и на месторождении медистых песчаников Джезказгана.

Джезказган. Это известнейшее медное месторождение и ему посвящена огромная литература [Стратифицированные..., 1973; и др.]. Месторождение располагается в пределах Джезказганской впадины, выполненной лагунно-дельтовыми

Число образцов

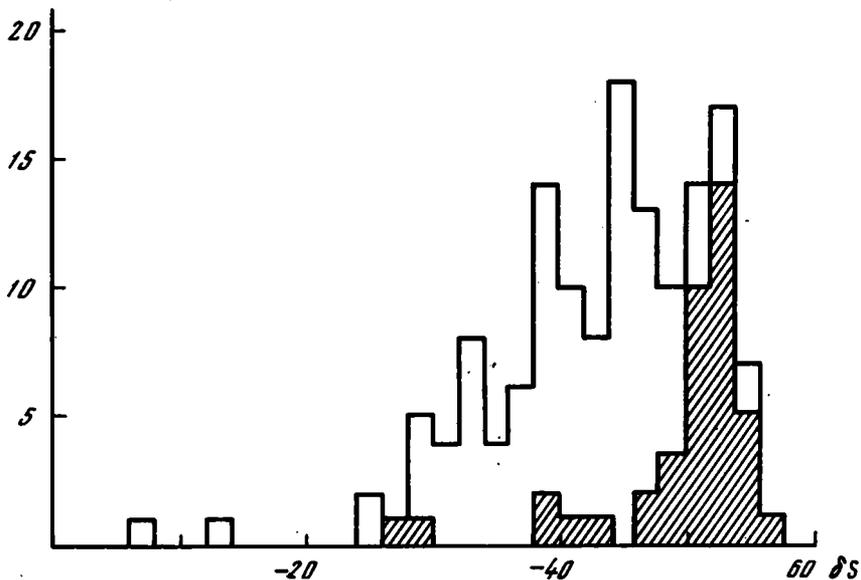


Рис. 13. Гистограмма значений δS для медистых песчаников Западного Предуралья

Заштрихованная часть графика - Каргалинская группа, по данным В.М. Белого [1973]

пестроцветными и красноцветными отложениями карбона. Первичное сульфидное оруденение приурочено к сероцветным породам. Оно представлено вкрапленностью халькозина и борнита, редко халькопирита, довольно значительна примесь галенита и сфалерита. Кроме вкрапленного, на месторождении широко распространено жильное оруденение, хотя, как правило, секущие жилы не выходят за пределы рудоносных горизонтов. При оценке условий локализации оруденения одни исследователи придают решающее значение фаціальным условиям осадконакопления, другие считают, что оруденение контролируется тектоническими факторами. В соответствии с этим строятся и представления о генезисе руд. Не вдаваясь в разбор существующих представлений, рассмотрим имеющиеся данные по изотопному составу серы (рис. 14). На нижнем графике сведены данные по рудным сульфидам и пиритам из подстилающих рудную толщу терригенных сероцветных пород визейского возраста. Последние часто содержат остатки растительного детрита и интенсивно пиритизированы. Пирит в них встречается в виде конкреций. Считается, что, по крайней мере, конкреционные выделения пирита в этой части разреза имеют "несомненную диагенетическую природу" [Богданов и др., 1971]. Однако общий разброс изотопных отношений серы в конкрециях пирита от -47 до $+70$ не свойствен осадочно-диагенетическим сульфидам. Наоборот, он является четким признаком экзогенно-эпигенетического образования пирита, как это было ярко продемонстрировано на примере уранового месторождения в угленосных породах (верхний график рис. 14) [Лисицын и др., 1975]. Не исключено, конечно, что среди сульфидов подрудной толщи присутствуют и собственно диагенетические пириты, но их выделение по изотопным данным невозможно на фоне общего широкого разброса изотопных отношений.

Подрудные визе-намюрские отложения Джекказган-Сарысуйской подзоны относятся к прибрежно-морской фации и представлены песчаниками и аргиллитами с прослоями детритовых известняков. Рудоносная толща сложена переходными прибрежно-морскими и лагунно-дельтовыми отложениями.

Таким образом, весь разрез каменноугольных отложений Джекказганского района в основном представлен терригенными пронизываемыми породами, разде-

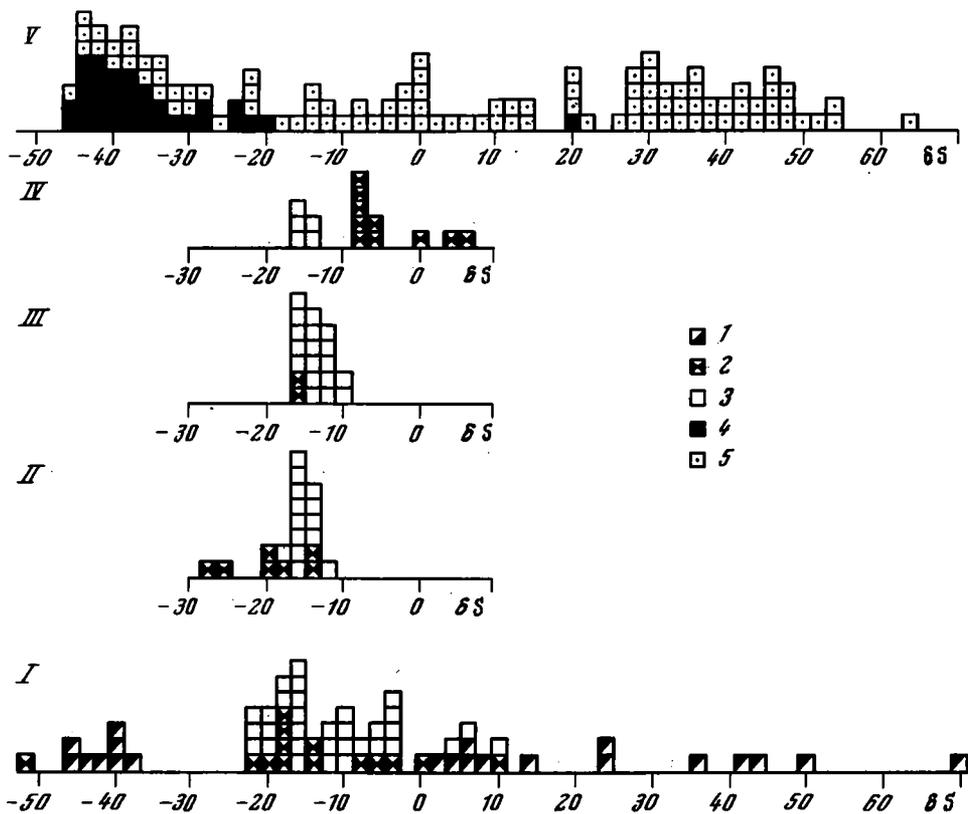


Рис. 14. Сопоставление изотопного состава сульфидной серы месторождения Джезказган и экзогенно-эпигенетического месторождения урана

I - гистограмма значений δS по месторождению Джезказган; II-IV - отдельные рудные залежи: II - Покро-Север 5-1, III - Покро-Север 4-II, IV - Златоуст 2-IV-V и 5-1 [В.М. Белый, 1973]; V - пирит из уранового месторождения в угленосных отложениях

1 - пирит из подрудных горизонтов; 2 - жильные сульфиды; 3 - вкрапленные сульфиды, по данным Ф.В. Чухрова [1968], Ю.В. Богданова, М.Н. Голубчиной [1970], Ю.В. Богданова и соавторов [1971]; 4 - угли, 5 - пески [Лисицын и др., 1975]

ленными прослоями менее проницаемых или вовсе непроницаемых аргиллитов. Это создает условия для пластовой циркуляции вод. Породы имеют часто серую окраску за счет распыленного детритового материала. Обычны включения обломков древесной растительности, часто сульфидизированных. Рудная минерализация и пиритизация безрудных пород всегда приурочены к сероцветам. В пределах рудных горизонтов встречаются безрудные участки окисленных красноцветных пород. Все это весьма напоминает обстановку формирования экзогенно-эпигенетических месторождений урана, а сопоставление I и V графиков рис. 14 свидетельствует о вероятном экзогенно-эпигенетическом образовании пирита в подрудных отложениях Джезказгана. Вместе с тем это служит косвенным указанием на вероятную эпигенетическую природу и рудной минерализации района.

Для проверки такого предположения В.М. Белый была проведена специальная работа по возможному детальному опробованию отдельных рудных тел Джезказгана. Предполагалось, что на ограниченных участках рудных залежей разброс изотопных отношений сульфидной серы в случае эпигенетической природы сульфидов будет небольшим. Как видно из графиков II-IV рис. 14, это

предположение подтвердилось. На участке Покро—Север рудные залежи 5-I и 4-II опробовались по сетке с интервалом в 20 м, при площади опробования 60×60 м в первом случае и 150×40 м — во втором. Соответственно пределы вариаций составляют от -13,3 до -17,6 при среднем значении -15,2 по 14 определениям и от -10,4 до -15,9 при среднем значении -13,7 по 18 определениям [Белый, 1973]. Осадочно-диагенетические сульфиды характеризуются обычно гораздо большим разбросом изотопных отношений серы.

Жильные сульфиды имеют несколько больший разброс изотопных отношений серы и в некоторых случаях четко отличаются от вкрапленных сульфидов (Зла-тоуст). Это означает, что образование жильных сульфидов не является следствием простого перераспределения вкрапленных. По-видимому, они возникли на разных стадиях рудообразующего процесса, и если на месторождении могли сформироваться жильные сульфиды, эпигенетическая природа которых сомнений не вызывает, то и появление рассеянной сульфидной вкрапленности может толковаться с позиций ее экзогенно-эпигенетического происхождения.

Изотопный состав серы баритов по двум определениям (+4,5 и +5,2) отвечает среднему изотопному составу сульфатной серы материкового стока. Это также подтверждает предположение, что источником сульфидной серы могли быть сульфаты грунтовых вод.

Медный пояс Замбии. Роль изотопов серы в изучении генезиса руд очень удобно показать на примере месторождений медного пояса Замбии [Медный пояс..., 1963; Dechow, Jensen, 1965].

Медный пояс Замбии — крупнейшая рудная провинция мира с общими запасами более 1 млрд. т руды [Медный пояс..., 1963]. Протяженность его превышает 500 км при ширине до 60 км. Структурное положение пояса в пределах Замбии определяется рифтовой тектоникой долин, и сами месторождения на всем протяжении пояса имеют идеальное линейное расположение. Месторождения приурочены к купольным структурам. Оруденение имеет четкий литологический и стратиграфический контроль. Почти 2/3 рудных запасов заключены в так называемых рудных сланцах. Именно эти обстоятельства послужили основанием для развития гипотезы сингенетично-осадочного происхождения руд. Эта гипотеза давала четкую основу для проведения поисково-разведочных работ и поэтому пользовалась широким признанием. Образование жильных руд в пределах пояса объяснялось сторонниками осадочно-диагенетической гипотезы последующим метаморфизмом и перераспределением руд.

Первые данные по изотопному составу серы в рудах медного пояса не внесли ясности в вопрос о происхождении сульфидов меди: эпигенетическом, гидротермальном или биогенно-осадочном [Бейтман, Иенсен, 1960]. Позже, на основе большего аналитического материала и общего прогресса в развитии этой области исследований, выводы были несколько определеннее: "Простое биогенное происхождение серы в большинстве изученных месторождений не подтверждается данными изотопного состава" и "с другой стороны, не подтверждается изотопными исследованиями и классическая концепция магматическо-гидротермального рудообразования" [Dechow, Jensen, 1965, с. 932, 933]. Невозможность прямо согласовать полученные изотопные данные с какой-нибудь определенной концепцией объяснялась авторами процессами метаморфизма, искажившими первоначальную картину распределения изотопов.

Сейчас, наверное, учитывая изложенные выше положения об особенностях поведения изотопов серы в осадочном цикле, можно решиться на более определенное заключение.

На рис. 15 суммированы данные по основным месторождениям медного пояса Замбии и сопредельным территориям. Обращают на себя внимание два обстоятельства. Во-первых, разброс значений δS в месторождениях медистых песчаников в целом невелик, примерно от -10 до +20. В пределах отдельных месторождений он еще меньше. Во-вторых, подавляющая масса сульфидов имеет значения δS , близкие к нулевым, или положительные, что совершенно не свойственно осадочно-диагенетическим сульфидам, и, очевидно, в

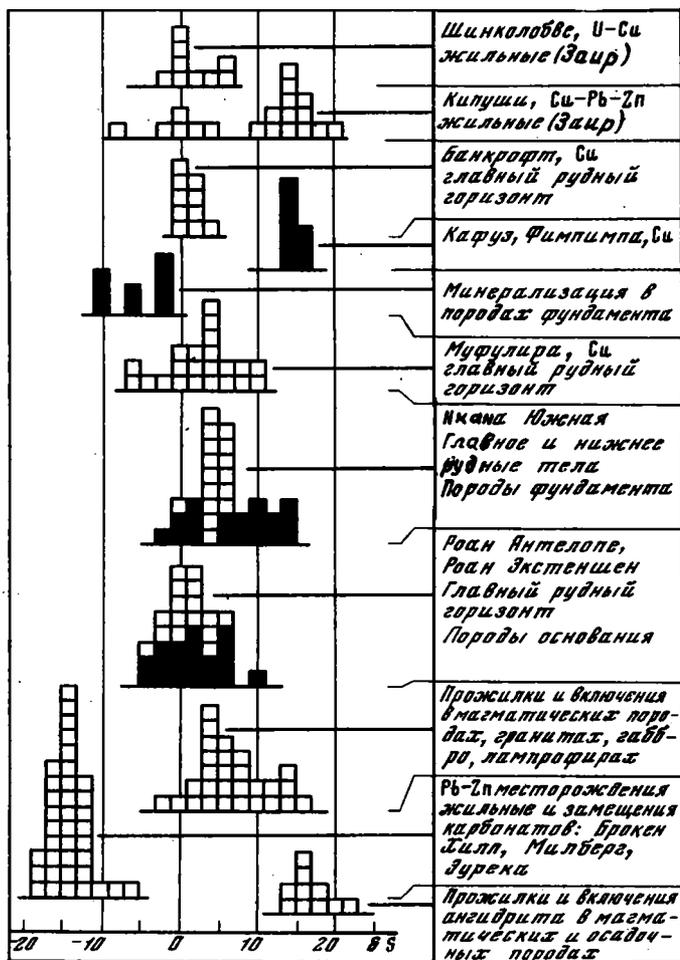


Рис. 15. Распределение изотопного состава серы в месторождениях медного пояса Центральной Африки, по данным Дешоу и Йенсена [Dechow, Jensen, 1965]

Большая часть данных относится к пластовым месторождениям меди Медного пояса Замбии. Здесь же представлены данные из минерализованных зон фундамента (черное) по жильному медно-урановому месторождению и группе месторождений свинца и цинка

крайнем своем выражении осадочная гипотеза образования медистых песчаников может быть отброшена. Ее нельзя возродить и ссылками на метаморфизм. Можно предположить, что при метаморфизме, если исключить дополнительные источники серы, произойдет усреднение изотопного состава исходной сульфидной серы осадков без его общего изменения. Мы не видим в рудах признаков такого усреднения, а общий состав принципиально отличен от состава серы осадочно-диагенетических сульфидов. Можно, конечно, допустить, что в ходе метаморфизма в осадочные породы поступает сера из иных источников, с иным изотопным составом, и именно она фиксируется в составе рудных сульфидов. Но это будет равносильно признанию эпигенетического образования руд, хотя вопрос об источнике металлов в них остается открытым.

Из всех изученных в Замбии и частично в Конго объектов [Dechow, Jensen, 1965] выделяется группа из трех свинцово-цинковых месторождений. Они отличаются относительно легким изотопным составом серы (см. рис. 15), обычным для осадочных сульфидов. Однако именно эти месторождения по условиям локализации не могут быть отнесены к осадочным, они

представляют собой трубообразные тела замещения в карбонатных породах. Таким образом, это исключение только подчеркивает правило. На основании данных по изотопному составу серы можно утверждать, что руды района Замбии-Заира образовались в ходе эпигенеза (катагенеза, метаморфизма), и источником сульфидной серы в них были сульфаты подземных вод.

До некоторой степени они, видимо, аналогичны по условиям образования рассмотренным выше рудам экзогенно-эпигенетических месторождений урана и меди. Эта аналогия состоит в следующем. В пределах медного пояса часто отмечаются повышенные концентрации урана и разрабатывается даже крупное месторождение урана и меди (Шинколюбве). Наряду с пластовыми вкрапленными в районе обычны жильные руды, в некоторых случаях имеющие самостоятельное промышленное значение. Хотя основная масса руд приурочена к главному рудному горизонту, в целом их стратиграфический размах очень большой, и минерализованными оказываются самые разные породы (аргиллиты, доломиты, песчаники, конгломераты).

Стратиграфический размах оруденения в Замбии, почти повсеместность повышенных качеств меди кажутся совершенно поразительными. Минерализованными оказываются даже породы кристаллического фундамента, причем не только кора выветривания, но и свежие породы. Так, крупная вкрапленность халькопирита отмечалась в свежих гранитах. Общая концентрация меди в гранитах иногда превышает 0,1%. Рудные сульфиды обычны в кварц-карбонатных, кварц-полевошатовых и кварц-ангидритовых жилах среди гранитов. Минерализованы и породы габброидной серии, залегающей в виде силлов и даек среди осадочных пород.

Несмотря на такое разнообразие условий проявления рудной минерализации, особенности изотопного состава сульфидной серы оказываются сходными. Это позволяет предполагать однотипность процессов сульфидообразования во всех случаях минерализации различных пород района.

Изотопный состав серы медного пояса резко отличается от состава серы рассмотренных выше экзогенно-эпигенетических месторождений относительно узким разбросом изотопных отношений и преобладанием тяжелой серы. Эти особенности лучше всего соответствуют варианту изотопного фракционирования серы в условиях "пластового восстановления". Необходимым условием осуществления пластового восстановления сульфидов должно быть наличие в разрезе осадочных сульфатов и пород или горизонтов, содержащих органическое вещество. Такие условия, по-видимому, реально существовали.

В породах района чрезвычайно широко проявлен ангидрит. Это кварц-ангидритовые прожилки в гранитах основания, прожилки ангидрита с халькопиритом в коре выветривания пород фундамента, гнезда и прожилки ангидрита в габбро и лампрофировых жилах, послонные гнезда в осадочных породах. В подрудных золотых песках в районе Нкана отмечаются эвалпоритовые отложения и в том числе слои, богатые ангидритом. В качестве косвенного признака былой солености осадочных отложений может рассматриваться развитие скаполитизированных сланцев и высокие концентрации бора. Эти и другие многочисленные примеры проявлений ангидритовой минерализации в районе [Медный пояс..., 1963] не оставляют сомнений в том, что некогда среди осадочных пород района существовали толщи ангидритов. Видимо, в ходе катагенетических и метаморфических процессов большая часть ангидрита была удалена из разреза.

Изотопный состав серы ангидритов +14 - +20. Таким образом, вся сульфидная сера в рудных месторождениях провинции могла образоваться (и, вероятно, образовалась) за счет восстановления сульфатов в условиях закрытой системы.

Осадочные породы, особенно породы рудной серии, богаты органическим веществом.

Рудные сланцы часто описываются как "углистые", а верхи рудной серии представлены угленосными сланцами. Оруденение в доломитах приурочено всегда к так называемым "загрязненным" разностям, а чистые известняки и доломиты оказываются безрудными. Не исключено, что часть органи-

ческого вещества извлекалась пластовыми водами, и при контакте последних с соленосными (ангидритоносными) породами происходила редукция сульфидов в пластовых условиях и образование сероводорода с характерным изотопным составом серы. Именно этот сероводород и послужил фиксатором рудных компонентов месторождений медного пояса.

Другие месторождения медистых песчаников. Данные по изотопному составу серы Удоканской группы месторождений [Голубчина и др., 1969] не столь систематичны, и сами месторождения только вступают в пору детального изучения. Общий разброс изотопных отношений серы от -22 до $+13$ говорит о том, что экзогенно-эпигенетические процессы определенно играли роль в образовании этих сульфидов. Не исключено, однако, что в породах могли сохраниться и осадочно-диагенетические сульфиды.

Большое количество изотопных данных получено по месторождениям знаменитых медистых сланцев верхней перми (купфершифер) Северной Европы [Marowsky, 1969]. Средние значения δS рудных сульфидов составляли от -35 до -30 , при общем разбросе от -4 до -35 . Изотопный состав серы первичных сульфатов меняется от $+11$ до $+26$. Нижнее значение отвечает изотопному составу серы пермских сульфатов, а наличие более тяжелых сульфатов говорит об участии их в процессах катагенетического восстановления. Район оруденения располагается в пределах нефтегазовой провинции, и это могло предопределить участие пермских сульфатов в процессах сульфат-редукции. Однако данных для утверждения, что именно катагенетический сероводород участвовал в формировании медных руд Северной Европы, недостаточно, равно как их недостаточно для утверждения об осадочно-диагенетическом формировании месторождений.

Большой разброс изотопных данных обнаружен в медистых песчаниках верхнедокембрийской серии Кевинауэн, штат Мичиган, США [Burrie et al., 1972]. Медное оруденение приурочено к нескольким горизонтам песчаников и сланцев дельтовых и прибрежно-морских осадков, а также частично захватывает подстилающие конгломераты. Разброс значений δS сульфидной серы в целом по месторождению составляет почти 50% при среднем значении $+3,5$. Положительные значения δS преобладают и в отдельных рудных горизонтах. Таким образом, общая картина распределения изотопов серы типична для экзогенно-эпигенетических месторождений. Поэтому, как и в других подобных случаях, можно согласиться с авторами, что сульфиды имеют биогенную природу, но усомниться в том, что они образовались на стадии диагенеза.

Очень четко роль экзогенно-эпигенетических процессов в формировании изотопного состава серы медных руд продемонстрирована на примере месторождений Маунт Гансон, Южная Австралия [Donnelly et al., 1972]. Оруденение приурочено к метаморфизованным осадочным породам верхнего протерозоя. Сульфидные минералы цементируют песчаники, выполняют трещины и зоны брекчирования в доломитах. Район месторождений располагается в пределах сухого соленого озера лагунного происхождения. По степени окисленности и характеру первичных сульфидных минералов выделяется два типа месторождений: один приурочен к приподнятым "береговым" участкам соленого озера, другой — к коренным породам под озерными отложениями. Различия в характере минерализации обоих типов руд и высокие концентрации меди в грунтовых водах района позволили выдвинуть предположение об образовании руд в породах, подстилающих озерную котловину, за счет окисления, растворения и перераспределения "береговых" руд грунтовыми водами.

В "береговых" рудах изотопный состав серы лежит в сравнительно узких пределах — от $-1,5$ до $-9,0$, при среднем значении $-5,2$. Сульфиды "озерных" руд имеют очень широкий разброс изотопных отношений от $-15,6$ до $+26,0$. Сульфаты грунтовых вод и гипсы содержат серу с довольно однородным изотопным составом от $+13,3$ до $+19,1$. Верхние значения близки к составу серы океанического сульфата и представляют собой, видимо, остатки сульфата лагунных вод, а нижние значения — результат разбавления сульфата океанического происхождения сульфатом окисления сульфидов "береговых" руд.

Предположение об образовании "озерных" руд за счет "береговых" кажется вполне вероятным, хотя вряд ли может считаться доказанным. Однако в целом мнение авторов об экзогенно-эпигенетическом образовании этих месторождений полностью согласуется с полученными ими данными по изотопному составу серы.

Таким образом, рассмотренные примеры урановых и медных месторождений в песчаниках демонстрируют участие в рудном процессе экзогенно-эпигенетического и катагенетического сероводорода. Формирование его изотопного состава в большинстве случаев происходит по модели "грунтового потока". Конкретные проявления сульфатного питания условий сульфат-редукции и изотопного фракционирования серы могут быть в каждом случае своими. В целом они приводят к появлению очень контрастных значений δS в сульфидах. Вероятно, самые легкие и самые тяжелые по изотопному составу серы сульфиды возникают именно в этих условиях, так что общий известный диапазон вариаций значений δS для экзогенно-эпигенетических сульфидов достигает 130% (от -60 до +70). Большая дисперсия изотопных отношений, существование крайне легких и крайне тяжелых по сере сульфидов и частое преобладание положительных значений δS служат характерным признаком экзогенно-эпигенетического образования этих сульфидов. В то же время могут существовать такие условия, когда при восстановлении сульфатов пластовых вод образуются сульфиды с относительно однородным изотопным составом серы. По этому признаку их также можно отличить от осадочно-диагенетических. Естественно, что при таком широком спектре условий могут возникать в некоторых случаях сульфиды с изотопным составом серы, характерным и для осадочно-диагенетических сульфидов.

Наконец, в некоторых случаях образование медного оруденения в проницаемых осадочных породах идет в условиях сульфат-редукции по модели "пластового восстановления". Образующиеся сульфиды оказываются преимущественно обогащенными тяжелым изотопом серы и однородными по составу. Видимо, часть руд Медного пояса Южной Африки образовалась таким путем. Это объясняет их по условиям формирования и изотопному составу сульфидной серы со стратиформными месторождениями свинцово-цинковых руд в осадочных породах.

СТРАТИФОРМНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ СВИНЦА И ЦИНКА

Относительно генезиса свинцово-цинковых стратиформных руд уже много десятков лет в среде геологов ведется оживленная дискуссия. Детальный обзор, посвященный этому вопросу, можно найти в работах Ф.И. Вольсона [1962] и В.И. Смирнова [1966].

Сложность проблемы состоит в том, что стратиформные месторождения часто сочетают в себе признаки сингенетично-осадочного и эпигенетически-гидротермального происхождения. Для решения вопроса нужны новые, принципиально иные области фактов, которые позволили бы подойти к традиционным вопросам с других позиций. Представляется, что не последняя роль здесь принадлежит изотопной геологии и, в частности, геологии изотопов серы. К настоящему времени выполнено большое количество работ по изучению изотопного состава серы стратиформных месторождений. Значение их часто недооценивается самими исследователями. В попытках интерпретировать результаты изотопных исследований геолог часто исходит опять-таки из традиционных, привычных ему представлений. В то же время внутренняя логика, скрытая в закономерностях распределения изотопного состава серы, нередко имеет самостоятельное значение и позволяет взглянуть на проблему под новым углом зрения.

Из большого числа публикаций, посвященных изотопному составу серы стратиформных месторождений, здесь будет рассмотрено несколько работ, наиболее ярко отражающих генетическое значение изотопных данных. Уже самые первые результаты изотопных измерений по свинцово-цинковым стратиформным рудам показали, что их трудно согласовать с представлениями об осадочно-диагене-

тическом источнике серы в рудах. Эти данные показали столь убедительными, что были предприняты попытки исследовать рудопроявления, которые по геологическим признакам казались наиболее соответствующими гипотезе осадочно-диагенетического образования рудных минералов [Виноградов, 1969а]. Предполагалось, что эти примеры послужат впоследствии природными моделями распределения изотопов серы в осадочно-диагенетических рудах. Оказалось, что выбранные объекты, действительно, могут служить моделями, но не осадочного, а катагенетического рудообразования. Поскольку вопрос этот имеет принципиальное значение, здесь будут рассмотрены некоторые из этих примеров.

Верхнеленские рудопроявления галенита. В верхнем течении р. Лены на участке между селами Сурово и Орленга известны многочисленные рудопроявления галенита в карбонатных породах ордовика. В бортах глубоко врезанной долины р. Лены вскрываются породы красноцветной толщи кембрия-ордовика. Нижняя часть разреза относится к верхнеленской свите, представленной чередованием красноцветных песчано-аргиллитовых и мергелистых пород. Видимая мощность свиты около 250 м. В верхней ее части залегает горизонт медистых песчаников. Верхнеленская свита перекрывается отложениями устькутской свиты, представленной здесь внизу доломитовыми известняками. Карбонатные отложения устькутской свиты четко выделяются в рельефе, образуя крутой, часто вертикальный уступ в верхней части склона долины р. Лены. Подножье уступа находится на высоте 250-300 м от поймы. К нижним горизонтам карбонатной толщи приурочено свинцовое оруденение. Разрез рудной пачки карбонатных пород начинается с горизонта песчанистого известняка мощностью до 0,5 м, затем идут легко различимые по своим текстурным особенностям горизонты очень плотных водорослевых и оолитовых известняков, имеющих соответственно мощности в 1,3 и 0,2 м. Оолитовые известняки постепенно переходят в плотные темно-серые известняки мощностью до 1,5 м, которые сменяются светло-серыми или желтоватыми довольно рыхлыми известняками, а выше - известковистыми песчаниками. Основное оруденение приурочено к горизонтам водорослевых и оолитовых известняков. Редкая спорадическая вкрапленность галенита встречается во вмещающих карбонатных породах. Иногда в подстилающих водорослевый горизонт песчанистых известняках встречается редкая вкрапленность халькозина. Основной горизонт медного оруденения в песчаниках верхнеленской свиты находится примерно на 50 м ниже горизонта свинцового оруденения.

Свинцовая минерализация прослежена по обоим бортам долины р. Лены, примерно на протяжении в 60 км, но развита она не повсеместно, а на отдельных участках. Разведочные работы, которые проводились здесь Иркутским геологическим управлением, показали, что в стороны от долины р. Лены интенсивность оруденения постепенно уменьшается. Наиболее характерной чертой свинцового оруденения Верхней Лены является его строгая приуроченность к одной и той же незначительной по мощности части разреза на всей огромной территории галенитовых проявлений. Этот четкий стратиграфический контроль оруденения, широкое площадное развитие его, отсутствие на прилегающей территории признаков магматической деятельности заставляют многих исследователей склоняться в пользу концепции осадочного накопления свинцовых руд. По мнению М.М. Константинова [1963, с. 67], "осадочное происхождение медных и свинцово-цинковых рудопроявлений в Ленском районе, сингенетичных вмещающим осадочным рудоносным породам, в настоящее время ни у кого не вызывает сомнений". Даже если не принимать в расчет излишнюю категоричность подобного утверждения, обоснованность его достаточно велика. Именно это обстоятельство заставило нас при первой представившейся возможности посетить свинцовые месторождения Верхней Лены. Представлялось, что собранный материал послужит эталоном осадочных сульфидных месторождений. Образцы галенита были собраны практически со всех основных рудопроявлений на 60-километровом протяжении района оруденения. Образцы отбирались в естественных обнажениях и в отвалах старых разведочных канав. В пределах каждого месторождения образцы брались через 150-200 м. В результате со-

бренный материал достаточно представителью характеризует в целом огромную площадь галенитовых рудопроявлений Верхней Лены.

Уже при полевом сборе материала было обращено внимание на своеобразные формы выделения галенита. Иногда галенит встречается в виде мелкой вкрапленности в чрезвычайно плотных карбонатных породах, однако чаще выделения его явно приурочены к пустоткам и трещинкам в карбонатах. В пустотках галенит отлагается совместно с вторичным кальцитом. В прожилках галенит также иногда сменяется по простирацию кальцитом. Наиболее обильные выделения галенита приурочены к зонам и плоскостям скопления, которые характеризуются неровной занозистой поверхностью, покрытой тонкой корочкой кальцита. Выделения галенита в пустотках представляют собой прекрасно выраженные кристаллы, достигающие в поперечнике 1–2 см. Все эти признаки явно указывают на эпигенетический характер оруденения. Даже если считать накопление галенита первично-осадочным, придется признать его последующую перекристаллизацию и перемещение на то или иное расстояние в пределах горизонта. Такая постановка вопроса делает факт стратиграфической приуроченности оруденения одинаково неубедительным и для осадочного, и для эпигенетического генезиса руд. Действительно, перераспределение первичноосадочного свинца в породах происходило в растворах. Почему эти растворы не выходили за пределы столь небольшого по мощности горизонта оруденения? Видимо, условия для движения растворов и повторного осаждения сульфидов именно в данном горизонте были наиболее благоприятны. Но тогда и при любом другом, не осадочном источнике металлов отложение их должно было бы произойти в этом же горизонте. Если учесть еще, что в Верхнеленском районе существует структурный контроль оруденения, и, по данным С. Галабурды (цитируется по М. М. Константинову [1963, с. 69]), обогащенные свинцом участки приурочены к брахисинклинальным впадинам второго порядка, вытянутым цепочкой вдоль Ленской депрессии, станет ясно, что сингенетичность свинцового оруденения Верхней Лены вовсе не так однозначна, как это часто считается. Явно противоречат представлениям о сингенетичности руд и данные изотопного состава серы из галенитов Верхней Лены.

Изотопный состав серы в галенитах верхнеленских месторождений характеризуется незначительным облегчением в среднем на 5‰ по сравнению с составом серы метеоритного троилита (табл. 14). Подобные значения δS не свойственны осадочным сульфидам, но часто встречаются в сероводородных водах осадочных толщ. Катагенетическое восстановление сульфатов в горизонтальных подземных вод при достаточно медленной в условиях неограниченного запаса сульфатов приводит к образованию сероводородной серы с нулевыми и даже отрицательными значениями δS . Катагенетическое происхождение серы верхнеленских сульфидов следует также из ее удивительно однородного изотопного состава, который выдерживается на огромной площади развития свинцовых руд. В пределах отдельных рудных участков колебания в изотопном составе серы составляют всего несколько промилль. Максимальное различие в составе серы из галенитов различных участков оруденения, разбросанных на протяжении 60 км, не выходит за пределы 6‰. Столь однородный изотопный состав серы совершенно исключает возможность ее осадочно-диагенетического образования. Восстановление сульфатов происходило, по-видимому, в горизонтах осадочных пород под влиянием органического вещества. Признаки битуминозности пород легко обнаруживаются по запаху при раскалывании образцов. Не исключено, что битуминозность карбонатов представляет собой остатки былой нефтеносности пород. Район Верхней Лены считается перспективным в отношении нефтеносности, и сейчас здесь ведутся поисково-разведочные работы на нефть.

Фосфоритовые конкреции Подолии. В Подолии в толще предположительно ордовикских глинистых сланцев широко развиты шаровые конкреции фосфоритов. Размер их колеблется от нескольких сантиметров до нескольких десятков сантиметров, а в исключительных случаях до 1 м. В поперечном сколе конкреции имеют радиально-лучистое строение, между лучами фосфорита образуются

Таблица 14

Изотопный состав серы в галенитах различных участков верхнеленских рудопроявлений

Ильингский	Суровский	Медвежий	Дядинский	Басовский	Орленгский
-5,0	-3,1	-1,6	-3,1	-3,3	-2,8
-5,2	-3,5	-2,2	-3,7	-6,6	-4,8
-5,3	-4,3	-2,3	-4,5	-7,2	-5,8
-7,2	-4,5	-3,8		-7,5	-5,9
	-4,5	-4,3			-6,4
	-5,2	-4,5			
		-7,5			

радиальные шелевидные полости неправильной формы; звездообразные полости обнаруживаются также в центральных частях большинства конкреций.

Иногда внутренние полости фосфоритовых конкреций частично заполняются рудными минералами, преимущественно галенитом, реже сфалеритом. Изредка в ассоциации со сфалеритом или галенитом встречаются мелкие выделения халькопирита. Подобные находки известны в долине р. Ушицы, где они были детально изучены и описаны рядом авторов [Лазаренко, 1947; Фурман, 1953; Константинов, 1963; Копелиович 1965; и др.]. Несмотря на то что рудные скопления не представляют промышленной ценности, интерес к их изучению очень высок. Он определяется своеобразием сульфидных выделений. Как всегда, существуют противоположные взгляды на образование рудных минералов в фосфоритовых конкрециях. Четкая стратиграфическая приуроченность фосфоритового горизонта, выделение рудных минералов внутри фосфоритовых конкреций, имеющих явно осадочно-диагенетическое образование, широкое распространение оруденения по площади служат, по мнению М.М. Константинова [1963], неоспоримым доказательством осадочного происхождения сульфидов. Концентрация их связана с сорбцией металлов фосфатным веществом и последующим перераспределением их в ходе раскристаллизации фосфатов. Детальные минералогические исследования Е.К. Лазаренко [1947] и Е.П. Фурман [1953] привели авторов к выводу о наложенном, эпигенетическом образовании сульфидов. Металлические компоненты, по их мнению, проникали в уже сформированную конкрецию, заполняя ее внутренние полости.

Весной 1968 г. автору удалось собрать в долине р. Ушицы достаточно представительную коллекцию сульфидоносных фосфоритовых конкреций. Наиболее богатыми участками здесь являются окрестности сел Миньковцы и Тимково [Фурман, 1953]. Рудоносные конкреции залегают в верхней части глинистых отложений ордовика. Как правило, выделения рудных минералов встречаются в центральных полостях мелких фосфоритовых конкреций размером до 10 см. В более крупных конкрециях рудные минералы встречаются реже и главным образом вдоль продольных шелевидных пустот конкреции. Создается впечатление, что в крупных конкрециях металл высаживается по ее периферийным частям, не успев проникнуть в центральную полость. Если в крупных конкрециях присутствуют одновременно галенит и сфалерит, первый задерживается в шелевидных полостях на периферии конкреции, а последний проникает в ее центральную полость.

Сопоставление особенностей распределения изотопов серы на стадиях диагенеза и эпигенеза осадочных пород, проведенное выше, показывает, что для уверенных выводов требуется представительный статистический материал. Наибольшее число образцов было изучено из района с. Миньковцы. Здесь рудоносные конкреции собраны по левому борту долины р. Ушицы на протяжении около 1 км вдоль течения реки и по ее левому притоку на протяжении 500-700 м

от борта долины. Село Тимково расположено ниже по течению р. Ушицы на расстоянии около 7 км от с. Миньковцы. В районе с. Тимково конкреции собраны на правом борту долины на протяжении около 500 м вдоль долины и на 200–300 м в сторону от нее по одной из промоин. Один образец галенита изучен из окрестностей с. Верхнее Кужелово, расположенного на левом борту долины р. Ушица у плотины примерно в 6 км вверх по течению реки от с. Миньковцы. Верхние горизонты ордовика здесь смыты меловой трансгрессией, и в основании меловых известняков лежит богатый горизонт перемытых фосфоритовых конкреций. В перемытых фосфоритовых конкрециях галенит содержится часто, но в ничтожных количествах. Проанализированный сульфидный материал характеризует в целом большую площадь распространения фосфоритовых конкреций. Крайние точки опробования отстоят друг от друга почти на 13 км вдоль долины реки. Следует отметить, что во всех просмотренных обнажениях (около 10), расположенных в промежутках между указанными районами опробования, всегда обнаруживаются хотя бы незначительные количества галенита.

Рассмотрим результаты определений изотопного состава серы в фосфоритах Подолии:

Миньковцы		Малая Побояна	
Галенит	12,5	Галенит	15,5
"	13,2	"	11,7
"	12,4		
"	10,4	Тимково	
"	12,9	Галенит	13,0
"	11,9	"	13,0
"	13,2	"	13,0
"	13,7	"	13,7
"	12,5	"	13,5
Сфалерит	17,4	Сфалерит	13,2
"	15,6	Халькопирит	13,2
"	16,5	"	15,6
Халькопирит	16,5	Верхнее Кужелово	
"	12,6	Галенит	12,4
"	15,6		

Сульфидная сера фосфоритовых конкреций Подолии обладает чрезвычайно ярко выраженными характерными особенностями. Во-первых, эта сера тяжелая, среднее значение δS около +13. Такой изотопный состав однозначно указывает на сульфатный источник сульфидной серы. В то же время тяжелая сера не свойственна сульфидам диagenетического происхождения. Сульфиды, обогащенные тяжелым изотопом ^{34}S , обычно образуются при катагенетическом восстановлении осадочных сульфатов. Во-вторых, изотопный состав сульфидной серы исключительно однороден на огромной площади опробования. Для галенита, например, крайние значения δS лежат в пределах от +10,4 до +13,7, т.е. максимальное различие составляет всего около 5%. Узкий разброс изотопных отношений сульфидной серы свойствен эпигенетическим сульфидам, возникающим в условиях пластовой редукции сульфата. Наиболее ярким представителем эпигенетической сульфидной серы со столь выдержанным на огромных территориях изотопным составом является сероводород нефтяных вод.

Таким образом, изотопный состав сульфидной серы из фосфоритовых конкреций Подолии однозначно указывает на эпигенетический характер оруденения. Наиболее вероятным источником сульфидной серы являются пластовые сульфатные воды, обогащенные органическим веществом.

Из приведенных данных видно, что сера сфалерита всегда несколько утяжелена (на 3–5%) по сравнению с серой галенита. Менее четко такое утяжеление проявлено у халькопирита, изотопный состав серы которого колеблется между значениями δS галенита и сфалерита. В теоретически рассчитанном равновесном ряду [Sakai, 1968] парагенные сульфиды располагаются как раз в той последовательности, которая обнаружена в фосфоритах. Если сульфиды вы-

Таблица 14

Изотопный состав серы в галенитах различных участков верхнеленских рудопроявлений

Ильингский	Суровский	Медвежий	Дядинский	Басовский	Орленгский
-5,0	-3,1	-1,6	-3,1	-3,3	-2,8
-5,2	-3,5	-2,2	-3,7	-6,6	-4,8
-5,3	-4,3	-2,3	-4,5	-7,2	-5,8
-7,2	-4,5	-3,8		-7,5	-5,9
	-4,5	-4,3			-6,4
	-5,2	-4,5			
		-7,5			

радиальные шелевидные полости неправильной формы; звездообразные полости обнаруживаются также в центральных частях большинства конкреций.

Иногда внутренние полости фосфоритовых конкреций частично заполняются рудными минералами, преимущественно галенитом, реже сфалеритом. Изредка в ассоциации со сфалеритом или галенитом встречаются мелкие выделения халькопирита. Подобные находки известны в долине р. Ушицы, где они были детально изучены и описаны рядом авторов [Лазаренко, 1947; Фурман, 1953; Константинов, 1963; Копелиович 1965; и др.]. Несмотря на то что рудные скопления не представляют промышленной ценности, интерес к их изучению очень высок. Он определяется своеобразием сульфидных выделений. Как всегда, существуют противоположные взгляды на образование рудных минералов в фосфоритовых конкрециях. Четкая стратиграфическая приуроченность фосфоритового горизонта, выделение рудных минералов внутри фосфоритовых конкреций, имеющих явно осадочно-диагенетическое образование, широкое распространение оруденения по площади служат, по мнению М. М. Константинова [1963], неоспоримым доказательством осадочного происхождения сульфидов. Концентрация их связана с сорбцией металлов фосфатным веществом и последующим перераспределением их в ходе раскристаллизации фосфатов. Детальные минералогические исследования Е. К. Лазаренко [1947] и Е. П. Фурман [1953] привели авторов к выводу о наложенном, эпигенетическом образовании сульфидов. Металлические компоненты, по их мнению, проникали в уже сформированную конкрецию, заполняя ее внутренние полости.

Весной 1968 г. автору удалось собрать в долине р. Ушицы достаточно представительную коллекцию сульфидоносных фосфоритовых конкреций. Наиболее богатыми участками здесь являются окрестности сел Миньковцы и Тимково [Фурман, 1953]. Рудоносные конкреции залегают в верхней части глинистых отложений ордовика. Как правило, выделения рудных минералов встречаются в центральных полостях мелких фосфоритовых конкреций размером до 10 см. В более крупных конкрециях рудные минералы встречаются реже и главным образом вдоль продольных шелевидных пустот конкреции. Создается впечатление, что в крупных конкрециях металл высаживается по ее периферийным частям, не успев проникнуть в центральную полость. Если в крупных конкрециях присутствуют одновременно галенит и сфалерит, первый задерживается в шелевидных полостях на периферии конкреции, а последний проникает в ее центральную полость.

Сопоставление особенностей распределения изотопов серы на стадиях диагенеза и эпигенеза осадочных пород, проведенное выше, показывает, что для уверенных выводов требуется представительный статистический материал. Наибольшее число образцов было изучено из района с. Миньковцы. Здесь рудоносные конкреции собраны по левому борту долины р. Ушицы на протяжении около 1 км вдоль течения реки и по ее левому притоку на протяжении 500-700 м

от борта долины. Село Тимково расположено ниже по течению р. Ушицы на расстоянии около 7 км от с. Миньковцы. В районе с. Тимково конкреции со- браны на правом борту долины на протяжении около 500 м вдоль долины и на 200–300 м в сторону от нее по одной из промоин. Один образец галенита изучен из окрестностей с. Верхнее Кужелово, расположенного на левом борту долины р. Ушица у плотины примерно в 6 км вверх по течению реки от с. Минь- ковцы. Верхние горизонты ордовика здесь смыты меловой трансгрессией, и в основании меловых известняков лежит богатый горизонт перемытых фосфори- товых конкреций. В перемытых фосфоритовых конкрециях галенит содержится часто, но в ничтожных количествах. Проанализированный сульфидный материал характеризует в целом большую площадь распространения фосфоритовых конкре- ций. Крайние точки опробования отстоят друг от друга почти на 13 км вдоль долины реки. Следует отметить, что во всех просмотренных обнажениях (око- ло 10), расположенных в промежутках между указанными районами опробо- вания, всегда обнаруживаются хотя бы незначительные количества галенита.

Рассмотрим результаты определений изотопного состава серы в фосфоритах Подолии:

Миньковцы		Малая Побояна	
Галенит	12,5	Галенит	15,5
"	13,2	"	11,7
"	12,4		
"	10,4	Тимково	
"	12,9	Галенит	13,0
"	11,9	"	13,0
"	13,2	"	13,0
"	13,7	"	13,7
"	12,5	"	13,5
Сфалерит	17,4	Сфалерит	13,2
"	15,6	Халькопирит	13,2
"	16,5	"	15,6
Халькопирит	16,5	Верхнее Кужелово	
"	12,6	Галенит	12,4
"	15,6		

Сульфидная сера фосфоритовых конкреций Подолии обладает чрезвычайно ярко выраженными характерными особенностями. Во-первых, эта сера тяжелая, среднее значение δS около +13. Такой изотопный состав одно- значно указывает на сульфатный источник сульфидной серы. В то же время тяжелая сера не свойственна сульфидам диагенетического происхождения. Суль- фиды, обогащенные тяжелым изотопом ^{34}S , обычно образуются при катагенети- ском восстановлении осадочных сульфатов. Во-вторых, изотопный состав суль- фидной серы исключительно однороден на огромной площади опробования. Для галенита, например, крайние значения δS лежат в пределах от +10,4 до +13,7, т.е. максимальное различие составляет всего около 5%. Узкий разброс изотоп- ных отношений сульфидной серы свойствен эпигенетическим сульфидам, возни- кающим в условиях пластовой редукции сульфата. Наиболее ярким представите- лем эпигенетической сульфидной серы со столь выдержанным на огромных тер- риториях изотопным составом является сероводород нефтяных вод.

Таким образом, изотопный состав сульфидной серы из фосфоритовых конкре- ций Подолии однозначно указывает на эпигенетический характер оруденения. Наиболее вероятным источником сульфидной серы являются пластовые сульфат- ные воды, обогащенные органическим веществом.

Из приведенных данных видно, что сера сфалерита всегда несколько утяже- лена (на 3–5%) по сравнению с серой галенита. Менее четко такое утяжеле- ние проявлено у халькопирита, изотопный состав серы которого колеблется между значениями δS галенита и сфалерита. В теоретически рассчитанном рав- новесном ряду [Sakai, 1968] парагенные сульфиды располагаются как раз в той последовательности, которая обнаружена в фосфоритах. Если сульфиды вы-

падают из одного и того же раствора, причем сохраняются условия равновесного термодинамического обмена в системе сульфид осадка — сульфид раствора, то сера сфалерита будет несколько тяжелее серы халькопирита, а последняя, в свою очередь, тяжелее серы галенита. В условиях термодинамического равновесия наблюдаемое различие в изотопном составе серы сфалерита и галенита отвечает температуре 150–250°C [Kajiwara et al., 1969].

Независимо от способа объяснения обнаруженного различия, последнее несущественно и не изменяет вывода о чрезвычайной однородности изотопного состава серы в сульфидах фосфоритовых конкреций. Сульфиды эпигенетичны по отношению ко времени образования фосфоритовых конкреций и, следовательно, вмещающих их пород. Изотопный состав сульфидной серы указывает на образование ее в стадию катагенеза осадочных пород.

Разумеется, результаты изучения изотопного состава сульфидной серы сами по себе ничего не могут сказать об источниках тяжелых металлов. Некоторые соображения по этому поводу, основанные на косвенных данных, будут высказаны ниже. Здесь отметим только, что при эпигенетическом характере оруденения неперемнная приуроченность сульфидов к фосфоритовым конкрециям трудно объяснима, и было бы странно, если бы в районе не обнаруживались иные формы выделения сульфидных минералов. В действительности сульфидная, главным образом галенитовая, минерализация широко развита в осадочном платформенном чехле Подолии. Это обычно тонкие секущие прожилки и редкая мелкая вкрапленность в песчаниках и известняках. Данные о рудопроявлениях свинца и цинка в Подольском Приднестровье были суммированы в работе Л.Г. Ткачук и Э.Я. Жовонского [1968]. Большое количество сведений о распространенности сульфидной минерализации в палеозойских отложениях Подолии собрано также в работе А.В. Копелиовича [1965].

Детально вопросы размещения и генезиса свинцово-цинкового оруденения в Подольском Приднестровье и по южной и западной окраинам Восточно-Европейской платформы рассмотрены в работах С.В. Нечаева [1972], который представил автору образцы сульфидов из рудопроявлений западного склона Украинского щита. Четыре из них относились к фосфоритовым конкрециям Подолии. Остальные результаты, приведенные в табл. 15, определенно указывают, что источником сульфидной серы были сульфаты, вероятнее всего, морского происхождения, которые подверглись восстановлению на стадии катагенеза.

Таким образом, данные по изотопному составу сульфидной серы из фосфоритовых конкреций Подолии и из других рудопроявлений района находятся в полном соответствии с представлениями об образовании сульфидов на стадии катагенетических преобразований пород.

Промышленные месторождения свинцово-цинковых руд среди осадочных пород. В табл. 16 сведены в обобщенном виде данные по некоторым месторождениям свинца и цинка стратиформного типа. Они столь определенны и показательны, что не требуют подробных комментариев.

Каменный материал по месторождениям Швеции был представлен автору С.В. Нечаевым. Оруденения приурочены к осадочным породам верхнего протерозоя — нижнего палеозоя. По характеру и стратиграфической приуроченности они очень сходны с рудопроявлениями западного склона Украинского щита [Нечаев, 1971]. Изотопный состав серы в рудах определенно указывает на образование сульфидной серы руд за счет сульфатов эвапоритов в условиях "пластового восстановления". Один из образцов барита содержал серу с $\delta S = +19,4$, что, видимо, близко к составу серы исходных сульфатов нижнепалеозойских эвапоритов.

На территории Западной Канады известен ряд типичных стратиформных месторождений и рудопроявлений свинца и цинка. Один из рудных районов — Банф-Филд — располагается в южной части Западной Канады. Оруденение здесь приурочено в рифовым известнякам среднего кембрия. Наибольшей известностью пользуется крупный рудный район Пайн-Поинт, расположенный на южном побережье Большого Невольничьего озера. Рудная зона в виде полосы шириной в несколько километров прослежена почти на 55 км по простиранию с

Таблица 15

Изотопный состав сульфидной серы в рудопроявлениях западного склона Украинского щита

Минерал	Форма выделения	Стратиграфическое положение	Рудопроявление	δS
Галенит	Цемент в песчанике	Верхний ордовик	Верхняковцы	+5,1
"	То же	Нижний кембрий	Заречанка	+18,9
Пирит	"	Венд	Кривчаны	0,0
"	"	"	Озаринцы	+27,3
Сфалерит	"	"	Свидова	+4,5
"	"	"	Золотогорка	+3,6
"	"	"	Бахтын	+3,6
Галенит	Прожилок в песчанике	"	Миньковцы	-0,7
Пирит	То же	"	Ярышев	+10,2
Сфалерит	"	"	Воеводчинцы	-1,1
Галенит	Послойная линза	"	Немия	+3,0

Примечание. Образцы представлены С.В.Нечаевым [1972].

востока на запад. На востоке естественной границей ее является эрозийный срез, а на западе рудоносные горизонты постепенно погружаются, и действительная протяженность их остается неизвестной. Оруденение приурочено в основном к рифовым фациям среди мощных толщ доломитизированных карбонатов среднего девона. Несколько месторождений было открыто также в рифовых отложениях верхнего девона при разведочном бурении на нефть.

Модель формирования стратиформных месторождений района Пайн-Поинт и других подобных месторождений [Beales, Jackson, 1968] хорошо согласуется с конкретным геологическим материалом. По мнению авторов, приуроченность большей части месторождений к фации барьерных рифов объясняется высокой пористостью и хорошей проницаемостью слагающих их пород. Образование сульфидных руд вызвано смешением металлонесных пластового типа вод с сероводородом, проникающим из газовых ловушек. Сероводород возникает в результате редукции обильных здесь сульфатов эвапоритов углеводородами. Западная Канада является крупнейшим производителем нефти и газа, залежи которых приурочены в основном к отложениям девона. Проявления нефти и битумов известны и непосредственно в районе Пайн-Поинт. Металлы накапливаются в подземных водах при их взаимодействии с вмещающими главным образом глинистыми отложениями (десорбция). По мнению авторов, месторождения Пайн-Поинт, безусловно, не являются сингенетическими. Этот вывод основан на следующих фактах. Ориентировка кристаллов и коллоидные текстуры руд указывают на образование их в готовых пустотах и брекчированных зонах; образование пустот, связанных с брекчированием пород, и заполнение этих пустот битумами произошло до момента рудообразования; жидкие включения в сфалерите содержат значительно более концентрированные растворы, чем нормальная морская вода [Roedder, 1968], и, наконец, изотопный состав сульфидной серы также свидетельствует против сингенетического накопления руд.

Изотопный состав серы рудных месторождений Пайн-Поинт изучен с большой детальностью [Sasaki, Krouse, 1969]. Авторы провели опробование изо-

Таблица 16

Изотопный состав серы в рудных сульфидах некоторых свинцово-цинковых месторождений стратиформного типа

Месторождение	Минерал	Число определений	Пределы колебаний	Среднее
Швеция				
Лайсвалль		3	24,0-27,4	25,7
Ванбо		8	10,8-20,3	16,7
Бода		2	13,1-15,2	14,1
США, Верхний Миссисипи				
Бутай	Галенит	22	7,4-11,3	8,7
"	Сфалерит	39	11,4-19,0	13,3
Элмо	Галенит	4	10,3-11,4	10,9
"	Сфалерит	6	13,7-15,0	14,4
Блекстоун	Галенит	8	6,8-10,2	8,8
"	Сфалерит	3	15,1-15,3	15,2
Канада				
Пайн-Поинт		122	12,6-24,1	20,1
Австралия				
Брокен Хиллз		69	-1,5-4,7	0,9
Маунт Айза, серия А		7	7,3-12,2	8,9
Там же, серия В		7	10,3-14,5	12,6
Кептенс Флет		31	6,0-10,2	8,4
Росбери		26	8,8-15,5	11,2
Дьюгалд Ривер		7	2,0-4,5	3,1
СССР				
Миргалмсай	Галенит	19	-9,7-6,4	0,4
"	Сфалерит	11	1,5-7,3	4,6
Сардана, группа месторождений		10	17,4-29,9	22,2

точного состава серы из различных рудных тел, выполнив 156 определений. Те закономерности в распределении изотопов серы стратиформных руд, которые уже отмечались выше, проявлены на месторождениях Пайн-Поинт с наибольшей четкостью. Сульфидная сера здесь утяжелена в среднем на 20‰ и удивительно однообразна по своему изотопному составу (см. табл. 16). Максимальный разброс изотопных отношений по 122 определениям сульфидов лежал в пределах от +13,8 до +23,5 со средним значением +20,1 и стандартным отклонением от среднего $\pm 2,6$. Такой изотопный состав сульфидной серы свидетельствует об образовании сульфидов за счет эпигенетического сероводорода, выделяющегося в горизонтах пластовых (нефтяных) вод при редукции сульфатов. Источником сульфатной серы могли явиться горизонты гипсов и ангидритов, характерные для среднего девона.

Изотопный состав серы ангидритов за пределами рудного поля почти в точности равен составу сульфидной серы свинцово-цинковых руд. Такой же изотопный состав имеет и сера гипса из прожилков в пределах рудных зон. Образование прожилкового гипса, безусловно, связано с переотложением осадочных сульфатов. Иногда в гипсовых прожилках встречается тонкораспыленная элементарная сера. Судя по двум определениям изотопного состава (+22,2 и

+23,5), ее образование связано с окислением сульфидной серы. Столь же тяжелая элементарная сера обнаружена в пустотах в ассоциации с битумами (+14,5; +17,0 и +21,0). Ее образование также связано с частичным окислением сероводорода. Характерно, что сера, входящая в состав битумного вещества, имеет иной, более легкий изотопный состав (от +3,3 до +7,0). Это означает, что сера битумов имеет иное происхождение и никак не связана с тем сероводородом, который генерировался при взаимодействии битумов с сульфатами и участвовал в рудообразовании. Таким образом, наиболее вероятным источником серы в рудах Пайн-Поинт являются сульфатные отложения среднего девона, поступающие с рассолами или растворами из расположенных неподалеку скоплений эвапоритов [Sasaki, Krouse, 1969].

К подобным выводам приводят и данные по изотопному составу серы из стратиформных свинцово-цинковых месторождений района Банф-Филд в Западной Канаде [Evans et al., 1968]. Сульфидная сера в них также утяжелена по сравнению с серой метеоритов и однородна в пределах каждого из месторождений, хотя для отдельных месторождений различается. Учитывая геологические особенности размещения месторождений и изотопный состав их серы, авторы пришли к выводу, что для формирования рассматриваемых руд необходимо соблюдение следующих условий [Evans et al., 1968]: 1) наличие благоприятных горизонтов, содержащих углеводороды, серу и металлы; 2) миграция нефти и природного газа в ловушки-коллектора типа рифовых фаций; 3) наличие ниже газонефтяных горизонтов рассолов с повышенными концентрациями свинца и цинка; 4) смешение металлоносных рассолов с сероводородными газами.

Классическим примером стратиформных руд являются свинцово-цинковые месторождения долины р. Миссисипи.

Рудный район долины р. Миссисипи располагается в пределах Северо-Американской платформы. Кристаллические породы докембрия перекрыты здесь мощной пачкой осадочных отложений нижнего палеозоя (кембрий, ордовик). Основные рудные тела приурочены к известнякам и доломитам различных стратиграфических горизонтов от кембрия до пенсильвания (карбон). Породы часто содержат включения твердых и жидких битумов. В Канзасе небольшие количества сфалерита обнаружены в эксплуатационных нефтяных скважинах на глубинах свыше 1500 м [Тюрнор, 1959]. Рудная минерализация имеет в большинстве случаев послойное распределение, хотя очень часто послойное оруденение сочетается с секущими прожилками, и в целом рудное тело приобретает характер штокверка [Смирнов, 1966]. Иногда оруденелыми оказываются приразломные зоны внутриформационных брекчий неясного происхождения [Bastin, 1939]. Обычно всеми исследователями миссисипских руд подчеркивается структурный контроль оруденения. В большинстве случаев, хотя и не всегда, оруденение приурочено к пологим купольным структурам, к флексурным перегибам пластов или к зонам разломов [Bastin, 1939; Ohle, 1959; Тюрнор, 1959].

Данные по изотопному составу серы [Pinckney, Rafter, 1972] определенно свидетельствуют об образовании сульфидной серы за счет осадочных сульфатов морского происхождения (эвапоритов). В условиях реализации модели "пластового восстановления" и модели смешения могли возникнуть сульфиды, столь однородные по изотопному составу серы и обогащенные тяжелым изотопом серы.

Колчеданно-баритовые руды Мегген-Ленне (ФРГ) с высокими содержаниями цинка и свинца залегают в девонских известняках. Месторождение представляет собой крупную согласную линзообразную залежь массивного пирита с баритом. Вверх пирит целиком вытесняется баритом, который постепенно переходит в известняк. В рудах сохранились бесспорные признаки их осадочного образования: осадочные и коллоидные структуры, следы подводного скольжения и течения и т.п. [Шнейдерхен, 1958]. Предполагается, что накопление металлов связано с подводной разгрузкой гидротерм. При этом металлы связывались в сульфиды биогенным сероводородом донных отложений. На это указывают, в частности, обильные находки "оруденелых серных бактерий".

Изотопный состав серы в минералах месторождения Мегген изучен с большой детальностью [Buschendorf et al., 1963]. В общей сложности по месторождению выполнено около 140 определений изотопного состава серы сульфидов и барита (рис. 16). Хорошо видно, что изотопный состав как сульфатной, так и сульфидной серы очень однороден и на 20–25% утяжелен по сравнению со средним составом серы Земли. Сера барита по своему изотопному составу почти в точности отвечает составу серы океанического сульфата и, вероятно, обязана ему своим происхождением. Такой состав сульфидной серы можно объяснить лишь редукцией сульфата морского происхождения в условиях "пластового восстановления". Как и в предыдущих случаях, участие в рудообразовании сульфидной серы осадочно-диагенетического происхождения исключается.

Изотопный состав серы за контурами рудного тела (белые квадратики на графиках рис. 16) характеризуется совершенно иными особенностями. Широкий разброс и преобладание положительных значений δS отвечают, скорее, модели восстановления сульфатов "в грунтовом" потоке. Не исключено, что небольшая часть сульфидов в известняках имеет и осадочно-диагенетическое происхождение.

Сказанное не опровергает осадочного накопления рудных минералов, хотя требует некоторого усложнения модели рудообразования. Донная разгрузка гидротермальных растворов должна была сопровождаться выносом не только металлов, но и сероводорода. Одновременный перенос халькофильных элементов и сероводорода, несмотря на неоднократные попытки обосновать его, не кажется лучшим выходом из положения. Более приемлемым представляется предположение, что донные гидротермы выносили тонкодисперсные, может быть, коллоидальные частицы сульфидов металлов. Образование их происходило при смешении горизонтов металлоносных и сульфидных растворов непосредственно в очагах разгрузки термальных вод. Правомерно полагать также, что редукция сульфатов металлоносных растворов происходила за счет органического вещества осадков в нижних зонах, уже в значительной степени изолированных от обмена с придонной водой. Что касается барита, то изотопные данные позволяют заключить, что его образование частично могло идти за счет связывания бария термальных вод с сульфатом придонной морской воды.

Однако сера баритов из рудных тел имеет довольно большой разброс значений δS (от +20 до +27). Это означает, что баритообразование происходило в условиях изоляции или затрудненного обмена с сульфатами придонных вод. Следовательно, в равной степени правомерно предположение и об участии в образовании баритов сульфатов подземных растворов.

Месторождение Раммельсберг относится к крупнейшим в Европе по запасам и добыче свинца, цинка, меди и других сопутствующих элементов. Разработка его ведется уже около 1000 лет. Рудные тела месторождения имеют линзообразную форму и залегают согласно напластованию в сланцевом горизонте среднего девона. Нижние части рудных зон представляют собой почти сплошные сульфидные тела с ничтожной примесью обломочного материала. Вверху руды становятся полосчатыми за счет чередования сульфидных и сланцевых горизонтов и постепенно сменяются безрудными сланцами. Верхние части рудных линз обогащены баритом до 50% и более и иногда переходят в безрудные баритовые тела (пласты). Строение месторождения усложнено тектоническими нарушениями. Вмещающие породы смяты в крутые часто изоклинальные складки и разбиты многочисленными сбросами. При общем согласном залегании рудных тел часто фиксируются несогласные рудные тела, которые образовались, как полагают, в результате последующего переотложения рудного вещества.

В настоящее время наиболее распространено мнение о гидротермально-осадочном происхождении раммельсбергских руд. Рудное вещество выносилось в морской водоем разгружающимися на дне термальными водами. Детальнейшее исследование изотопного состава серы месторождения Раммельсберг [Anger et al., 1966], которое включает более 350 определений, трудно согласовать с такой точкой зрения.

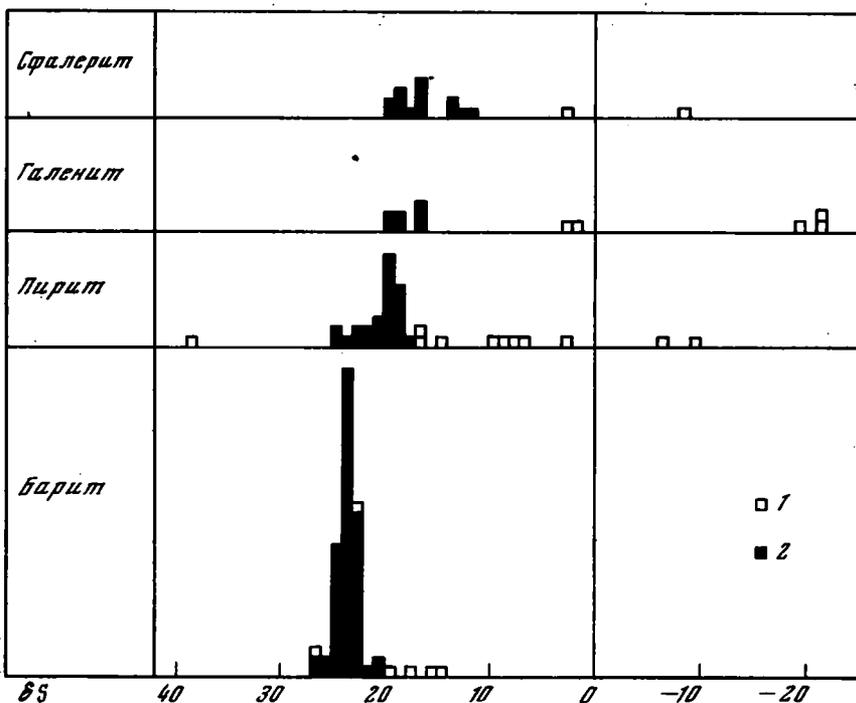


Рис. 16. Гистограмма распределения изотопов серы в минералах месторождения Мерген [Buschendorf et al., 1963]

Изотопы серы: 1 - в рассеянных сульфидах вмещающих пород, 2 - в рудных минералах

Большая часть данных сведена на рис. 17. Пиритная сера как в самих рудоносных горизонтах, так и во вмещающих безрудных сланцах, характеризуется чрезвычайным разнообразием изотопных отношений. Важно отметить, однако, что весьма обычны положительные значения δS вплоть до +50. По сравнению с пиритом сульфиды тяжелых металлов - галенит, сфалерит, халькопирит - имеют сравнительно узкий разброс изотопных отношений серы при положительных значениях δS . Такой состав серы вовсе не свойствен сульфидам осадочно-диагенетического происхождения. На основании изотопных данных можно уверенно говорить, что сульфидная сера раммельсбергских руд имеет экзогенно-эпигенетическое или катагенетическое происхождение.

О том, что процесс рудообразования шел в условиях изоляции осадка, без его свободного обмена с придонной морской водой, говорят и данные по изотопному составу серы баритов. Высокие значения δS сульфатной серы объясняются ее интенсивной редукцией в условиях ограниченного запаса сульфатов. Значит, обмен иловой и морской воды был затруднен. В то же время обильное образование барита требовало поступления больших количеств сульфатов. Остается предположить, что сульфаты поступали в осадок также в составе гидротермальных растворов.

На территории Австралии известен целый ряд свинцово-цинковых месторождений среди докембрийских метаморфических пород. Два из них - Маунт Айза и особенно Брокен Хилл - относятся к крупнейшим месторождениям мира и пользуются широкой известностью. Наиболее подробно изучено геологическое строение Брокен Хилла, краткое описание которого с соответствующими литературными ссылками приведено в работах В.И. Смирнова [1969, с. 564] и Парка и Мак-Дормида [1966, с. 328]. Одной из наиболее характерных особенностей рассматриваемых месторождений является четкая приуроченность сульфидных руд, имеющих обычно массивное сложение, к определенным страти-

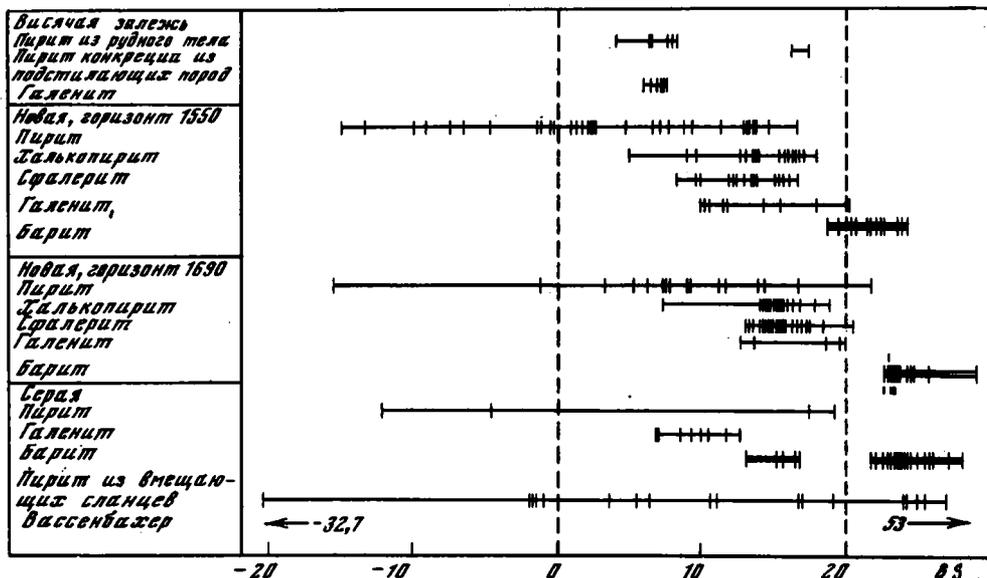


Рис. 17. Изотопный состав серы месторождения Раммельсберг [Anger et al., 1966]

графическим горизонтам. Чаще всего оруденению подвергаются графитизированные сланцы, которые нередко переслаиваются с доломитами, также обычно содержащими графит. Послойное распределение оруденения выдерживается, несмотря на интенсивный метаморфизм вмещающих пород и сложную, часто изоклинальную складчатость. Естественно, что трактовка генезиса австралийских месторождений более затруднена, так как многие важные детали их строения могли быть уничтожены последующими магматическими и метаморфическими процессами. Многие авторы склонны думать, что месторождения типа Брокен Хилл представляют собой сингенетичные осадочные образования, впоследствии метаморфизованные. Другие связывают их с гидротермальными процессами, которые привели к отложению сульфидов в благоприятных стратиграфических горизонтах.

Изучение изотопного состава серы стратиформных свинцово-цинковых месторождений Австралии [Stanton, Rafer, 1966], если и не дает исчерпывающего ответа на вопрос об их происхождении, то, по крайней мере, ограничивает область предположений и определенным образом ориентирует направление будущих исследований.

Наиболее подробно было изучено распределение изотопов серы в месторождениях Брокен Хилл и Маунт Айза, выборочно опробовались месторождения Кептенс Флет, Росбери и Дьюгалд Ривер. На месторождении Брокен Хилл, подвергшемся наиболее сильному метаморфизму, стратификация рудных тел не очень четка. Все же в поперечном сечении рудной зоны выделяется шесть рудных линз, занимающих различное стратиграфическое положение. Была сделана попытка установить зависимость изотопного состава серы от стратиграфического положения рудного тела. Для этого по двум поперечным сечениям рудной зоны отбиралось по два образца сульфидов (смешанных) в каждой из шести рудных линз. Изотопный состав сульфидной серы оказался удивительно однообразным и слегка утяжеленным по отношению к составу серы метеоритов (см. табл. 16). Максимальный разброс значений δS составил около 6‰ (от -1,5 до +4,7) со средним значением около 1,5.

На месторождении Маунт Айза послойные выделения рудных минералов проявлены наиболее четко. Послойное опробование сульфидов из двух рудных горизонтов—серий (по семь определений в каждом) показало некоторое отличие их друг от друга (см. табл. 16), причем колебания значений δS в каждой

рудной серии лежат в меньших пределах, чем между двумя сериями. В целом имеющиеся данные позволяют говорить о большой однородности изотопного состава сульфидной серы месторождения Маунт Айза при значительном утяжелении ее по отношению к составу серы метеоритов. Те же особенности характерны и для трех других обследованных месторождений Австралии (см. табл. 16).

Можно было бы думать, что однородность изотопного состава серы отдельных месторождений связана с последующей гомогенизацией рудного вещества при метаморфизме. Однако на месторождении Маунт Айза заметно различие в изотопном составе серы двух смежных рудных горизонтов. Значит, гомогенизация была во всяком случае не очень полной. На месторождении Брокен Хилл рудные линзы разделены мощными пачками безрудных пород, которые не могли не затруднить перемешивания рудного вещества. Тем не менее во всех шести линзах изотопный состав сульфидной серы практически одинаков. Кроме того, при всяком усреднении изотопного состава серы из больших объемов пород мы вправе ожидать приближения результирующего значения δS к среднему для Земли, т.е. близкому к нулевому. Из шести обследованных однотипных месторождений только одно (Брокен Хилл) содержит сульфидную серу, сходную по изотопному составу с метеоритной. Пять других обогащены тяжелым изотопом серы. Все это позволяет авторам справедливо заключить, что наблюдаемые в настоящее время закономерности распределения изотопов серы в рудах присущи им со времени образования рассматриваемых месторождений. Если это действительно так, то ход последующих рассуждений остается прежним. Однородный и утяжеленный изотопный состав серы характерен для сероводорода, который образуется в горизонтах подземных вод при восстановлении осадочных сульфатов. В этом отношении австралийские руды ничем не отличаются от других стратиформных месторождений. Данные по сульфидам Брокен Хилл только подтверждают такой вывод.

Сделанное заключение подтверждается также опубликованными данными по изотопному составу серы баритов из двух месторождений Тасмании: Маунт Лайел и уже упоминавшегося выше месторождения Росбери [Solomon et al., 1969]. Барит на месторождениях встречается в виде жил и прожилков и в виде пластообразных барит-гематитовых неправильных тел и линз. Иногда барит образует послонные залежи с прослойками и включениями галенита и сфалерита. Изотопный состав серы барита оказался одинаковым и очень тяжелым в прожилках и в массивных барит-гематитовых телах. На месторождении Маунт Лайел значения δS барита из прожилков колебались от +20,9 до +29,5, а из барит-гематитовых залежей — от +23,8 до +41,6. Еще более тяжелая сера обнаружена в послонном барите месторождения Росбери. Значения δS здесь лежали в пределах от +36,4 до +41,2. Наличие столь тяжелой сульфатной серы однозначно свидетельствует об участии в процессе рудообразования осадочных сульфатов, подвергшихся на стадии эпигенеза интенсивному восстановлению.

Таким образом, имеющиеся изотопные данные сами по себе свидетельствуют о гидротермально-эпигенетическом образовании свинцово-цинковых стратиформных руд Австралии. Сульфидная сера поступала из горизонтов осадочных пород, где она возникала в результате редукции осадочных сульфатов. Общее геологическое положение месторождений согласуется с таким заключением. Руды австралийских месторождений явно стратифицированы. Оруденелые горизонты часто приурочены к графитизированным сланцам, и можно полагать, что графит является конечным продуктом метаморфизации того органического вещества, которое служило восстановителем. Присутствие среди метаосадочных пород горизонтов доломитов позволяет думать, что в прошлом в разрезе присутствовали и осадочные сульфаты, уничтоженные впоследствии метаморфическими процессами. Именно с наличием горизонтов сульфатных пород и связано общее утяжеление сульфидной и сульфатной серы рассматриваемых месторождений.

Если бы мы располагали данными только по одному месторождению Брокен Хилл, то заключения, основанные на результатах изотопных анализов,

были бы менее определенны. Сера с однородным нулевым изотопным составом не свойственна осадочным сульфидам, и осадочная гипотеза могла бы быть отброшена даже на основании только этих данных. Однако нулевые значения δS могут быть характерны для серы магматического, метаморфического и осадочно-эпигенетического происхождения. Только наличие иных (утяжеленных) изотопных отношений на других однотипных месторождениях позволяет остановиться на гипотезе осадочно-эпигенетического происхождения австралийских стратиформных руд.

В Советском Союзе типичные стратиформные месторождения свинца и цинка развиты в районе хребта Каратау. Оруденение приурочено к карбонатным породам девонского возраста. Изотопный состав серы был изучен в миргалымсайской группе месторождений [Богданов, Голубчина, 1971]. Результаты определений (см. табл. 18) не оставляют сомнений в том, что в формировании рудных сульфидов участвовал сероводород "пластового восстановления". Осадочно-диагенетических сульфидов среди рудных минералов, вероятно, нет. Восстановлению подвергались, по-видимому, сульфаты эвапоритов. В настоящее время в разрезе палеозойских пород Каратау эвапоритов нет. Видимо, они были полностью уничтожены на стадии эпигенетических преобразований пород в результате тектонического выдавливания и восстановления. Сопровождающие оруденение бариты имеют изотопный состав серы от +22,6 до +28,9 [Богданов, Голубчина, 1971], что прямо указывает на образование баритов за счет сульфатной серы эвапоритовых отложений. Восстановление их могло идти за счет органического вещества нефтей. Признаки бывшей нефтеносности палеозойских отложений Каратау выражаются в широком развитии горизонтов битуминозных и сероводородсодержащих карбонатов.

Еще отчетливее участие сероводорода пластового восстановления сульфатов эвапоритов отражают данные по изотопному составу серы месторождения Сардана (см. табл. 16).

Рассмотренные примеры наглядно демонстрируют участие сероводорода пластового восстановления в формировании свинцово-цинковых стратиформных руд. Общей их характерной чертой является тяжелый и довольно однородный изотопный состав сульфидной серы. Сопровождающие оруденение сульфатные минералы содержат серу с изотопным составом, отвечающим сере морских эвапоритов или более тяжелым. Именно такие особенности распределения изотопов свойственны сероводородным газам нефтегазоносных провинций. Сероводород в них образуется при контакте жидких или газообразных углеводородов с гипсами и ангидритами. Во всех рассмотренных случаях геологическая ситуация размещения месторождений вполне допускает существование в районах оруденения условий генерации сероводорода при контакте углеводорода с сульфатами эвапоритов.

Существует еще одно обстоятельство, общее для рассмотренных месторождений. Во всех случаях, когда есть соответствующие данные, сера сфалеритов оказывается тяжелее по изотопному составу серы галенита. Если считать, что оба минерала отлагались одновременно в условиях равновесия, то разница в изотопном составе серы галенита и сфалерита может отражать результат равновесного распределения изотопов между сульфидами. Она отвечает температуре в 150–250°C в галенитах Подолии, 200–300°C в месторождениях Швеции, 150–260°C для ранней и 50–100°C для поздней генерации сульфидов в месторождениях Миссисипи, около 150°C в Миргалымсае, от 100 до 350°C в месторождениях Сарданы и т.д. Вряд ли такие совпадения могут быть случайными, тем более, что часто температуры гомогенизации жидких включений оказываются близкими к рассчитанным по галенит-сфалеритовым парам. Это означает, что образование стратиформных месторождений происходило при повышенных температурах, и по сути дела, эти месторождения могут быть названы гидротермальными. Они действительно часто классифицируются как телетермальные или эпитеермальные.

Однако размещение их в толщах осадочных пород и стратиграфический контроль оруденения указывает на тесную связь процесса рудообразования

с катагенетическими или эпигенетическими преобразованиями осадочных пород. На основании данных по изотопному составу серы одна сторона этой связи вскрывается очень четко. Сульфидная сера — осадитель рудных металлов — извлекается из самих осадочных пород. Генерация сульфидной серы происходит при контакте углеводородов с сульфатами эвапоритов, и существование таких генераторов сероводорода служит одной из необходимых предпосылок формирования рудных залежей.

Сульфиды могут отлагаться при смешении металлоносных термальных вод с сероводородными. Если последние сами содержат органическое вещество, как, например, нефтяные воды, то образование сероводорода и осаждение сульфидов возможно при непосредственном контакте таких вод с сульфатами эвапоритов. Судя по особенностям изотопного состава серы, можно утверждать, что в качестве рудоносных термальных растворов выступали воды, содержащие большие количества растворенного органического вещества.

В специфических условиях сульфат-редукции при катагенезе может возникать сульфидная сера с легким и непостоянным изотопным составом. Тогда генетические выводы на основании только результатов изотопных измерений становятся неопределенными. Месторождения экзогенно-эпигенетические становятся неотличимыми по изотопному составу серы от осадочно-диагенетических. Однако количество таких примеров невелико.

Если пластовые нефтяные воды участвовали в формировании рудных месторождений, то вероятно обнаружение подобных потенциально металлоносных вод и теперь. Они действительно существуют и могут служить модельными примерами рудообразующих растворов экзогенно-эпигенетического происхождения.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТАЛЛОНОСНЫЕ ГИДРОТЕРМЫ

Гидротермы Челекена. Одни из наиболее ярких проявлений металлоносных гидротерм известны на п-ове Челекен. Содержания свинца и цинка в водах достигают десятков миллиграммов на литр. Ежегодный вынос свинца хлоридно-кальциевыми рассолами, вскрытыми большим количеством скважин, превышает 100 т. Обсадные трубы некоторых скважин зарастают коркой металлического свинца. При их промывке одновременно выносятся десятки и даже сотни килограммов свинца. В заводских коллекторах, где скапливается вода из нескольких эксплуатационных скважин, иногда смешиваются металлоносные рассолы нижних горизонтов красноцветной толщи с сероводородными водами верхнего горизонта. Внутренние поверхности чана-коллектора тогда обрастают корками сфалерита и сульфидов железа [Лебедев, Бутельский, 1967, 1968; Лебедев, 1967].

Район Челекена располагается в северо-западной части Западно-Туркменского прогиба, который представляет собой тектоническую впадину, заполненную толщей рыхлых кайнозойских отложений мощностью в 4–5 км. Кайнозойские осадки подстилаются осадочными отложениями мезозоя, которые до сих пор здесь не вскрыты. Их естественные обнажения известны в поднятиях, обрамляющих Западно-Туркменский прогиб (Балханы, Копетдаг, Эльбрус). Общая мощность мезозойско-кайнозойских осадков в его наиболее погруженных участках составляет не менее 8–10 км.

На территории впадины выделяется большое количество купольных структур. В ядре Челекенской брахиантиклинали обнажаются породы красноцветной толщи среднего плиоцена, с которой связаны основные нефте- и водопроявления Челекенской и соседних нефтегазоносных структур. Толща представлена чередованием песчаников, песков, алевролитов и известковистых глин, очень монотонна и не содержит четких опорных горизонтов. Преобладающая окраска пород — розовая и бурая. Вдоль линии разрывных нарушений, по контактам пород разной проницаемости, породы часто приобретают серовато-зеленую окраску, что связано с эпигенетическим восстановлением окисного железа [Семенич, 1960]. Общая мощность толщи 2000–3000 м. Подошва красноцветов вскрыта несколькими буровыми скважинами. Красноцветы лежат с размылом

на породах палеогена. Последние представлены глинами, аргиллитами и алевролитами и содержат тонкие в 1–2 мм прослой ангидрита. Перекрывается красноцветная толща преимущественно глинистыми отложениями акчагыльского и апшеронского ярусов, накопленными в условиях солоноватоводного бассейна.

Основные коллекторы нефти и подземных вод заключены в породах красноцветной толщи. Скважины, выводящие нефть, располагаются в приядерной части Челекенской складки, на ее северном крыле. За контурами нефтяных залежей по крыльям складки скважинами вскрыты высоконапорные термальные воды. В пределах красноцветной толщи насчитывается до 12 водоносных горизонтов. Однако в связи с литологическим характером толщи и ее весьма сильной тектонической раздробленностью, корреляция водоносных горизонтов по разным скважинам затруднена, а то и просто невозможна. Кроме того, водоносные горизонты красноцветной толщи, видимо, гидравлически связаны между собой, и выделение их в самостоятельные до некоторой степени условно.

Несмотря на обилие водовыводящих скважин, до сих пор продолжают функционировать естественные источники термальных вод. Выход их приурочен, главным образом, к контакту красноцветной толщи с перекрывающими ее акчагыл-апшеронскими отложениями. Разгрузка глубинных вод происходит также по жерлам двух грязевых вулканов – Западного Парсугеля и Розового Парсугеля. Таким образом, Челекенская структура является очагом разгрузки напорных подземных вод. Казалось бы естественным считать, что области питания и напора подземных вод должны располагаться по обрамлению Западно-Туркменской впадины на возвышенностях Балкана и Копетдага. Однако точный учет пластовых давлений привел В.В. Колодия [1966] к выводу, что области напора, а следовательно, и питания, располагаются во впадине Каспийского моря. Это означает, что пополнение водных запасов происходит в результате уплотнения рыхлых отложений и отжатия поровых вод в породы-коллекторы.

Состав вод красноцветной толщи Челекена довольно однообразен. Это типичные воды, сопутствующие нефтяным залежам. Они имеют хлоридно-натриево-кальциевый состав, высокую общую минерализацию (100–300 г/л), высокие содержания брома и иода.

Отличительной чертой челекенских рассолов, не характерной для других нефтеносных провинций мира, является широкое развитие сульфатсодержащих вод. Содержание сульфатов в рассолах красноцветной толщи довольно постоянно и в большинстве случаев составляет 300–500 мг/л.

Нахождение одинаково больших количеств сульфатов в водах, непосредственно контактирующих с нефтью, и в законтурных свидетельствует об отсутствии биогенной редукции сульфатов. Об этом же говорит и отсутствие сероводорода в описываемых водах. В бессероводородных сульфатных водах Челекена сульфатредуцирующие бактерии не обнаружены [Кузнецова, 1959]. Это уникальное явление В.В. Семенович [1960] объясняет высокой температурой нефтяных вод Челекена, неблагоприятной для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий. В то же время воды скважин, вскрывающих первый (самых верхний) водоносный горизонт, и воды естественных источников бессульфатны и содержат ощутимые количества сероводорода. По-видимому, охлаждение верхних горизонтов термальных вод создает благоприятные условия для развития бактериальной деятельности. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий в сероводородных водах Челекена было обнаружено З.И. Кузнецовой [1959].

Малосульфатны или вовсе бессульфатны нефтяные воды в центральной части Челекенской структуры на участке Дагаджик, что связано с лучшей раскрытостью структуры на этом участке и некоторым охлаждением нефтяных вод за счет их дегазации и лучшей теплоотдачи.

С указанным различием в содержании сульфатов может быть связано и резкое различие в составе самих нефтей: на Западном участке нефти восстановленные, в то время как на Дагаджике, наоборот, развиты окисленные нефти

[Старобинец, 1960]. По-видимому, нефти Дагаджика были окислены сульфатами сопутствующих нефтяных вод. Однако, как и на Западном участке, в нефтях и водах Дагаджика отсутствует сероводород, хотя следы бывшего присутствия сероводорода проявлены очень четко. Большая часть разломов, секущих породы красноцветной толщи, заполнена сульфидами железа, часто в ассоциации с гипсом, а в зоне выветривания — ярозитом. Таким образом, в прошлом зоны разломов являлись путями разгрузки сероводородных вод. Обилие сульфидов железа в ядре купольной складки Челекена говорит об интенсивной и длительной работе минерализующих растворов.

Грязевые вулканы Западный Парсугель и Розовый Парсугель выводят воду из более древних отложений. В отложениях вулканических брекчий достоверно установлены обломки пород палеогена и обломки известняков, которые могут иметь мезозойский возраст [Ханов, 1952]. Воды кратерных озер грязевых вулканов резко отличаются от хлоридно-кальциевых вод красноцветов. Они имеют меньшую минерализацию (25 г/л в Западном Парсугеле и 50 г/л в Розовом Парсугеле), высокую щелочность и гидрокарбонатно-натриевый состав. Содержание сульфат-иона в воде оз. Розовый Парсугель составляло, по опробованию в 1966 г., 1457 мг/л, в воде оз. Западный Парсугель — 483 мг/л.

З.Я. Кравчинский [1960], детально изучавший химический состав вод красноцветной толщи, обнаружил аномальные воды, близкие по составу водам кратерных озер. Аномальные воды он считал внедренными в верхние горизонты красноцветной толщи с больших глубин. На разбавление хлоридно-кальциевых минерализованных вод глубинными гидрокарбонатно-кальциевыми водами вблизи грязевых вулканов указывал также В.В. Семенович [1960].

Подчеркнем ряд наиболее важных моментов, которые следуют из приведенного выше геологического описания района.

1. Континентальные, пресноводные или солоноватоводные условия накопления неогеновых отложений Челекена.

2. Наличие прослоев ангидрита в низах красноцветной толщи и значительная загипсованность красноцветов.

3. Высокая сульфатность большей части термальных вод. Обычное отсутствие сульфатов в водах первого водоносного горизонта.

4. Существование двух различных по химизму и глубине образования типов термальных вод.

5. Обилие сульфидных, сульфидно-гипсовых и гипсовых прожилков в красноцветных отложениях в сводовой части антиклинальной складки.

6. Различие в составе нефтей центральной части складки (Дагаджик) и ее западного замыкания (Западный участок и Алигул).

Эти особенности геологического строения района находят отражение в изотопном составе серы (рис. 18).

Прежде всего обращает на себя внимание необычно легкий и довольно однородный изотопный состав сульфатной серы из рассолов красноцветных отложений, очень близкий к составу серы современного Каспийского моря. Такой же изотопный состав серы обнаружен в ангидрите из подстилающих красноцветную толщу палеогеновых (?) отложений. Результаты изотопных измерений согласуются с геологическими данными: образование красноцветных отложений происходило в условиях опресненного морского бассейна типа современного Каспийского. Таким образом, источником сульфатной серы вод красноцветных отложений являются сами эти отложения.

В водах I водоносного горизонта происходит быстрая редукция сульфатов. Естественно, что сера возникающего сероводорода должна иметь тот же изотопный состав, что и сера исходного сульфата, что и наблюдается в действительности.

Принципиально иным изотопным составом серы обладают гидрокарбонатно-натриевые воды грязевых вулканов. В воде оз. Розовый Парсугель для сульфатной серы $\delta S = +16,5$, а в оз. Западный Парсугель — $+24,4$. По-видимому, здесь воды первоначально содержали или растворили сульфаты, соответствующие по изотопному составу океаническому сульфату. Характер отложений

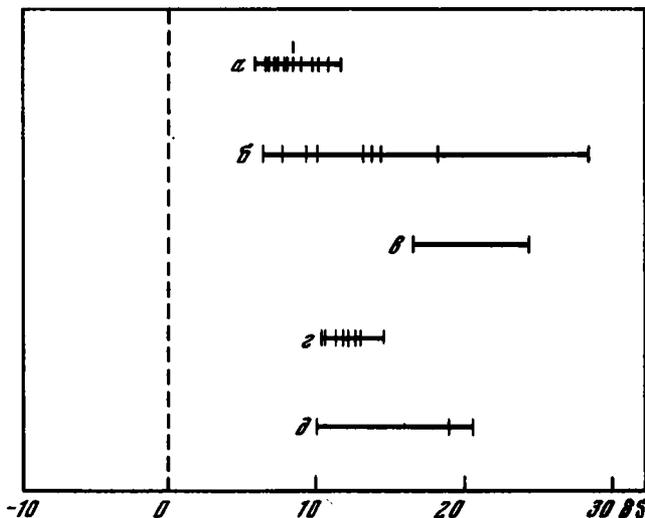


Рис. 18. Распределение изотопов серы в челекениских термальных водах
a–*b* – сульфатная сера: *a* – в рассолах из красноцветов, *b* – нефтяных вод, *c* – вод грязевых вулканов; *i*–*d* – сульфидная сера: *i* – I водоносного горизонта, *d* – зон разломов

древнее позднего палеогена на Челекене неизвестен. По аналогии с другими районами Туркмении можно полагать, что бассейны осадконакопления с нормальной океанической соленостью вполне могли существовать в палеогеновое (олигоценное) и более древние времена.

Таким образом, вода грязевых вулканов поднимается с больших глубин, нежели воды красноцветной толщи. Об этом свидетельствует также положение вулканов на линиях глубинных тектонических разломов, обломки древних пород в вулканических брекчиях и иной химический состав озерной воды. Вместе с тем существенное различие в изотопном составе серы в водах двух вулканов может указывать на различную глубину заложения вулканических аппаратов.

Воды эксплуатационных нефтяных скважин также содержат сульфат, сильно обогащенный тяжелым изотопом серы. Характерно, что изотопный состав сульфатной серы нефтяных вод четко коррелируется с составом серы грязевых вулканов. Так, нефтяные воды Западного участка и Алигула имеют изотопный состав сульфатной серы (+28,6), близкий к составу серы в оз. Западный Парсугель (+24,4). Нефтяные воды Дагаджика (+13,7) близки по изотопному составу сульфатной серы к водам оз. Розовый Парсугель (+16,5).

Воды участка Дагаджик практически бессульфатны (10 мг/л SO_4^{2-}) и могут быть загрязнены легким сульфатом красноцветных отложений. Таким образом, по изотопному составу сера нефтяных вод четко отличается от серы хлоридно-натриевых вод красноцветных отложений и приближается к составу серы вод грязевых вулканов. Это служит косвенным подтверждением распространенного мнения о том, что нефти красноцветных отложений Челекена мигрировали из более глубоких горизонтов разреза.

Сера сульфидов железа, которые выполняют зоны разломов в ядре Челекенской складки, резко обогащена тяжелым изотопом. По двум определениям значения δS для серы пирита составили +19,3 и +22,7. Как уже указывалось выше, сульфиды железа обычно находятся в тесной ассоциации с ярозитом и гипсом. Подобная ассоциация обычна для зоны окисления сульфидов в условиях засушливого климата.

Естественно было бы ожидать равенства изотопного состава серы во всех трех минералах парагенетической ассоциации, поскольку окисление сульфидов

не сопровождается изотопным фракционированием серы. Оказалось, однако, что крупнокристаллический гипс, находящийся в ассоциации с пиритом, содержит серу, более чем на 5% утяжеленную по сравнению с серой пирита. В другом образце сера гипса оказалась на 8% тяжелее серы ярозита.

Аналогичное соотношение изотопов серы обнаружено также в гипсе, ярозите и пирите другой купольной структуры Западной Туркмении — Боядага. Строение Боядагской антиклинали во многом напоминает Челекен. В ядре здесь также выходят породы красноцветной толщи, развитые сложной системой разломов. Часто разломы залечены пиритом и гипсом. В рельефе четко выделяется два "некка", представляющих собой плотно сцементированные образования жерловых фаций древних грязевых вулканов. Ядерная часть складки служит очагом разгрузки высокотермальных рассолов. Изотопный состав серы мельниковита, образующегося на выходе сероводородного источника, имел значение +10,8. Источник выходит из трещины у подножья крутого уступа, сложенного песчаниками красноцветной толщи. Трещина легко прослеживается вдоль наибольшей площадки перед уступом и продолжается в самом уступе. Гипсометрически выше места выхода источника трещина была заполнена пиритом, крупнокристаллическим гипсом и ярозитом. Изотопный состав серы пирита и ярозита оказался практически одинаковым (+12,8 и +13,6), в то время как гипс имел значительно более тяжелую серу (+17,0). Подобные соотношения изотопов означают, что проявления гипсов, которые развиты по зонам разломов в купольных структурах Западной Туркмении, не всегда связаны с процессами окисления сульфидов. Иногда они обязаны своим появлением разгрузке глубинных термальных вод с первичным сульфатом. Изотопный состав этих первичных сульфатов примерно на 30% или более сдвинут в сторону обогащения тяжелым изотопом серы.

Таким образом, челекенские термы являются типичными нефтяными водами как по непосредственной связи их с нефтяными месторождениями, так и по своим химическим характеристикам. Типичным для нефтяных вод оказывается и изотопный состав серы челекенских гидротерм. Изотопный состав сульфатной серы в них равен составу серы сульфатов вмещающих пород или оказывается более тяжелым. Изотопный состав сульфидной серы в зонах красноцветных отложений довольно постоянен и почти в точности равен составу серы исходных сульфатов. Сульфидная сера, связанная с деятельностью более глубинных вод, имеет значительный разброс изотопных отношений, что определяется локальностью процессов сульфат-редукции на отдельных участках охлаждения глубинных вод.

Выход металлоносных гидротерм на поверхность на Челекене, как и в других районах, связан с уникальными условиями слабого проявления процессов генерации сероводорода. Хотя здесь есть все компоненты для интенсивного развития сульфат-редукции, температура термальных вод слишком высока для жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий и, видимо, слишком низка для интенсивного абиогенного восстановления сульфатов. В результате генерация сероводорода происходит только в локальных очагах разгрузки. Можно полагать, что если бы металлоносные термальные воды Челекена смешивались в естественной обстановке с сероводородными и осаждали свой полезный груз, могли бы возникнуть пластовые, трещинные или сложные пластово-трещинные рудные тела в зависимости от условий разгрузки и смешения подземных вод. Сера сульфидов характеризовалась бы однородным изотопным составом, утяжеленным на 10–12% по отношению к метеоритной сере. Если бы одновременно с сульфидами могло идти образование сульфатов (например, барита), то изотопный состав сульфатной серы практически не отличался бы от сульфидной. Интересно, что в одной из челекенских скважин шло интенсивное образование барита, так что за несколько лет работы эксплуатационные трубы на всю высоту колонны (около 800 м) почти целиком заросли баритом [Лебедев, Бугельский, 1968]. В центре колонны труб осталось лишь небольшое, в 0,5–1 см диаметром, отверстие. Изотопный состав серы барита соответственно на устье и в забое скважины составлял +13,8 и +13,5. В одном из

выходов красноцветных отложений Л.М. Лебедевым и Ю.Ю. Бугельским были обнаружены баритовые конкреции. Образование их, вероятно, было связано с естественной разгрузкой глубинных вод. Изотопный состав серы баритовых конкреций оказался равным $+9,2$.

Рассолы Красного моря и Солтон-Си. Металлоносные гидротермы разгружаются в двух впадинах в пределах центрального трога Красного моря [Miller et al., 1966]. Подробно условия выхода гидротерм, характер донных осадков и другие особенности рассмотрены в специальной монографии [Современное..., 1974]. На глубине более 2000 м от поверхности зафиксирована температура воды около 45°C . Вода имела очень высокую соленость, достигающую 300 г/л, и хлоридно-натриевый состав; pH раствора достигал 5,5. В составе рассола обнаружены высокие концентрации таких редких элементов, как Br (до 5 г/л), В (до 660 мг/л), Zn (до 1200 мг/л), Cu (до 13 мг/л), Ba (до 250 мг/л) и др. Дно впадин, заполненных горячим рассолом, покрыто темным коричневатым осадком преимущественно гидроокислов железа. Почти во всех пробах осадка присутствуют сфалерит, ангидрит, а в некоторых – кристаллы доломита. Химическим анализом определено в расчете на сухой вес: свободного от растворимых солей ZnO до 6,2%, CuO – до 0,74%, CdO и BaO до 0,04%. Кроме того, полуколичественным спектральным методом обнаружен Pb (0,15%) и многие другие редкие металлы.

Был изучен также изотопный состав серы в термальном рассоле. Рассол был поднят со дна Красного моря в 1965 г. с глубины 2091 м [Hartmann, Nielsen, 1966]. Начальная температура воды не была измерена, но даже через 0,5 ч после подъема пробы ее температура составляла 65°C . Донный осадок также имел темно-коричневый цвет и был представлен в основном гидроокислами железа с небольшой примесью сульфидов. Содержание сульфатов в рассоле оказалось значительно ниже, чем в морской воде, при полном равенстве изотопных составов их серы. Не исключено, что подземный рассол вовсе бессульфатен, а наличие сульфатов в придонной воде связано с примешиванием морской воды. Если же сульфат придонной воды принесен вместе с рассолом, то из изотопного состава его серы однозначно следует, что он заимствован из гипсов или ангидритов осадочных пород. Изотопный состав сульфидной серы в илистом осадке ($+4,3$) свидетельствует, что сероводород возникал за счет редукции сульфата с исходным "морским" изотопным составом серы. Поскольку придонные илы во впадине накапливаются в явно окислительной обстановке, делается предположение [Hartmann, Nielsen, 1966], что сероводород генерировался не в донном иле, а поступал вместе с рассолом.

Аналогичный вывод был сделан после более детального изучения изотопного состава серы красноморских рассолов и осадков [Каплан и др., 1974]. Изотопный состав сульфидной серы в осадках впадины Атлантик II по двум скважинам менялся от $+3,1$ до $+9,8$ в интервале глубин 100–500 см. Вне области рассольноносных впадин сульфидная сера (пирит, сфалерит) имела изотопный состав, свойственный нормальным осадочно-диагенетическим сульфидам (-20 – -30).

Таким образом, металлоносные осадки красноморских впадин обладают всеми чертами, присущими стратиформным месторождениям. "Можно с полным основанием полагать, что если бы сульфидоносные осадки Красного моря литифицировались, а затем были обнаружены в составе континентальных толщ, то они определялись бы как стратиформное полиметаллическое месторождение. Поскольку мы знаем, что эти рудные осадки имеют аутигенную природу, их следует определять как эксгалационно-осадочные или гидротермально-осадочные" [Каплан и др., 1974, с. 253].

Очень важно еще раз подчеркнуть, что даже в этом случае типичного осадочного образования рудных скоплений сульфидная сера возникала не за счет осадочно-диагенетического сероводорода, а привнесилась в осадок вместе с термальными водами. Образование ее также проще всего связывать с пластовым восстановлением сульфатов эвапоритов.

Скважинами глубоководного бурения в Красном море вблизи рассолоносных скважин были вскрыты верхнемиоценовые эвапориты. По 18 определениям изотопного состава серы в ангидритах разброс значений δS составлял от +22,5 до +26,5 [Shanks et al., 1974]. Неравномерный и утяжеленный изотопный состав сульфатной серы явно указывает на участие этих ангидритов в процессах сульфат-редукции.

Изучение изотопного состава водорода и кислорода в поровых водах из кернов глубоководных скважин привело к построению модели миграции подземных рассолов со стороны континента и разгрузки их по ослабленным зонам вдоль красноморского трога [Lowence, 1974; Friedman, Hardcastle, 1974].

Лишь незначительная рассеянная минерализация сфалерита, приуроченная к остаткам птеропод, может быть связана с проявлением биогенного осадочно-диагенетического сероводорода ($\delta S \approx -30$). Можно вспомнить, что примерно такие же значения δS обнаружены в сере галенита горы Богдо (Нижнее Поволжье) и, может быть, именно эти рудопроявления являются сегодня одним из немногих, если не единственным известным примером образования рудных сульфидов за счет осадочно-диагенетической серы.

Первое сообщение по современному металлоносным гидротермам, носившее характер сенсации, касалось района Солтон-Си в Южной Калифорнии. Автору неизвестны данные по изотопному составу серы рассолов Солтон-Си, но общая ситуация их проявления столь характерна, что заслуживает рассмотрения.

В структурном отношении район представляет собой северное продолжение Калифорнийского грабена. Он выполнен многокилометровой толщей кайнозойских терригенных осадков. Интенсивное погружение прогиба продолжалось в четвертичное время, и местами мощность четвертичных осадков достигает 600 м. Для района характерно наличие молодых (четвертичных) ринитовых куполов и грязевых вулканов. Район перспективен в отношении нефтеносности. Глубина скважины, вскрывшей металлоносный раствор, около 1500 м. Температура на забое была около 300°C. Весьма характерно, что благодаря столь резкому геотермическому градиенту третичные осадочные породы оказались метаморфизованными в фации зеленых сланцев.

Скважина вывела крепкий рассол с минерализацией около 300 г/л. Вода относится к обычному хлоридно-натриево-кальциевому типу, характерному для вод нефтеносных провинций. Признаками обычных погребенных метаморфизованных вод морского происхождения является также наличие иода и брома, ничтожное содержание сульфатов, следы сероводорода и состав спонтанно выделяющихся газов, представленных в основном метаном и углекислотой. Необычны очень высокие концентрации ряда тяжелых металлов. Так, в сухом остатке рассола было обнаружено (в мг/кг): Ni - 2; Ag - 2; Cu - 20; Pb - 100; Zn - 500; Fe - 3000 [Уайт и др., 1965], а в составе темно-серого травертина, который отлагался на устье скважины, обнаружено (в %): As - 0,7; Cu - 0,0015; Zn - 0,07 [White, 1967].

Необычно высокая температура рассола и значительные содержания в нем тяжелых металлов вполне соответствуют обычным представлениям о металлоносных гидротермах. В то же время общий химический состав вод и обстановка их проявления позволяют думать, что это обычные рассолы осадочной оболочки Земли. Происхождение их служит предметом острых дискуссий. Подавляющее большинство исследователей связывают формирование хлор-кальциевых рассолов с захороненными реликтовыми нормально-морскими водами, впоследствии метаморфизованными. Другие считают, что захоронялась рапа усыхающих лагун, наконец, третьи - что подземные воды растворяют соленосные отложения осадочного чехла. В любом из этих случаев приходится прибегать к различным моделям последующей метаморфизации солевого состава воды. Важно подчеркнуть, что хлор-кальциевые рассолы формируются в самой осадочной оболочке без влияния глубинных частей Земли или магматических очагов. Если это действительно так, то как можно объяснить появление в водах Солтон-Си тяжелых металлов? Первое объяснение, данное этому явлению Уайтом, американским специалистом по термальным водам, было традиционно

[Уайт и др., 1965]. Высокий геотермический градиент района Южной Калифорнии, наличие четвертичных проявлений вулканизма (риолитовые и обсидиановые купола) делали правомерным заключение о магматическом источнике металлоносных терм. Последующее накопление фактического материала поколебало, однако, эту уверенность. "Недавнее изучение изотопного состава водорода и кислорода в рассолах, горячих источниках и поверхностных водах этой площади служит убедительным подтверждением метеорного происхождения воды рассолов" [White, 1967, с. 618]. Сделанный вывод нашел свое подтверждение в работе по изучению изотопного состава свинца и стронция в породах и в водах района Солтон-Си [Doe et al., 1966]. Изотопный состав свинца в рассолах оказался практически одинаковым в нескольких исследованных пробах. Свинец, извлеченный из риолитов, отобранных из трех риолитовых куполов вблизи действующих скважин, оказался сходным по изотопному составу, но отчетливо отличался от свинца рассолов. В то же время свинец, извлекаемый из вмещающих осадочных пород кислотной вытяжкой, имел практически тот же изотопный состав, что и свинец рассолов. Это служит убедительным аргументом в пользу того, что свинец был извлечен и сконцентрирован в рассолах при обработке горячими соляными водами осадочных и вулканогенно-осадочных пород. Важно отметить еще, что свинец вмещающих пород и рассолов изотопически отличен от свинца океанической воды и, следовательно, накопление его в рассолах нельзя связывать с процессом концентрирования из морской воды. Аналогичные выводы сделаны и на основании изучения изотопного состава стронция. Наиболее вероятно предположение, что стронций извлекался рассолами из вмещающих терригенных или вулканогенно-осадочных пород [Doe et al., 1966].

Несмотря на такие, казалось бы, убедительные доказательства источника тяжелых металлов, прежние взгляды Уайта продолжали оказывать на него столь сильное воздействие, что был принят компромиссный вариант. Гипотеза выщелачивания требует контакта каждого объема рассола с много большими объемами свежих пород. Эта проблема облегчается, если принять, что в систему поступает хотя бы часть магматической воды с высоким содержанием тяжелых элементов [White, 1967, с. 619]. Обращение к магматическому очагу, магматическому раствору само по себе не требует никаких доказательств. Считается чем-то само собой разумеющимся, что магматический раствор принесет куда нужно, когда нужно и сколько нужно полезного материала. В то же время все другие попытки объяснить концентрирование тяжелых металлов в термальных водах рассматриваются весьма придиричиво.

О вероятном источнике тяжелых металлов в гидротермах. Как уже говорилось, формирование эпигенетических месторождений трудно связать с магматическим процессом. Больше того, на основании данных по изотопному составу свинца такая связь отрицается, и в качестве источника свинца рассматриваются сами осадочные породы [Дой, Стейси, 1977; Doe et al., 1966; Хейл и др. 1977; Виноградов и др., 1969в].

Изотопные данные не согласуются с предположениями, что появление свинца в современных термальных водах есть результат перемыва и переотложения более древних месторождений. Принципиально, по-видимому, нельзя отрицать возможности переотложения древних руд, и не исключено, что в некоторых случаях удастся найти тому прямые доказательства. Однако увлечение подобными гипотезами снимает необходимость думать над сложными вопросами рудообразования или делает их решение совершенно неопределенным. Не умея видеть и объяснить процесс концентрирования металлов сейчас, мы с большим трудом можем представить его себе в далеком прошлом, так как геологические реконструкции страдают, как правило, большой неопределенностью.

Всякое рудное скопление нужно рассматривать, по-видимому, как конечный результат процесса концентрирования вещества из рассеянного (кларкового) состояния. Принято считать, что одной из важнейших причин такого концентрирования является магматическая дифференциация вещества. Остывающий магматический очаг отделяет гидротермальные растворы, обогащенные рудны-

ми компонентами. Представления эти возникли и получили общее признание благодаря часто наблюдаемой пространственной и временной ассоциации рудных отложений с магматическими породами. Такое совпадение, требующее своего объяснения, вовсе не доказывает магматического происхождения всех рудообразующих растворов. Больше того, существуют представления, что магматический процесс приводит скорее к усреднению, рассеянию компонентов расплава, чем к их концентрации, а основной причиной дифференциации элементов является осадочный процесс. Концентрирование рудных металлов может происходить на всех стадиях, начиная с выветривания исходных пород и кончая метаморфизмом. Подобные взгляды неоднократно высказывал в ряде своих работ В.И. Вернадский, они нашли свое отражение в работах А.И. Тугаринова [1963] и Бойла [Boyle, 1968].

Совершенно четко эта же мысль была сформулирована А.Л. Яншиным: "Насколько можно судить по данным геологического изучения рудоносных поясов и по экспериментальным данным, эндогенное рудообразование связано только с верхней частью земной коры и не имеет прямого отношения к процессам, происходящим в мантии" [Яншин, 1966, с. 157]. В последнее время подобные взгляды находят все более широкий отклик в среде геологов.

Независимо от того, окажется такой подход верным или нет, необходимо и изучение процессов концентрирования редких элементов в земной коре, которые в отличие от процессов, происходящих в мантии, могут быть изучены с большой детальностью.

К сожалению, данные по изотопному составу серы позволяют устанавливать в некоторых случаях лишь происхождение самой серы в рудных месторождениях. К проблеме источника металлов эти данные непосредственного отношения не имеют. Поэтому, не располагая никакими новыми фактами, мы кратко рассмотрим некоторые существующие предположения о происхождении эпitherмальных металлоносных растворов и попытаемся согласовать эти предположения с изотопными данными по сере. Нам придется сразу отбросить предположение о магматическом источнике вещества свинцово-цинковых стратиформных руд как принципиально непроверяемое и недоказуемое. Магматическому обычно противопоставляется осадочный источник рудного вещества. Предполагается, что дисперсные частицы осадка, проходя через толщу воды, сорбируют растворенные металлы. Затем при диагенезе осадков сорбированные ранее на глинистых частицах металлы переходят в сульфидную или плохо подвижную восстановленную форму.

В ряде случаев подобная гипотеза хорошо объясняет наблюдаемые факты, особенно если толща или стратиграфический горизонт, представленные весьма слабо проницаемыми глинистыми породами, оказываются регионально зараженными теми или иными металлами. Чаше, однако, наблюдаются локальные концентрации рудного вещества в пределах одного, казалось бы, строго выдержанного литологического горизонта или комплекса пород. В таких случаях использование осадочно-диагенетической гипотезы становится затруднительным. Приходится прибегать к усложнениям ее, допуская, например, возможность последующего перемещения рудного вещества в пределах горизонта. При таком допущении теряет свою силу посылка о плохой проницаемости пород, и становится возможным говорить об эпигенетических процессах рудообразования. Также трудно отстаивать осадочно-диагенетическую гипотезу, если речь идет о рудоотложении в пределах хорошо проницаемых песчаных или трещиноватых карбонатных пород.

Кроме того, осадочно-диагенетическая гипотеза предполагает, что в морских бассейнах, где происходит осаждение металлоносных илов, содержатся повышенные концентрации этих металлов. Часто считают при этом, что дополнительные поступления металлов в водный бассейн обусловлены разрушением соответствующих месторождений в областях стока. Последнее предположение совершенно необоснованно. Во-первых, из теории и практики геохимических поисков рудных месторождений хорошо известно, что гидрохимические аномалии никогда не распространяются далее нескольких километров от месторожде-

ния, а для таких элементов, как медь или свинец, измеряются несколькими сотнями метров. Поэтому нет никаких оснований предполагать вынос поверхностными водами избыточных по отношению к фоновым количеств тяжелых металлов в бассейн стока, даже если в пределах водосборной площади и располагаются соответствующие рудные месторождения. Во-вторых, суммарное количество металлов, заключенных в рудных месторождениях, будучи рассеяно на площади водосбора, практически не изменит кларкового содержания металлов в породе. Это легко представить себе на следующем примере. Среднее содержание свинца в породах земной коры около 0,002%. Допустим, содержание свинца в руде составляет 2%. Чтобы увеличить кларковое содержание свинца в окружающих породах только на 20% (обычная точность методик определения малых концентраций), нужно рассеять рудный свинец по площади, в 5000 раз превышающей площадь месторождения. Если изобразить площадь месторождения в виде круга с радиусом 250 м, то площадь рассеяния составит круг с радиусом 17,5 км. Даже если учесть, что рудные месторождения разрушаются быстрее, чем окружающие породы, ясно, что общий снос металлов с материка в целом определяется средними концентрациями их в породах. Наличие разрушающихся рудных месторождений в пределах водосборного бассейна не может существенно изменить содержание металлов в конечном бассейне сноса. Тем не менее не исключено, что на илстых частицах осадка может происходить сорбция и относительное концентрирование тяжелых металлов из морских вод с обычным для них "фоновым" содержанием этих металлов.

Многие примеры, рассмотренные выше, убеждают в том, что диагенетическая сера не принимает участия в формировании стратиформных месторождений. Таким образом, если даже свежие глинистые осадки и заключают в себе повышенные концентрации цветных металлов, то освобождение этих металлов и формирование рудоносных скоплений в большинстве случаев приходится связывать с процессами катагенетического преобразования осадочных пород.

При постепенном погружении осадков происходит их уплотнение и отжатие поровых растворов в породы-коллекторы. Отметим как твердо установленный факт, что в условиях затрудненного водообмена в толщах осадочных пород накапливаются рассолы хлоридно-натриевого и хлоридно-кальциево-натриевого состава. Как правило, такие рассолы оконтуривают нефтяные залежи. И формирование самих рассолов, и их последующая циркуляция по породам-коллекторам сопровождается взаимодействием с вмещающими породами. Повышение температуры подземных вод резко снижает их вязкость, и становится возможным извлечение ранее сорбированных металлов из глинистых отложений. Однако нет никакой необходимости предполагать, что осадочные породы были предварительно на стадии сингенеза обогащены тяжелыми металлами. Концентрирование тяжелых металлов может происходить при эпигенетических изменениях осадочных пород. Пожалуй, наиболее убедительно это положение развито А.В. Копелиовичем [1965]. В толщах терригенных пород, находящихся под воздействием повышенных давлений и температур, происходит растворение и перекристаллизация обломочных минералов. При этом происходит их очистка от элементов-примесей. Последние переходят в раствор и при благоприятных условиях могут накапливаться в нем. Наиболее интенсивно преобразуются породы, находящиеся в условиях высоких литостатических давлений. Большое значение для скорости эпигенетической перекристаллизации обломочных зерен имеет градиент давления по разным осям зерна. В точках соприкосновения с другими обломками зерно находится под давлением, близким к литостатическому. Со стороны порового пространства давление на зерно близко к гидростатическому. Это вызывает растворение минерала в зонах максимального давления и его наращивание со стороны меньших давлений, что постепенно приводит к уменьшению и залечиванию порового пространства.

Близкие к этим взгляды развивал Дэвидсон [Davidson, 1966]. По его мнению, формирование стратиформных и эпитермальных руд обязательно деятельности рассолов, которые образуются при растворении соленосных отложений. Вза-

имодействие рассолов с вмещающими породами приводит к накоплению в них тяжелых металлов.

Геологическое положение многих стратиформных и эпитермальных сульфидных месторождений и современных металлоносных гидротерм, а также результаты изотопных исследований хорошо согласуются с приведенными представлениями. Принятие их не снимает, конечно, целого ряда вопросов, в частности о специализации металлоносных гидротерм и целых рудных районов. Однако в рамках этих представлений решение их принципиально возможно, а все лежащие в их основе послыжки могут быть со временем непосредственно проверены.

Вопрос об эпигенетических преобразованиях обломочных пород детально рассмотрен в работах О.А. Черникова [1969], А.А. Пэка [1968]. По-видимому, наиболее легко и быстро подвергаются растворению и перекристаллизации обломки эффузивных пород, поэтому горизонты вулканогенно-осадочных пород могут явиться важным источником многих компонентов подземных термальных вод.

Наиболее интенсивному изменению, по О.А. Черникову, подвергается биотит. В следующую по устойчивости группу попадают полевые шпаты. "Закономерным результатом этого этапа преобразования исследуемых пород было значительное повышение содержания ионов кальция в поровых (интерстиционных) водах..." [Черников, 1969, с. 89]. Этот процесс может служить моделью для объяснения формирования хлор-кальциевых вод [Материалы..., 1968; Формирование..., 1968, с. 38].

Процессы взаимодействия вод и пород с извлечением из пород и накоплением в растворах рассеянных элементов еще активнее могут происходить на более глубоких стадиях преобразования пород, при их метаморфизации. Наличие локальных очагов тепла должно способствовать протеканию процесса и одновременно усиливать конвекцию водных растворов.

Высказанные здесь положения находятся в полном соответствии со взглядами, которые развивал в своих работах А.И. Германов [1953, 1961, 1962] и многие другие исследователи. В нашу задачу не входит подробное рассмотрение этих взглядов, и целью было только показать, что выводы, которые с неизбежностью следуют из данных по изучению изотопного состава серы, не противоречат геолого-геохимическим представлениям, основанным на совершенно иных фактах. Образование стратиформных и эпитермальных руд часто связано действием подземных рассолов осадочного цикла и не имеет непосредственного отношения к магматическому или осадочно-диагенетическому процессам. Возможны случаи, конечно, когда металлоносные растворы разгружаются на дне морских бассейнов. Блестящим примером тому является Красное море. В результате могут возникнуть осадочные (назовем их условно осадочно-эпигенетические) месторождения, но даже в этих случаях сероводород осадков не принимает участия в образовании рудных сульфидов.

МЕСТОРОЖДЕНИЕ МАЙДАНШАХ - МОДЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР УЧАСТИЯ ПЛАСТОВЫХ ВОД В ЭПИТЕРМАЛЬНОМ РУДООБРАЗОВАНИИ

В предыдущих разделах было показано, что в формировании низкотемпературных стратиформных месторождений принимают активное участие подземные воды пластового типа. Они же обычно являются поставщиком по крайней мере одного из компонентов рудного вещества - серы. Проницаемость пород, их обогащенность органическим веществом и состав этого вещества, присутствие сульфатов в разрезе и, вероятно, некоторые другие причины обуславливают стратиграфическую выдержанность оруденения. В реальной природной обстановке, однако, пластовый режим движения подземных вод нередко нарушается, и на отдельных участках движение подземных растворов происходит в направлениях, секущих слоистость. В соответствии с этим может изменяться и форма рудных тел. Послойные залежи будут переходить в секущие, которые, в свою очередь, могут снова перейти в послойные, образуя многоярусные

рудные залежи. Действительно, почти на всех месторождениях стратиформного типа наряду с пластовыми рудами всегда известно то или иное количество несогласных рудных тел типа жил, штокверков и даже рудных столбов, и это служит одной из причин острых дискуссий относительно генезиса оруденения. Если считать, что и пластовые, и секущие тела в пределах месторождения образованы при участии одних и тех же подземных вод, то естественно полагать, что в природе могут быть встречены крайние случаи рудообразующей деятельности этих вод, когда преимущественным развитием будут пользоваться или только пластовые залежи, или, наоборот, секущие. Возникновение последних наиболее вероятно в очагах разгрузки металлоносных вод, приуроченных к зонам тектонических нарушений. По внешнему облику они будут неотличимы от обычных эпитермальных месторождений.

Выше мы видели, что сульфидная сера подземных вод пластового типа характеризуется некоторыми специфическими чертами. В подавляющем большинстве случаев она отличается положительными и обычно однородными значениями δS . В локальных очагах разгрузки могут возникать условия для генерации сероводорода, резко различного по своему изотопному составу, в том числе с отрицательными значениями δS . В результате в сульфидах одних месторождений, образованных при участии пластовых вод, можно встретить серу, однородную по своему изотопному составу, преимущественно в той или иной степени утяжеленную по отношению к метеоритной. В других случаях будут наблюдаться большие вариации в изотопном составе серы смежных сульфидов. И в тех, и в других случаях можно будет говорить об участии в рудообразовании серы биогенного цикла. Нельзя, наконец, исключить вариант образования эпитермальных месторождений с сульфидной серой, близкой по своему изотопному составу к сере метеоритов, как это нередко отмечается для сероводорода нефтяных вод. В этом последнем случае теряется однозначность интерпретации изотопных данных.

Хорошим модельным примером, поясняющим вероятность участия пластовых вод в гидротермальном рудообразовании, является месторождение Майданшах, расположенное в Восточной Туркмении, на западном склоне хребта Кугитанг. В структурном отношении хребет представляет собой брахиантиклинальную складку с крутым восточным крылом и пологим западным. В размытом ядре складки вскрыты породы палеозойского основания. Ее западное крыло сложено карбонатными отложениями верхней юры. Их в общем моноклиналиное залегание усложнено небольшими брахиантиклинальными складками второго порядка, разломами и флексуорообразными перегибами позднеальпийского возраста [Жданов, Амурский, 1964].

В тектонических зонах дробления среди известняков верхней юры на западном склоне хребта известен ряд месторождений и рудопроявлений. Среди них преобладают свинцово-цинковые месторождения с баритом, подчиненное значение имеет киноварь [Бадалов, 1960]. Рудные тела приурочены к вполне определенным горизонтам юрской известняковой свиты, хотя представлены типичными формами выполнения пространства. Породы рудоносных горизонтов отличаются повышенной доломитизированностью и битуминозностью, хрупки и крупнозернисты. Таким образом, можно определенно говорить о литологическом контроле оруденения. Оруденение здесь представлено массивным галенитом, выполняющим пустоты и трещины в известняках, в меньшей степени развит сфалерит. Галенит обычно находится в ассоциации с баритом. Вмещающие породы часто интенсивно пропитаны битумом.

Рассмотрим данные по изотопному составу серы месторождений Майданшах:

Пирит, мелкая вкрапленность в жильном кальците	14,7
Пирит, включения в кальцитизированной породе	18,4
Сфалерит, вкрапленность в известняках, интенсивно пропитанных битумом	18,1

Галенит массивный, с баритом, гнезда и жилы	6,0
То же	6,2
"	6,3
"	7,8
"	7,9
"	10,6
"	10,9
Барит в ассоциации с галенитом	14,9
То же	21,6
"	22,7
"	24,3

Сульфидная сера месторождения значительно обогащена тяжелым изотопом. Сера галенита в пределах основных рудных тел довольно постоянна по своему изотопному составу (+6,3 - +10,9). Подобный состав сульфидной серы, как нам уже приходилось видеть, наиболее характерен для сероводорода нефтяных вод. Пирит и сфалерит в большей степени обогащены тяжелым изотопом серы - от +14,7 до +18,4. Это также указывает на биогенную природу сульфидной серы, образовавшейся на стадии эпигенеза пород. Более тяжелый изотопный состав ее легко объясняется иными условиями сульфат-редукции. Изотопный состав сульфатной серы барита характерен для серы осадочных сульфатов. Таким образом, приведенные изотопные данные с несомненностью указывают, что месторождение Майданшах образовалось под воздействием сероводородных пластовых вод. Режим сульфат-редукции с течением времени изменялся, хотя основная масса галенитовых руд (барито-галенитовая стадия, по С.Т. Бадалову [1960]) возникла в условиях устойчивого динамического равновесия в системе сульфат-сульфид. Основным источником сульфатной серы подземных вод явились осадочные сульфаты. Их растворение и последующее восстановление привело к образованию относительно тяжелой сульфидной серы и к некоторому дополнительному утяжелению серы исходных сульфатов. Восстановление сульфатов шло под воздействием органического вещества нефтяного ряда, остатки которого широко распространены на месторождении.

Высказанные соображения, которые с безусловностью следуют из изотопных данных, хорошо согласуются с общей геологической позицией месторождений западного склона хребта Кугитанг (рис. 19). Западный склон Кугитангского купола в какой-то момент своего развития мог служить зоной разгрузки подземных вод юрской карбонатной толщи. Разгрузка могла происходить по линиям основных тектонических нарушений, проходящих вдоль западного склона купола. В настоящее время западное крыло Кугитангской антиклинали почти полностью дренировано. Произошло это отчасти в результате глубокой эрозии, целиком вскрывшей чехол осадочных отложений, а отчасти из-за того, что поток подземных вод с запада перехватывается в настоящее время эрозионными окнами в более мелких куполах, обрамляющих с запада Кугитангскую антиклиналь. Наиболее крупный из них - Гаурдакский - изображен на рис. 19. В ядре Гаурдакской антиклинали до сих пор продолжается разгрузка нефтяных сероводородных вод, с действием которых связано формирование серных руд (см. ниже). Можно полагать, что когда-то условия разгрузки нефтяных вод Амударьинской впадины в ядре Кугитангской антиклинали были сходны с теми, которые наблюдаются в настоящее время на Гаурдаке. Действительно, сероводород из четырех скважин Гаурдакского серного месторождения имел значения δS +4,3; +6,8; +9,5 и +12,8, очень близкие к составу серы майданшахских галенитов. Среднее по 23 образцам δS юрских ангидридов равно +14,6. Это почти в точности соответствует нижнему значению δS для одного из баритов месторождения Майданшах (+14,9). Более тяжелая сульфатная сера баритов образовалась в результате восстановления сульфатов в режиме их ограниченного запаса. На месторождении Гаурдак встречены образцы сульфатной серы, утяжеленные до +40. По-видимому, общая ин-

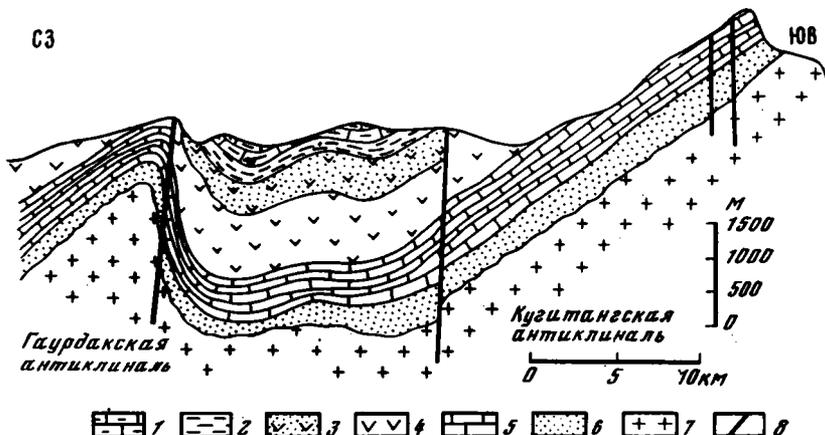


Рис. 19. Схематизированный геологический разрез через Гаурдак-Кугитанг, по Б.П. Жданову и Г.И. Амурскому [1964]

1 – известняки и глины верхнего мела; 2 – терригенные отложения нижнего мела; 3 – терригенные гипсоносные отложения нижнего мела; 4 – соленосная толща верхней юры (гаурдакская свита, кимеридж); 5 – карбонатные отложения верхней юры (оксфорд, келловей); 6 – терригенные отложения нижней-средней юры; 7 – породы нижнепалеозойского основания; 8 – зоны разломов

тенсивность сульфат-редукции во время формирования майданшахских руд была значительно ниже той, которая наблюдается на Гаурдакском месторождении.

Общая аналогия в геологической истории Кугитанга и Гаурдака подчеркивается еще тем обстоятельством, что одна из скважин в пределах Гаурдакского рудного поля вывела рассол, выносящий столь большое количество свинца, что на устье скважины отлагался осадок, содержащий 66% свинца [Казаков и др., 1963]. В пределах Гаурдакского месторождения серы вскрыты баритовые глины со сфалеритом (δS барита составляло +26,5; δS сфалерита – +15,7). Таким образом, изотопные и геологические данные с несомненностью говорят об участии подземных нефтяных вод в формировании месторождения Майданшах. Не исключено, что этот вывод может быть распространен и на другие аналогичные месторождения западного склона Кугитанга.

Участие серы осадочного цикла в эпитермальном рудообразовании наглядно демонстрируется также на многочисленных примерах месторождений ртути и сурьмы [Озерова и др., 1973; 1976; Ozerova, Vinogradov, 1974] и многих других примерах низкотемпературных месторождений.

ЭПИТЕРМАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ БАРИТА

При взаимодействии рассолов с вмещающими породами вступает в действие механизм извлечения и относительного концентрирования в рассолах некоторых тяжелых металлов. К числу их принадлежит, так же как и свинец, барий, который обычно концентрируется в решетке полевых шпатов. Эпигенетические преобразования терригенных пород, часто сопровождающиеся альбитизацией плагиоклазов, приводят к освобождению элементов-примесей из кристаллической решетки минерала. Вместе со свинцом барий переходит в раствор. Если в растворе содержится значительное количество сульфат-иона, барий осаждается в виде аутигенного барита. Последний часто обнаруживается в тяжелой фракции терригенных пород. Так, он довольно обилен в ямпольских слоях рифея (Подолья). Барит образует выделения неправильной формы, размером от 0,1 до 0,5 мм в поперечнике, выполняющие интерстиции между обломочными зернами, а иногда интенсивно корродирует и замещает полевые шпаты, а порой

кварц... Можно полагать, что источником бария, входящего в состав аутигенного барита, являлись полевые шпаты, всегда содержащие в том или ином количестве молекулы целезиана" [Копелиович, 1965, с. 198]. Барит обнаруживается почти в каждом горизонте песчаных пород по всему разрезу Русской платформы. Нередко количество его достигает десятых долей процента. Особенно высокие содержания барита обнаружены в песчаных осадках нижнего палеозоя и перми [Ронов и др., 1963].

Если в растворах, взаимодействующих с породой, содержание сульфат-иона мало, барий может накапливаться в растворе. Как уже неоднократно указывалось выше, отсутствие сульфатов наиболее характерно для нефтяных вод, и именно в нефтяных водах часто обнаруживаются повышенные концентрации бария. Так, например, в нефтяных водах Куйбышевского Поволжья концентрация бария достигает 500 мг/л [Козин, 1964], в водах Туймазинского месторождения - 58 мг/л [Варов, Ромин, 1942], а в водах Эмбинских месторождений колеблется в пределах 10-96 мг/л [Козин, 1964]. В рассолах Ангаро-Ленского артезианского бассейна концентрация бария по 50 характерным пробам меняется от 0,5 до 160 мг/л со средним значением 24 мг/л [Пиннекер, 1966, с. 153]. Дэвидсон [Davidson, 1966] суммировал некоторые данные по содержанию бария в хлоридно-натриевых рассолах. В некоторых случаях содержание бария в рассолах достигает 2500 мг/л.

Барит наряду с целестином является обычным эпигенетическим минералом серных руд, образование которых связано с деятельностью нефтяных вод. На серных месторождениях Предкарпатья и в Гаурдаке выделяются горизонты барит-целестиновых пород, приуроченные к подошве сульфатных отложений. Не приходится сомневаться, что и в этом случае источником бария и стронция являются нефтяные воды.

В рассоле описанной выше калифорнийской скважины содержание бария составляло 200 мг/л [Уайт и др., 1965]. В осадках дна Красного моря в зоне разгрузки термальных вод содержание BaO составляет 0,04%. Наконец, на Челекене в области разгрузки нефтяных вод обнаружены проявления эпигенетического барита, а одна из скважин в процессе эксплуатации иод-бромного рассола почти целиком заросла баритом.. Эти примеры можно было бы умножить, но и сказанного достаточно, чтобы считать барий специфическим компонентом нефтяных вод. Участие последних в гидротермальном рудообразовании может приводить к образованию эпигенетического барита. Действительно, барит является одним из наиболее характерных минералов эпитермальных руд. Наиболее часто барит сопровождается галенитовое оруденение, и это обстоятельство хорошо согласуется с предположением об общем источнике бария и свинца. В рассмотренной выше модели эпигенетического концентрирования металлов в подземных водах таким общим источником являются полевые шпаты терригенных осадков.

Для нас уже ясно из тех представлений, которые были обоснованы выше, что главным источником сульфатной серы рудообразующих растворов являются сульфатные отложения осадочных толщ. Если это действительно так, то следует ожидать, что изотопный состав серы баритов чаще всего будет близок к +20, т.е. к среднему составу океанического сульфата. В соленосных толщах сульфатная сера часто оказывается более легкой и нередко характеризуется величинами δS до +15, реже до +10. При большой активности восстановления в условиях ограниченного запаса сульфатов в подземных водах накапливаются сульфаты с обогащением тяжелым изотопом серы вплоть до +50. В табл. 17 сведены некоторые данные по изотопному составу серы в баритах низкотемпературных рудопроявлений. Приведенные значения вряд ли нуждаются в подробных комментариях, тем более что значительная часть этих данных обсуждалась выше. Осадочная природа сульфатов в составе этих баритов не вызывает сомнения.

Во вновь возникающих горных сооружениях часто создаются благоприятные условия для разгрузки глубинных рассолов из осадочных толщ прилегающих депрессий. В результате по тектоническому шву вдоль границы смежных об-

ластей или вдоль линии эрозионного среза горизонтов осадочной толщи в местах, наиболее благоприятных для разгрузки подземных вод, может происходить и часто происходит гидротермальное рудообразование. Модельным примером этого является Кутитанг с его месторождениями баритово-свинцовых руд. Аналогичная ситуация, по-видимому, создавалась и в предгорьях Копетдага, ограничивающего с юго-запада Западно-Туркменскую впадину, представляющую собой нефтегазоносную провинцию. По северо-восточному склону Копетдага известен целый ряд месторождений и рудопроявлений кинварных, свинцово-баритовых и чисто баритовых жил. Изотопный состав серы из четырех баритовых проявлений Копетдага (см. табл. 17) свидетельствует об осадочном источнике сульфатной серы.

Аналогичное объяснение применимо и к образованию баритовых жил Кавказа [Капченко, 1966] и, вероятно, многих других баритовых проявлений.

Месторождение Тюя-Муюн. Одним из интереснейших проявлений гидротермальной баритовой минерализации является месторождение Тюя-Муюн. Детальное описание месторождения приведено в работе В.И. Казанского [1970]. Оно расположено в предгорьях Алайского хребта на юго-восточной окраине Ферганской депрессии. Здесь в ядре крупного антиклинального поднятия выступает полоса преимущественно осадочных пород палеозойского возраста, которые смяты в крутые складки и разбиты многочисленными разломами. Они трансгрессивно перекрываются осадочными морскими и континентальными отложениями мезозоя-кайнозоя, которые пользуются в районе исключительно широким распространением. В ходе альпийского тектонического цикла мезозойско-кайнозойские отложения также оказались смятыми в сложную систему складок. При этом палеозойское основание, испытывая глыбовые перемещения, создавало ядра куполообразных структур.

Баритовое оруденение приурочено к резко выделяющейся в рельефе гряде палеозойских карбонатных пород. Рудные тела имеют трубообразную форму и образовались за счет выполнения карстовых полостей. Карстовые процессы очень широко проявлены в палеозойских известняках, причем отмечаются карстовые пустоты разного возраста. Наряду с послерудным, вплоть до современного, широко развит дорудный карст. Древний возраст его определяется по положению карстовых каналов, уходящих ниже современного эрозионного вреза. Развитие карста шло по системе тектонических трещин, причем четко определяется контролирующее значение нескольких мощных нарушений.

Строение трубообразных рудных тел очень специфично. Обычно в поперечниках трубы достигают нескольких метров. Рудные тела имеют концентрически-зональное строение, причем последовательность нарастания отдельных зон хорошо выдерживается во всех трубообразных залежах, число которых на месторождении достигает 50. От периферии рудного тела к его центру последовательно располагаются зоны шестоватого кальцита, красного листоватого и бурого пластинчатого барита, окрашенного включениями гематита, и, наконец, пластинчатых баритов бурого и медово-желтого цвета. Данные по изотопному составу серы баритов оказались чрезвычайно показательными и характерными (табл. 18). От периферии к центру трубообразной рудной залежи изотопный состав серы барита закономерно изменяется. Сера бурого пластинчатого барита первой зоны характеризуется значением δS , близким к нулевому. Из этой зоны было проанализировано два образца барита. Один из них - типичный темный красновато-бурый барит, другой - светлый медово-желтый, концентрические зонки которого иногда встречаются среди основных темных баритов первой зоны. Три образца разных по цвету баритов из второй зоны дали близкие значения $\delta S \approx +8$. Наконец, три образца разноокрашенного барита из третьей, центральной зоны также имели сходный изотопный состав серы, но еще более тяжелый ($\delta S \approx +14$). Для того чтобы оценить зависимость распределения изотопов серы в тонких концентрических зонах роста барита, был детально изучен штуфной образец барита. Он состоял из тонко чередующихся концентрических слоев разноокрашенного барита. В целом на фоне частого чередования слоев в пределах образца выделялось три зоны. В централь-

Таблица 17

Изотопный состав серы в баритах некоторых низкотемпературных месторождений

Месторождение или район	Пределы колебаний δS	Литературный источник
Калкан-Ата, Средняя Азия	+8,6 - +7,1	
Джержалан, Киргизия	+11,6 - +12,8	
Челекен	+9,2 - +13,2	
Майданшах, Туркмения	+14,9 - +24,3	
Копетдаг, баритовые жилы	+15,5 - +21,3	
Сумсар	+18,0 - +19,1	[Виноградов и др., 1969 в]
Уч-Кулач, Средняя Азия	+19,2 - +20,9	[Чеботарев, Виноградов, 1967]
Миргалимсай, Каратау	+22,6 - +28,9	[Богданов, Голубчина, 1971]
На выходе термального источника (Китай, травертин с баритом)	+20,1	
Саксонские Рудные горы, ГДР	+9,1 - +23,0	[Harzer et al., 1964]
Раммельсберг, ФРГ	+13,2 - +36,7	[Anger et al., 1966]
Мегген-Ленне, ФРГ	+20,8 - +26,8	[Buschendorf et al., 1963]
Маунт-Лайел, Тасмания	+20,9 - +36,6	[Solomon et al., 1969]
Росбери, Тасмания	+38,5 - +39,2	Там же

Таблица 18

Изотопный состав серы в баритах месторождения Тюя-Муюн

Цвет	Зона	δS
Поперечный срез рудного тела		
Темно-коричневый	Периферическая	-0,02
Медовый	"	0,1
"	Средняя	8,8
Светло-розовый	"	10,4
Белый	"	6,1
Светло-розовый	Центральная	12,9
Голубой	"	13,6
Канифольный	"	14,9
Послойное исследование в штуфе		
Светло-коричневый	Центральная	8,5
Темно-коричневый	"	8,5
Белый	Средняя	15,3
"	"	14,8
"	"	14,0
"	"	16,4
Канифольный	Краевая	18,4
"	"	17,7
"	"	17,7

ной зоне преобладали розовато-красные тона окраски. Средняя зона состояла из чередующихся слоев светлого, молочно-белого и слегка голубоватого барита. В периферической зоне превалировали желтоватые тона окраски, а заканчивался рост баритов образованием кристаллов канифольного или медово-желтого цвета. В соответствии с этой зональностью закономерно менялся изотопный состав серы барита (см. табл. 18) от +8,5 красноватого барита до +18 медово-желтого (канифольного). Характерно, что, как и в первом случае, разноокрашенные бариты в пределах одной зоны имеют практически один и тот же изотопный состав серы. В то же время общая зональность образования баритовых тел находит совершенно четкое отражение в изотопном составе серы и требует своего объяснения. Вряд ли может вызвать сомнение, что источником сульфатной серы с $\delta S = +15 - +18$ были сульфаты осадочного происхождения. Наиболее вероятными путями разгрузки барийсодержащих слабосульфатных вод нефтяного типа были карстовые полости, а подводщими каналами — зоны разломов, контролирующие положение карстовых полостей. Островное положение палеозойских пород среди более молодых мезозойско-кайнозойских осадочных отложений согласуется с таким предположением. Не исключено также, что само формирование карста связано частично (на начальных этапах его развития) с разгрузкой по зонам дробления карбонатных пород агрессивных (углекислых) вод из прилегающих осадочных отложений. Последующая разгрузка бариевых вод по уже подготовленным и проработанным приповерхностными процессами каналам привела к образованию баритовых тел. Наиболее любопытным фактором здесь является образование начальных баритов с очень легким составом серы. Подойти к объяснению этого факта можно, учитывая следующее обстоятельство. Наиболее легкая сера характерна для красных гематитизированных баритов. Не указывает ли это на окислительный характер растворов? К стати, и стенки карстовых полостей, из которых идет нарастание сначала кальцита, а затем баритов, покрыты типичной красной карстовой глиной, которая характеризует окислительную обстановку. По-видимому, в пределах карстовых пустот, хорошо вентилируемых и промываемых кислородными поверхностными водами, происходило смешение этих вод с поднимающимися напорными нефтяными водами. Последние были малосульфатны, и добавление к ним некоторого количества сульфата приводило к выпадению барита. Вероятным источником этого избыточного сульфата могло быть окисление сульфидной серы нефтяных вод при смешении их с кислородными водами поверхностной циркуляции. Для сульфидной серы нефтяных вод значения изотопного состава могут быть близки к нулевому. Таким образом, в составе ранних баритов, характеризующихся наиболее окислительной обстановкой рудоотложения, участвует в основном окисленная сульфидная сера рудообразующих растворов. Относительная доля этой окисленной серы, видимо, постепенно уменьшалась по той или иной причине, и в составе баритов все большее значение приобретал тяжелый сульфат нефтяных вод. Какое-то участие мог принимать также сульфат поверхностных вод. Изменение гидрохимического режима носило прерывистый характер, о чем можно судить по зональному распределению баритов в пределах рудных тел и отражению этой зональности в изотопном составе серы. Не исключено, что причину такой зональности нужно искать в общем геолого-тектоническом развитии района.

Рассмотренный пример наглядно показывает, что при тех малых концентрациях сульфата, которые требуются для осаждения барита, изотопный состав сульфатной серы раствора может быть легко изменен за счет даже небольших примесей сульфата с иным изотопным составом. Может быть, именно с этим обстоятельством связано частое нахождение баритов с относительно легким (около +10) изотопным составом серы. В некоторых случаях (пермские сульфаты, Челекен и др.) $\delta S \approx +10$ присущ самим сульфатам подземных вод.

Месторождения фтанитовых формаций. В геологическом положении месторождения Тюя-Муюн и в изотопном составе серы четко просматривается влияние близповерхностной обстановки формирования баритов. Месторождения барита во фтанитах, наоборот, являют собой яркий пример влияния пластовых

вод на рудообразование. Изотопный состав серы в них чрезвычайно характерен. Баритовое месторождение Чиганак расположено в Западном Прибалхашье [Савельев, 1978]. Оно представляет собой серию пластовых тел и линз среди кремнистых пород (фтанитов) и песчано-глинистых отложений нижнего палеозоя. Баритовая минерализация распространена главным образом в пределах фтанитовых горизонтов, но иногда захватывает и вышележащие песчаники и конгломераты. Барит проявлен в виде конкреций, крупнокристаллических выделений и метасоматических руд с сохранением текстурного рисунка замещаемых пород. Концентрация барита в них достигает 65–98%, а общие разведанные запасы превышают 8 млн. т барита [Виноградов и др., 1978].

Наиболее яркой чертой минерализации является ее пластовый характер, и рудные тела прослеживаются по простиранию пород более чем на 20 км. Существует целая серия признаков, которые позволяют говорить об эпигенетическом образовании барита, и одним из определяющих среди них оказывается изотопный состав серы [Виноградов и др., 1978].

Три важные особенности распределения изотопов серы выявляются при рассмотрении данных по месторождению Чиганак (рис. 20): довольно большой разброс в изотопном составе серы баритов (от +28 до +49), очень резкое обогащение серы баритов тяжелым изотопом и, наконец, такой же или почти такой же тяжелый изотопный состав серы пирита в ассоциации с баритом.

Совершенно очевидно, что единственный способ объяснить эти особенности связан с трансформацией сульфатов эвапоритов. Рассмотренные выше кембрийские эвапориты Сибирской платформы можно использовать как модельный пример образования больших количеств сульфатов, резко (и неравномерно) обогащенных тяжелым изотопом серы. Только эпигенетическое восстановление значительной или даже большей части сульфатов эвапоритов может привести к подобному эффекту. Значит, источником сульфатной серы баритов были сульфаты эвапоритов, которые подверглись активной сульфат-редукции и, следовательно, находились в длительном контакте с углеводородами. Этот вывод неизбежно следует из изотопных данных. Однако его очень трудно согласовать с конкретной геологической ситуацией. Дело в том, что в ближайших окрестностях района месторождения не обнаруживается никаких признаков существования эвапоритовых отложений. Больше того, сами фтанитовые фации свидетельствуют о глубоководных условиях их образования, что, как будто, исключает возможность образования эвапоритов.

В поисках источника сульфатной серы приходится обращаться к другим частям стратиграфического разреза. Чиганакское месторождение далеко не единственное проявление баритовых руд в Центральном Казахстане. Так, барит широко развит на железно-марганцевых и полиметаллических месторождениях Атаусуйского рудного района, связанных с верхнедевонскими вулканогенно-осадочными образованиями. Изотопный состав серы в нем составляет от +17,5 до +21,1 [Замятин, 1974], что отвечает нормальному сульфату морского происхождения. Целая серия баритовых рудопроявлений известна в пределах Байконурского синклинория Центрального Казахстана. Здесь они связаны с кремнистыми формациями и по характеру проявлений и изотопному составу серы (см. рис. 20) совершенно аналогичны баритам месторождения Чиганак [Виноградов и др., 1978].

Таким образом, приходится говорить о региональном развитии древних осадочных эвапоритов в пределах Центрального Казахстана и об участии серы этих эвапоритов в рудообразовании.

Известно, что мощное соленакопление на территории Центрального Казахстана проходило в позднем девоне-раннем карбоне и в перми [Синицын и др., 1977]. С девонскими подсолевыми отложениями связаны газопроявления и газовые месторождения Чу-Сарьсуйской впадины. Сильная битуминозность многих горизонтов девонских и каменноугольных карбонатных пород Каратау служит признаком былой нефтегазоносности этих пород. Таким образом, в региональном плане существование палеозойских эвапоритов и контакт с ними углеводородов вполне объясняет появление сульфатов, в разной, в том числе в

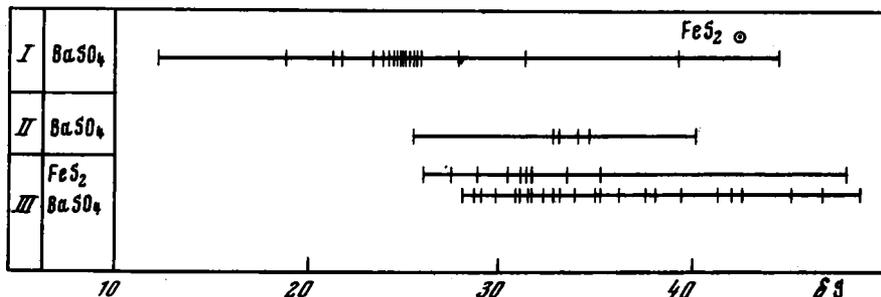


Рис. 20. График распределения изотопов серы в месторождениях стратиформных баритовых руд: Пальнинском (I), Байконурском (II) и Чиганакском (III)

очень большой, степени обогащенных тяжелым изотопом серы. По-видимому, при детальном целенаправленном изучении конкретных месторождений и рудопроявлений могут быть восстановлены и способы переноса сульфатной серы верхнепалеозойских эвапоритов к месту рудообразования. При этом находит вполне логичное объяснение пластовый характер оруденения – признак, который обычно служит камнем преткновения при объяснении генезиса стратиформных руд.

Сильное обогащение сульфатной серы тяжелым изотопом предполагает предварительное восстановление значительной части исходных сульфатов эвапоритов и образование огромных количеств сероводорода. Не исключено, что именно этот, катагенетический или в общем случае эпигенетический сероводород принимал участие в образовании рудных сульфидов Большого Каратау, Атасуйских месторождений и других рудопроявлений Центрального Казахстана. Почему оруденение баритового месторождения Чиганак и рудопроявления Байконурского синклиниория связаны именно с породами кремнистой, фтанитовой формации, объясняется довольно просто. Кремнистые породы изначально содержат повышенные количества бария. Содержание BaO в них доходит до нескольких процентов [Холодов, 1973; Виноградов и др., 1978]. Гидротермальная проработка фтанитов активными рассолами подземных нефтяных вод способствует извлечению бария в раствор и его осаждению в виде барита растворенным в пластовых водах сульфатом. При низких концентрациях бария и сульфат-иона в растворе, близких к произведению растворимости сульфата бария, осаждение происходит очень медленно. Можно предположить, что образование богатых руд связано с наличием центров и поверхностей кристаллизации барита, и, раз начавшись, процесс минералообразования продолжается на данном участке до полного метасоматического замещения исходных пород.

Аналогичные результаты были получены при изучении изотопного состава серы Пальнинского баритового месторождения Полярного Урала. Поражает его сходство с месторождением Чиганак. Те же пластовые залежи барита – иногда в виде конкреций, иногда в виде метасоматических залежей, та же приуроченность оруденения к кремнистой формации, правда, более молодого (карбон) возраста, тот же внешний облик руд. Естественно было ожидать и аналогию в изотопном составе серы, и эти ожидания оправдались (см. рис. 20).

МЕСТОРОЖДЕНИЯ САМОРОДНОЙ СЕРЫ В ПОРОДАХ ОСАДОЧНОГО ЧЕХЛА

Главные промышленные месторождения самородной серы сосредоточены в осадочных породах, и происхождение их тесно связано с условиями формирования и преобразования этих пород. Основной процесс, который приводит к образованию самородной серы в осадочной оболочке Земли, довольно прост. Элементарная сера возникает при окислении сероводорода, который образуется в горизонтах осадочных пород при восстановлении сульфата. Эта мысль была высказана и постепенно завоевала общее признание еще в прошлом столетии. Впоследствии вопросам формирования серных руд было посвящено огромное количество

исследований, однако и по сей день многие важные стороны этого, казалось бы, простого процесса остаются спорными или неясными. Существуют различные мнения о механизме сульфат-редукции. Одни исследователи считают, что восстановление сульфата происходит только под влиянием сульфатредуцирующих бактерий; другие признают также возможность абиогенного восстановления. Аналогичные споры вызывает и механизм окисления сероводорода до элементарной серы. Неоднозначно также решается вопрос о соотношении времени образования самородной серы и вмещающих серу осадочных пород. Основные геологические особенности осадочных серных руд обстоятельно рассмотрены в обобщениях А.С.Соколова [1959, 1965]. Пожалуй, наиболее важными, присущими большинству серных месторождений особенностями являются следующие. 1. Четкая приуроченность осадочных серных руд к сульфатным отложениям. Эта особенность находит даже свое отражение в стратиграфическом размещении мировых запасов самородной серы [Соколов, 1959, с. 239]. Основная часть серных месторождений приурочена к отложениям тех эпох, для которых было характерно накопление мощных толщ гипсо-ангидритовых пород. 2. Не менее четко проявляется парагенезис серных руд с углеводородами. Основные серные месторождения мира расположены в пределах нефтегазоносных провинций, нередко непосредственно в зоне естественного истечения углеводородных газов и нефтей. 3. Структурный контроль в размещении сероносных провинций и конкретных серных месторождений. Как правило, серные руды располагаются в геоструктурных условиях, благоприятных для разгрузки глубинных нефтяных вод и смешения их с поверхностными кислородсодержащими водами.

Перечисленные геологические особенности серных месторождений настолько очевидны, что вряд ли могут вызывать серьезные возражения. Между тем генетическая интерпретация этих и некоторых других особенностей далеко неоднозначна. В попытках найти ответ на возникающие вопросы многие исследователи обращались к измерениям изотопных отношений серы. Промышленная важность серных руд и большое число интересных геохимических явлений, связанных, в частности, с изотопным составом серы, привели к накоплению значительного, но все же явно недостаточного для решения такой проблемы числа изотопных измерений.

Основные причины и направление изотопного фракционирования серы при формировании серных залежей были выяснены уже в одной из первых работ по изучению состава серы земных образцов [Masnamaga, Thode, 1951]. Наглядно они были продемонстрированы [Karlan et al., 1960] на простой экспериментальной модели серного источника. Морская вода подавалась в сосуд, зараженный сульфатредуцирующими бактериями и заполненный гниющими водорослями. Образующийся здесь сероводородный раствор медленно выпускался на слегка наклонную пластинку и скапливался в специальном желобе. При частичном окислении сероводорода на поверхности воды возникла пленка самородной серы. В самородной сере были обнаружены клетки сероокисляющих бактерий.

В качестве природной модели серного источника приводится пример источника Вайнара в Новой Зеландии [Karlan et al., 1960]. Источник выходит у подножья речного обрыва, сложенного миоценовыми песчанистыми конгломератами, которые содержат обильные кристаллы гипса. Конгломераты перекрываются лигнитами. Источник дает начало небольшому ручейку, дно которого покрыто черным илом, насыщенным сероводородом. В приустьевой части ручья появляется пленка желтой пластичной серы. Образование элементарной серы легко объяснимо. Вода источника, выходящего из гипсоносных песчаников, насыщена сульфатом. В русле ручейка на отмирающих растениях идет сульфат-редукция и образуется сероводород. Вблизи впадения ручейка в реку его вода перемешивается с речной, восстановительная обстановка сменяется окислительной, и сероводород окисляется до элементарной серы. Восстановление сульфатов и окисление сероводорода происходят при участии микроорганизмов. Закономерности в распределении изотопов серы в модельном опыте и в естественном источнике Вайнара оказались совершенно аналогичными. Изотопный состав сульфидной и

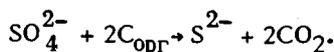
элементарной серы примерно на 11-18‰. облегчен по отношению к составу серы исходного сульфата.

Эти и другие примеры [Иванов, 1964] благодаря своей наглядности служат основой для интерпретации изотопных исследований серных месторождений в осадочных породах.

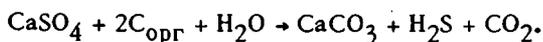
Серные руды в соляных куполах Мексиканского залива. Первые детальные исследования изотопного состава природной элементарной серы были выполнены для серных руд в соляных куполах побережья Мексиканского залива [Thode et al., 1954; Feely, Kulp, 1957]. Структуры соляных куполов являются часто превосходными ловушками для нефти, в южных районах штатов Луизиана и Техас в США есть классические примеры крупных промышленных нефтяных залежей.

Накопление каменной соли всегда сопровождается фациально связанными с ней отложениями сульфатных пород. Соленосные формации иногда начинаются, иногда венчаются ангидритами, часто отложения сульфатных и хлоридных солей перемежаются или происходит их одновременное накопление, поэтому в кровле соляного штока, в его кэпроке, нередко формируется ангидритовая шляпа. Образование ангидритового кэпрока обусловлено растворением верхней части соляной интрузии, при котором происходит относительная концентрация ангидритов и продукта их гидратации – гипсов. Таким образом, в структурах соляных куполов создаются идеальные условия для взаимодействия нефтей с сульфатами. Поэтому с ангидритовыми кэпроками соляных куполов часто бывает связано формирование серных залежей, причем самородная сера накапливается обычно в карбонатном материале кэпроков среди гипсово-ангидритовых пород.

Идеальный разрез кэпрока соляного купола представляется следующим образом. Шток каменной соли покрывается ангидритами, которые с внешней части гидратируются и переходят в гипсы. Через переходную зону гипсы и ангидриты постепенно замещаются карбонатами (кальцитовый кэпрок). Переходная зона представлена в нижней части гипсами или ангидритами со следами замещения их карбонатным материалом, а в верхней части – преимущественно карбонатным материалом с реликтами сульфатных пород. Основная масса элементарной серы приурочена к переходной зоне. Подобное положение серных руд приводит к редкому единодушию во мнениях относительно условий их образования. Действительно, парагенезис нефти и сульфатов неизбежно ведет, если позволяют температурные условия, к развитию процессов биогенной редукции сульфатов. В свою очередь, образовавшийся сероводород в аэробных условиях кровли соляного штока окисляется бактериальным или химическим путем до элементарной серы. Редукция сульфатов за счет окисления органического вещества нефтей сопровождается выделением двух молей углекислоты на каждый моль восстановленной серы:



Избыток углекислоты приводит к связыванию иона кальция, который накапливается в растворе при растворении сульфатов и их редукции, в карбонат кальция. В результате в зонах интенсивной сульфат-редукции образуются карбонаты, которые иногда метасоматически замещают гипсы или ангидриты по следующей схеме:



Углекислота, которая участвует в процессе образования вторичных кальцитов, возникает в результате окисления органического вещества и характеризуется определенным изотопным составом углерода. Углерод органического вещества обычно на несколько процентов обогащен легким изотопом ^{12}C по сравнению с углеродом осадочных карбонатных пород. Поэтому с помощью изотопных измерений $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ удается обычно идентифицировать карбонаты, обра-

зовавшиеся за счет углерода окисленного органического вещества. Легкий, явно органического происхождения углерод был обнаружен в осерненном карбонатном материале соляных куполов [Thode et al., 1954; Feely, Kulp, 1957]. Ассоциация самородной серы с вторичными карбонатами указывает на то, что окисление сероводорода до серы происходило здесь же, в соляном кэпроке, т.е. вблизи зон продуцирования сероводорода.

В распределении изотопов серы соляных куполов можно отметить следующие закономерности (рис. 21). Сера ангидритов, специально отобранных из участков их ненарушенного залегания и не несущих видимых следов вторичных изменений, характеризуется узким интервалом значений δS от +15,6 до +18,4. Сульфатная сера гипсово-кальцитовых кэпроков резко утяжелена по отношению к исходной. Значения δS превышают в некоторых случаях +50. Другой особенностью сульфатов соляных куполов является чрезвычайная изменчивость изотопного состава серы даже в пределах небольших участков. Так, например, четыре образца, отобранные из одного и того же керна, содержали сульфатную серу с δS +13,2; +16,9; +37,8 и +41,7.

Резкое утяжеление изотопного состава серы остаточных сульфатов определяется условиями замкнутого режима восстановления, когда большая часть исходного объема сульфата восстанавливается. В брекчированных породах соляного кэпрока подъем нефти из глубинных зон и контакт ее с ангидритами и гипсами имеют случайный, локальный характер, поэтому буквально на смежных участках условия сульфат-редукции могут сильно варьировать. Следствием этого и оказывается пестрота изотопных отношений серы остаточных сульфатов. Казалось бы, что подобным разбросом изотопных отношений должны были бы характеризоваться также элементарная и сульфидная сера. Между тем в пределах каждого из соляных куполов восстановленные формы серы оказываются довольно однородными по своему изотопному составу. Это означает, что возникающий сероводород успевает перемешаться и усреднить свой изотопный состав. Здесь следует учесть еще, что основная масса возникающего сероводорода образуется в условиях достаточно однородного изотопного состава серы исходных сульфатов. Та локальная неоднородность состава сульфатной серы, о которой говорилось выше, имеет, видимо, относительно небольшой статистический вес и не может существенно отразиться на общем изотопном составе сульфидной серы. Сказанное подтверждается также относительно однородным изотопным составом сульфатной серы, растворенной в подземных водах (см. рис. 21). Таким образом, уже на первой стадии процесса - растворения сульфатов - происходит усреднение изотопного состава сульфатной серы, перешедшей в раствор, и восстановление начинается от какого-то более или менее определенного изотопного уровня. Последующие процессы сульфат-редукции и окисления сероводорода также начинаются от более или менее постоянных уровней изотопных отношений, что и приводит к относительной однородности изотопного состава восстановленной серы в пределах отдельных соляных куполов. Если же рассматривать материалы в целом по району, как это сделано в графе V рис. 21, то некоторые важные особенности в распределении изотопов серы оказываются загашенными.

Еще одна важная особенность в распределении изотопов серы в кэпроках соляных куполов заключается в том, что сера сероводорода часто оказывается относительно более легкой по сравнению с элементарной серой [Thode et al., 1954]:

S^{2-}	-12,0	-8,0	-6,3	-6,3	-18,1	-4,5	-4,5	-7,6
S^0	-6,3	+1,8	+3,2	-6,3	-12,9	+5,4	+0,4	0,0

Окисление сероводорода, бактериальное или химическое, не должно было бы приводить к такому различию. Правда, разница эта воспроизводится не во всех наблюдаемых случаях. О ней можно говорить, скорее, как о некоторой не очень четкой тенденции, и объяснить ее легко случайными причинами. Ведь изотопный состав серы сероводорода, растворенного в современных подземных водах, может отличаться от состава серы того сероводорода, при окислении

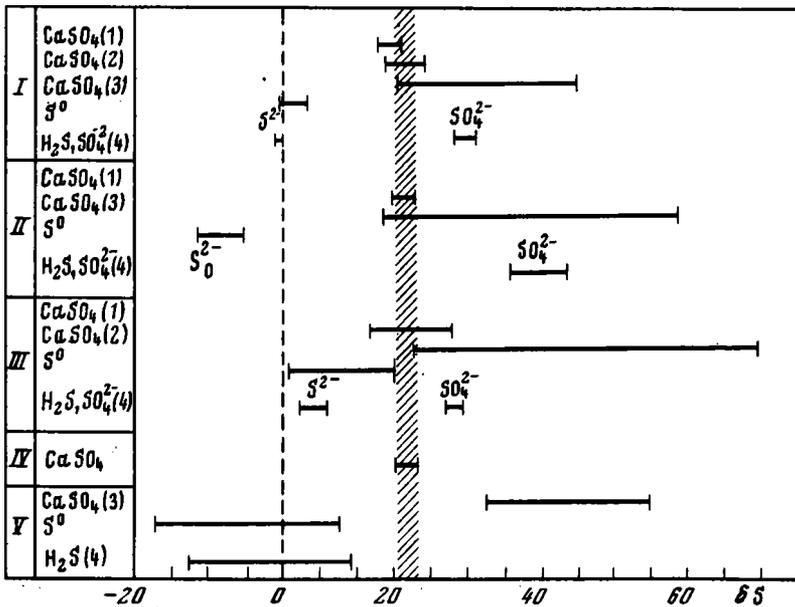


Рис. 21. Изотопный состав серы в образцах из кэпроков соляных куполов Техаса и Луизианы, США

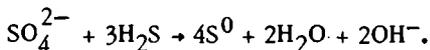
I-III - отдельные соляные купола, IV - ангидриты в ненарушенном залегании, первичные, V - сводные данные по ряду соляных куполов

1-2 - ангидрит: 1 - без видимых признаков замещения или гидратации, 2 - слегка гидратированный, содержит небольшие количества элементарной серы; 3 - гипс или ангидрит с явными признаками замещения кальцитом, с богатой вкрапленностью и прожилками элементарной серы; 4 - сероводород и сульфат, выделенные из соляных вод

I-IV - по данным Филя и Калпа [Feely, Kulp, 1957], V - по данным Тода и соавторов [Thode et al., 1954]

Заштрихована зона вариаций изотопного состава серы первичного ангидрита

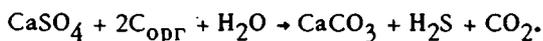
которого образовалась элементарная сера. Накопление самородной серы - процесс достаточно длительный, и естественно, что на протяжении этого времени режим восстановления сульфатов не оставался неизменным. В наиболее общем случае, однако, по мере развития процесса сульфат-редукции должна бы выдерживаться тенденция к постепенному утяжелению серы сероводорода во времени, т.е. сероводород, обнаруживаемый в современных водах, должен иметь более тяжелую серу, чем тот, при окислении которого образовалась элементарная сера. Многочисленные случайные обстоятельства, конечно, легко могут нарушить эту тенденцию, но тогда мы вправе ожидать, что изотопный состав серы сероводорода будет отличаться от состава самородной серы и в одну, и в другую сторону. На деле, однако, хорошо выдерживается обратная тенденция - утяжеление изотопного состава самородной серы по отношению к составу серы сероводорода. Для ее объяснения было предложено [Feely, Kulp, 1957] рассматривать образование самородной серы как результат взаимодействия сульфата и сульфида:



Специально поставленные эксперименты показали, что эта реакция действительно может протекать с ощутимой скоростью в нормальных условиях. Из стехиометрических соотношений видно, что образующаяся элементарная сера состоит на 3/4 из атомов серы сероводорода и на 1/4 из атомов серы SO_4^{2-} .

Это значит, что суммарный изотопный состав самородной серы будет близок к составу серы сероводорода, но несколько утяжелен за счет примеси тяжелой серы из сульфатов, т.е. должна выдерживаться именно та тенденция, которая и обнаруживается в реальной обстановке.

Если возникающий в кэпроке сероводород целиком окисляется до серы, то между количествами серы, окисленной нефти и вторичного кальцита в кэпроке должны существовать определенные соотношения, вытекающие из стехиометрических коэффициентов реакции:



Отношение весовых количеств сероводородной серы и карбоната кальция по этой реакции около 1:3. Было показано [Taylor, 1938], что в серных рудах соляных куполов Луизианы это соотношение близко к теоретическому. Однако значительная часть сероводорода рассеивается, по-видимому, за пределы соляного купола и не участвует в формировании серных залежей [Feely, Kulp, 1957].

Серные руды Предкарпатья. Исследованию серных руд Предкарпатского краевого прогиба посвящено огромное число работ [Соколов, 1956, 1965; Алексенко, 1967; Мерлич, Даценко, 1976; и др.]. Одной из наиболее ярких черт месторождений серных руд Предкарпатья является их пространственная локализация. Сероносная полоса прослежена на 1500 км от крайних точек на юго-западе, на территории Румынии, до крайних точек на северо-западе, на территории Польши. Центральная ее часть располагается на территории Украины. Столь четкая локализация сероносной провинции на стыке Русской платформы и Предкарпатского прогиба, естественно, не может быть случайной. При переходе от платформы к краевой зоне прогиба меняются фациально-литологические особенности неогеновых отложений. Вдоль зоны сочленения скважинами прослежены глубинные разломы, протягивающиеся на сотни километров.

Основные промышленные залежи серы приурочены к пачке ратынских известняков верхнего тортона неогена. Известняки подстилаются гипсами и ангидритами крешатинского горизонта. Верхняя часть крешатинского горизонта сложена гипсово-карбонатными породами. Вверх карбонатность пород постепенно увеличивается, и они сменяются известняком ратынского горизонта. На границе смены гипсово-карбонатных крешатинских чистокарбонатными ратынскими отложениями часто залегает небольшой пропласток пород, обогащенных целестином. Интересно, что аналогичная зона, обогащенная целестином, отмечается и в основании гипсово-ангидритового крешатинского горизонта, который подстилается карбонатными отложениями хотинского горизонта верхнего тортона. Хотинские известняки также часто бывают осернены, особенно вблизи их верхней границы с сульфатами крешатинского горизонта. Ратынские известняки перекрываются преимущественно глинистыми отложениями косовской свиты, венчающей отложения верхнего тортона. Характерно непостоянство мощностей гипсово-ангидритовой и перекрывающей карбонатной толщ, приводящее иногда к полному их выклиниванию.

Основная масса серы имеет скрытокристаллическое строение и выделяется в виде тонкой вкрапленности или включений и прожилков в известняках. "Сера выполняет типичные пустоты растворения и выщелачивания, т.е. серонакопление предшествовало выщелачивание известняков, поэтому серонасыщенность обусловлена степенью пористости и кавернозности вмещающих пород" [Алексенко, 1967, с. 89]. Если учесть еще, что ангидриты вблизи зон и горизонтов осернения гидратированы, то легко прийти к заключению, что образование серы происходило в горизонтах проницаемых пород, перекрытых относительно малопроницаемой толщей косовской свиты. Нижней водоупорной границей ратынских известняков служили хемогенные отложения крешатинского горизонта. Ратынские известняки и сейчас отличаются значительной водообильностью и выделяются в самостоятельный водоносный горизонт. На востоке в области поверхностного или близповерхностного залегания известняков формируются без-

напорные, маломинерализованные, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые воды. По мере погружения ратынских известняков под плотные глинистые отложения косовской свиты формируются воды замедленного водообмена, в основном, сульфатно-кальциевого состава. Частичная разгрузка их происходит в местах глубокого эрозионного вреза и по зонам тектонических нарушений. В тех местах, где гипсово-ангидритовая толща отсутствует и ратынские известняки ложатся непосредственно на более древние нижнетортонские или мезозойские отложения, возможно смешение вод различных водоносных горизонтов. На западе тортонские отложения Предкарпатского нефтегазоносного прогиба погружаются на большие глубины и насыщены сильноминерализованными хлоридно-натриевыми водами. Статические уровни их довольно низки, и в пределах сероносной полосы общее направление движения подземных вод, которое устанавливается на основании пьезометрических замеров, происходит в сторону Предкарпатской впадины. Однако среди обычных здесь сульфатно-кальциевых вод нередко обнаруживаются воды со значительным содержанием натрия и хлора (до 1-1,5 г/л), а иногда - хлоридно-натриевого типа. По-видимому, в зоне замедленного водообмена происходит частичное смешение вод, движущихся с востока из области питания, и нефтяных вод Предкарпатского прогиба. С юго-запада зона разгрузки непосредственно примыкает к нефтегазоносной полосе Предкарпатского прогиба, поэтому в химическом составе описываемых вод большое значение принадлежит глубинным минерализованным хлоридным водам прогиба, поднимающимся по трещиноватым породам глубинных разломов в верхние горизонты. Часто пьезометрический уровень нефтяных вод располагается несколько ниже, чем на платформенном склоне, и они не оказывают существенно-го влияния на химизм вод сероносной полосы. Иногда нефтяные воды поднимаются до уровня залежей. Это определяет хлоридный состав их не только в области разгрузки, но и на некоторых месторождениях. Анализы вод нижнетортонского и мелового водоносных горизонтов в области разгрузки показывают, что воды средне- и высокоминерализованные хлоридно-натриевые [Алексенко, 1967, с. 159]. Эти воды, вероятно, выносят и органические вещества нефтяного ряда, которые служат восстановителями сульфатов на площади оруденения. Воды зоны замедленного водообмена часто содержат различные (иногда очень высокие) количества растворенного сероводорода.

Связь с углеводородами вообще является одной из характернейших особенностей серных руд [Соколов, 1959; Уклонский, 1940], и в этом отношении Прикарпатский район не представляет собой исключения. Отмечается сопряженность зон осернения, приуроченных к краевой части Русской платформы, с зоной газовых, а далее к западу, в сторону Предкарпатского прогиба, с зоной нефтяных месторождений [Алексенко, 1967]. На многих серных месторождениях скважинами вскрывались скопления углеводородных газов. Кроме того, сами сероносные карбонатные породы битуминозны, даже в составе самородной серы обнаруживается значительное количество битумных веществ.

Отмечается еще одна очень яркая особенность в размещении месторождений серы. Скопления серы всегда связаны с известняками, контактирующими с гипсоносными породами. Сероносность ратынских известняков никогда не прослеживается дальше, чем на 500 м от полосы выклинивания гипса. В то же время оруденение обычно приурочено к краевым зонам выклинивания или к "окнам" в толще сульфатных пород, что объясняется, по-видимому, существованием здесь благоприятных условий для окисления сероводорода. Таким образом, локализация серных руд Прикарпатья являет собой типичную картину размещения промышленных месторождений самородной серы. Типичность эта проявляется прежде всего в парагенезисе сульфатных пород и углеводородов. В определенных условиях такой парагенезис приводит к генерации сероводорода, а последующее его окисление в определенных литолого-структурных зонах - к образованию самородной серы.

Несмотря на ясность и простоту общей схемы серообразования Прикарпатских месторождений, существуют серьезные разногласия по ряду важных вопросов.

1. Возникает ли сероводород непосредственно в горизонте известняков, насыщенных сульфатными водами, или он поступает из глубинных зон Предкарпатского прогиба?

2. В случае местного образования сероводорода является ли окисляемое сульфатами органическое вещество сингенетичным осадкам [Иванов, 1964], либо оно привносилось из прогиба [Алексенко, 1967]?

3. Являются ли серные руды эпигенетичными по отношению к вмещающим породам [Соколов, 1965; Алексенко, 1967], или образование и накопление серы происходило одновременно с карбонатными породами, и руды могут быть названы сингенетичными [М.В.Иванов, 1964]?

4. Происходило ли в случае эпигенетического образования руд метасоматическое замещение сульфатных или сульфатно-карбонатных пород вторичным карбонатом с самородной серой [Соколов, 1965], или сера отлагалась в горизонтах осадочных карбонатных пород, которые подверглись предварительному выщелачиванию [Алексенко, 1967].

Обсуждение этих противоречивых взглядов не входит в нашу задачу. Приведенный по необходимости краткий геологический обзор служит лишь фоном, на котором рассматриваются изотопные данные. Данные по элементарной сере, полученные А.П.Виноградовым с соавторами [1961], сгруппированы в табл. 19 по отдельным месторождениям или рудным участкам. Малочисленность их не позволяет рассматривать детально распределение изотопов серы в различных месторождениях. Однако общие закономерности в распределении изотопов серы Прикарпатских серных руд намечаются довольно отчетливо. Прежде всего обращает на себя внимание исключительная однородность состава серы в гипсах и ангидритах крешатинского горизонта. За одним исключением, значения δS для них лежат в пределах $20,8 \pm 1,1$. Не вызывает сомнения, что эти значения отвечают исходному составу серы осадочного гипса, не измененному катагенетическими процессами. Иная картина наблюдается в распределении изотопов серы в сульфатах из подстилающих и перекрывающих гипсово-ангидритовый горизонт карбонатных пород. Здесь сульфатная сера характеризуется непостоянным и, как правило, утяжеленным составом вплоть до значений δS , превышающих +50.

Столь же тяжелый изотопный состав серы был обнаружен нами в четырех образцах целестина и барита с Роздольского месторождения. Интерпретация этих данных также не встречает каких-либо затруднений. Утяжеление изотопного состава сульфатной серы связано с высоким уровнем ее восстановления, т.е. с восстановлением в режиме ограниченного запаса сульфатов; разброс значений δS обусловлен локальностью проявления различных режимов восстановления.

Элементарная сера также характеризуется утяжеленным изотопным составом, но всегда остается легче состава серы исходных сульфатов. Довольно большой разброс в изотопных отношениях элементарной серы (до 10‰) легко объясняется тем, что в расчет принимаются образцы различных месторождений.

Таким образом, принципиально эта картина ничем не отличается от наблюдаемой в кэпроках соляных куполов. Какие выводы геологического порядка следуют из этих данных? Во-первых, изотопный состав сульфатной серы сероносных известняков однозначно свидетельствует об интенсивных процессах сульфат-редукции в самих известняках. Явились ли источником сульфатов здесь циркулирующие подземные воды, или примесь сульфатов в виде отдельных включений либо в рассеянном состоянии содержалась в карбонатных породах, сказать трудно. Поскольку наиболее обогащенные серой зоны приурочены к кровле крешатинского горизонта, можно думать, что крешатинские гипсы и ангидриты являлись по крайней мере одним из источников сульфатной серы. Образец сульфатной серы из гипсокарбонатной породы в кровле крешатинского горизонта с изотопным составом +29,7 свидетельствует об участии этих сульфатов в восстановительных процессах. Таким образом, на площади серных месторождений существовал свой местный генератор сероводорода, который на ряде месторождений продолжает работать и сейчас, и нет особой необходимости

Таблица 19

Изотопный состав серы с месторождений Прикарпатья, по данным А.П.Виноградова, В.А.Гриненко, В.И.Устинова [1961]

Характеристика образца	Горизонт, месторождение	δS
Сульфатная сера	Гипсово-ангидритовый	19,7; 20,3; 20,5; 20,6; 20,9; 21,9; 29,7
То же	Ратынских известняков Из-под гипсовых известняков	20,2; 40,6; 44,0; 51,3 25,3; 51,7
Самородная сера		14,8; 13,1; 9,6; 8,0; 10,8; 13,8; 10,8; 11,2; 4,6; 7,2; 7,5
Барит и целестин	Роздол*	51,6; 41,9; 35,8; 55,9

* Данные получены автором по материалу Г.М.Вдовиченко.

обращаться к дополнительному источнику сероводорода из прогиба. Это не значит, конечно, что существование такого дополнительного источника принципиально невозможно.

Второе следствие, вытекающее из изотопных данных, касается времени образования серных руд. Механизм сингенетичного накопления серы [М.В.Иванов, 1964] предусматривает существование придонной зоны сероводородного заражения. Элементарная сера образуется вблизи верхней ее границы с аэрируемой водой. Выше детально рассматривался процесс сульфат-редукции в современных илах. Активное восстановление сульфатов происходит лишь в самой верхней пленке ила, и на глубинах в несколько сантиметров содержание сульфат-иона резко убывает. Интенсивное продуцирование сероводорода, необходимое для накопления огромных запасов серы, может идти только при условии постоянного обмена иловой и придонной воды, т.е. при условии неограниченного запаса сульфатов. Все известные на сегодня случаи показывают, что в подобных условиях формируется сероводород с исключительно легким изотопным составом серы. В то же время состав прикарпатской серы сдвинут в сторону обогащения тяжелым изотопом ^{34}S . Это значит, что образование исходной сероводородной серы происходило в условиях полного восстановления сульфатов, их ограниченного запаса. Образование больших количеств тяжелого сероводорода и, следовательно, тяжелой серы на стадии сингенеза, а тем более при последующих диагенетических преобразованиях осадков представляется чрезвычайно маловероятным.

На основании только изотопного состава серы нельзя отрицать ее осадочного происхождения за счет разгрузки в бассейн осадконакопления эпигенетического сероводорода из более древних отложений. В последнем случае сера сероводорода, как уже было показано в других разделах работы, обычно обогащена тяжелым изотопом.

Важная информация относительно генезиса месторождений серы фиксируется также в изотопном составе углерода. Как уже говорилось, углерод органического происхождения отличается резким обогащением легким изотопом ^{12}C по сравнению с CO_2 морской воды, равновесной с углекислотой атмосферы. Углерод в карбонатах серных месторождений Прикарпатья [Виноградов и др., 1961; Мамчур, 1968, 1972.] имеет настолько легкий изотопный состав, что никаких сомнений в биогенной природе его не остается. В то же время геологические наблюдения показывают, что карбонатные горизонты тирасской свиты относятся к нормальным морским осадкам. В осерненных ратынских известня-

как даже встречаются отпечатки раковин донных организмов, прямо свидетельствующие о нормальном морском режиме осадконакопления [Алексенко, 1967]. Приходится предполагать, следовательно, что облегчение изотопного состава углерода карбонатов имеет эпигенетический характер. Оно может быть связано с процессом метасоматического замещения сульфатной составляющей карбонатных пород или просто с перекристаллизацией карбонатов, которая сопровождалась обменом между тяжелым CO_2 исходных карбонатов и легким CO_2 - продуктом бактериального окисления углеводородов. Признаки перекристаллизации ратунских известняков проявлены довольно широко.

Серные руды Сицилии. Эпигенетический характер серного оруденения, который следует из данных по изотопному составу серы, вполне согласуется с детальными геолого-минералогическими исследованиями Прикарпатских руд. Значительно более сложный в этом отношении случай представляет собой серные руды Сицилии, изотопный состав которых был изучен с большой детальностью [Dessau et. al., 1962].

Сицилианские месторождения приурочены к лагунным (гипсоносным) отложениям верхов миоцена. Типичный литолого-стратиграфический разрез сероносных пород начинается с диатомитовых известняков с прослоями мергелей и иногда гипса, залегающих на морских синих глинах. Иногда диатомитовые известняки перекрываются горизонтом так называемого базального кремнистого известняка. Выше залегает толща собственно сероносных известняков. Обычно она представляет собой угловатые останцы или тонкие плитки криптокристаллического карбоната, пронизанные сложной системой прожилков. Прожилки сложены тонкозернистым кальцитом с пустотами, заполненными кристаллическим кальцитом и серой. Границы прожилков нерезкие: зернистый кальцит прожилка постепенно сменяется микрозернистым известняком боковой породы. Кальцитовые с элементарной серой прожилки обычно имеют ленточное расположение, примерно параллельное напластованию. Небольшое количество рассеянной серы встречается также в мергелистых и глинистых прослоях. Важной характерной особенностью известняков является обычное присутствие в них углеводородных газов и битумов. На некоторых месторождениях содержание битумов очень высоко; битумы содержатся и в самородной сере, что снижает ее промышленную ценность.

В тектоническом отношении Сицилия представляет собой продолжение складчатой системы Апеннин, и миоценовые отложения здесь интенсивно дислоцированы. Залегание хрупких известняков среди мощных толщ пластичных пород привело к тому, что сероносные известняки оказались разбитыми сложной системой сбросов.

Таким образом, на примере сицилианских серных месторождений видны те же характерные особенности их размещения, с которыми мы уже сталкивались выше. Оруденение приурочено к пачке проницаемых, в данном случае интенсивно передробленных, карбонатных пород, заключенных между водоупорными толщами глинистых пород и гипсов. По породам карбонатного горизонта происходила, по-видимому, разгрузка нефти и углеводородов, остатки которых сохранились до сих пор. Перекрывающие гипсоносные породы и прослой гипсов в самих карбонатах могли служить источником сульфатов для циркулирующих подземных вод. Создавались все условия для продуцирования сероводорода. Сложное тектоническое строение района могло обеспечить условия для локального окисления сероводорода и формирования серных руд. Как и в предыдущих рассмотренных случаях, восстановление сульфатов сопровождалось окислением органического вещества до CO_2 . Избыток углекислого газа обусловил частичное растворение и перекристаллизацию карбонатных пород, что привело к образованию в них сложной системы кальцитовых прожилков, содержащих основную массу серных руд.

Однако несмотря на сочетание всех необходимых для формирования эпигенетических серных руд условий, многие геологи Италии связывают образование большинства месторождений серных руд Сицилии со временем накопления осадков. Основной и, пожалуй, единственной причиной такого представления является

ся ленточное строение руд, т.е. четко выдержанное иногда на значительные расстояния осернение отдельных горизонтов стратиграфического разреза.

Общая схема сингенетичного накопления серы нам уже известна. В донных илах лагун происходит интенсивная редукция сульфатов за счет отмирающих органических остатков. Продуцируемый сероводород, попадая в аэрируемую зону бассейна, окисляется до элементарной серы. Наряду с сероводородом в ходе бактериальной сульфат-редукции генерируется углекислота, которая приводит к осаждению кальция, освободившегося при редукции сульфата. Одновременное осаждение карбоната и элементарной серы приводит к образованию сероносных известняков. Слоистый характер подобных руд находит в этом случае простое и логичное объяснение, а признаки эпигенетических выделений серы всегда могут рассматриваться как следствие дальнейшего перераспределения осадочного материала.

Выше было отмечено, какие особенности в распределении изотопов серы (и углерода) следует ожидать при сингенетичном образовании серных руд. Первой и наиболее характерной особенностью должно быть резкое обогащение возникающего сероводорода и, следовательно, элементарной серы легким изотопом со значениями $\delta S \approx -20$ или еще более легким. Особенно благоприятно для образования очень легкой сульфидной серы тесное сочетание анаэробных условий с аэробными.

Осаждение гипсов в лагунах происходит в результате сильного пересыщения воды сульфат-ионом. Осаждающийся сульфат должен обладать весьма однородным изотопным составом серы, отвечающим составу серы растворенного сульфата. При обилии гипса в осадке довольно трудно допустить возможность локального утяжеления его серы, если только он не был затронут последующими катагенетическими процессами.

Наконец, осаждение карбонатов по разбираемой схеме происходит при избытке биогенной углекислоты, и, следовательно, они должны отличаться легким изотопным составом углерода. Не менее важной чертой изотопного состава углерода карбонатов должна быть его однородность, поскольку осаждение идет из раствора.

Если обратиться теперь к данным по изотопному составу серы и углерода сицилианских серных руд [Dessau et al., 1962], то легко заметить, что ни одна из предполагаемых закономерностей не выдерживается. Наблюдаемые закономерности в распределении изотопов серы и углерода оказываются типичными для эпигенетических серных руд (рис. 22). Самородная сера различных месторождений Сицилии характеризуется обогащением тяжелым изотопом. Например, на месторождении Трабиа значения δS самородной серы лежат в пределах от +2,3 до +12,3. Изотопный состав сульфатной серы также весьма постоянен и колеблется от +11,9 до +33,0, причем содержание сульфатов в проанализированных породах менялось от нескольких десятков до нескольких процентов. При таком обилии сульфатов трудно предполагать, что фракционирование изотопов серы в них связано с процессами диагенеза осадков. Большая часть проанализированных гипсов содержала серу, утяжеленную по отношению к составу серы современного океана. Это свидетельствует о том, что гипсы продуктивной толщи подверглись существенному восстановлению на стадии катагенеза и явились источником сульфидной серы. Сульфидная сера должна быть в общем случае облегчена по отношению к исходному составу сульфатной серы (около +20), но, учитывая замкнутый характер восстановления, облегчение это не должно быть значительным, и в целом сера должна характеризоваться преимущественно положительными значениями δS . Именно такие значения действительно характерны для серных руд Сицилии. Разброс изотопных отношений элементарной серы легко объясняется локальностью проявлений сульфат-редукции. О наличии окислительных процессов, которые привели к формированию самородной серы в толще карбонатных пород, говорят образцы относительно легких сульфатов ($\delta S = +12$), которые могли образоваться при частичном окислении серы до SO_4^{2-} .

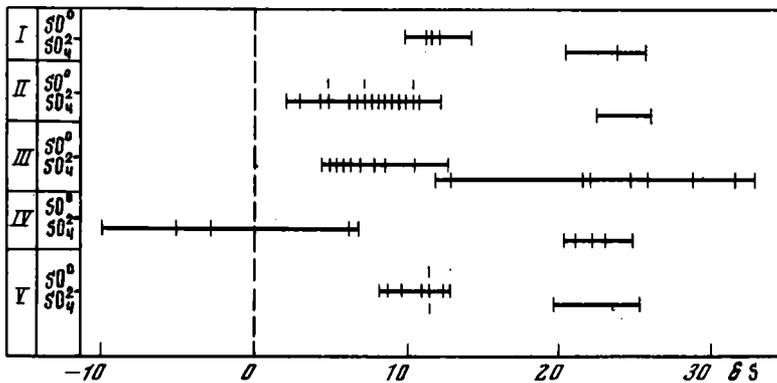


Рис. 22. Изотопный состав серы в месторождениях Сицилии [Dessau et al., 1962]

I - Клаволотто; II - Трабия; III - Козодизи; IV - Борантотто; V - Баккарото

Изотопный состав углерода сероносных известняков также не оставляет сомнения в эпигенетической перекристаллизации карбонатов под воздействием углекислоты органического происхождения. Действительно, δC карбонатов меняется в очень больших пределах от нулевых и даже положительных значений, свойственных нормальным осадочным карбонатам, до -20 - -40 , отвечающих изотопному составу органического углерода. Наличие столь легкого углерода однозначно указывает, что в состав карбонатов входит углекислота, образовавшаяся при окислении органического (битумного) вещества. Кроме того, пестрота изотопных отношений углерода свидетельствует о процессах вторичной, эпигенетической перекристаллизации карбонатных пород.

Осаждение карбоната из раствора в бассейне осадконакопления, как уже говорилось выше, должно было бы приводить к гомогенизации изотопного состава углерода. Конечно, смена режима восстановления сульфатов в донных илах и, следовательно, изменение скорости продуцирования органической углекислоты может отразиться на величине δC в последовательно отлагающихся пластах карбонатных пород. Правда, скорость осаждения карбоната кальция в лагуне должна резко возрастать при усилении биогенных процессов в илах, и мощность сероносных известняков за контурами месторождения резко сокращалась бы, но в действительности этого не наблюдается. Кроме того, следовало бы ожидать определенной корреляции между количеством самородной серы в карбонатном осадке и изотопным составом его углерода, поскольку генерация сероводорода и углекислого газа в иле соответствует их вполне определенному стехиометрическому соотношению. Однако такой корреляции не отмечается. Больше того, даже в пределах одного однородного по строению горизонта сероносных известняков небольшой мощности отмечается резко изменчивый изотопный состав углерода карбонатов.

Рассмотренные данные по изотопному составу серных руд Сицилии, казалось бы, не должны были оставить сомнений в их эпигенетическом образовании. Геологические наблюдения также ему не противоречат. Тем не менее, как уже говорилось, большинство исследователей, изучавших месторождения серных руд Сицилии, уверены в обратном: "Мы, конечно, искренне верим в осадочное происхождение большинства, если не всех месторождений Сицилии" [Dessau et al., 1962]. Только этой искренней убежденностью можно объяснить тот факт, что такой крупный специалист по изотопии серы, как Иенсен, оказался в плену представлений, противоречащих его собственным данным [Иенсен, 1960].

К сказанному выше можно добавить, что сам по себе процесс образования осадочного биогенного карбоната встречает значительные возражения. Н.М.Страхов детально изучил роль бактериального кальцитосаждения в Черном море.

Учитывая интенсивное продуцирование сероводорода в толще воды и в илах, можно было ожидать существенного обогащения черноморских осадков биогенным карбонатом кальция. Между тем исследования показали, что "никакого заметного влияния на размещение CaCO_3 на дне Черного моря процессы бактериального кальцитобразования не оказывают..." [Страхов, 1962, с. 101]. Больше того, если рассматривать содержание кальция в морской воде, то оказывается, что " в воде сероводородной зоны содержание кальция большей частью не только не понижено, но характеризуется даже небольшим избытком, и лишь у самого дна действительно наблюдается ничтожное падение его концентраций. Стало быть, CaCO_3 , генерируемый бактериями, в большей верхней части сероводородной зоны удерживается в растворе одновременно образующейся CO_2 , и только у дна происходит частичное его осаждение" [Страхов, 1962, с. 102].

Фактические наблюдения привели Н.М.Страхова к выводу, что в глубоководной зоне Черного моря на долю биогенного карбоната кальция приходится лишь 1,5% от всей его массы. Максимальная доля бактериального кальцита, накопленного в глубоководных морских осадках, может составлять всего 13% от общего количества карбоната кальция [Страхов, 1962, с. 103]. В водоемах засушливой зоны относительная доля биогенного карбоната кальция еще более сокращается.

Метасоматическое замещение гипса карбонатом кальция на стадии катагенеза также сопровождается, по-видимому, выносом значительного количества гидрокарбоната кальция или потерей (дегазацией) части биогенной углекислоты. В соответствии с этим вторичные карбонаты должны иметь высокую пористость, если объем, занимаемый исходной гипсовой породой, остается неизменным. В кэпроках соляных куполов при метасоматическом замещении гипсов, вероятно, происходит значительное сокращение объема.

Серные руды месторождения Гаурдак. Еще одним типичным примером эпигенетического образования серных руд является месторождение Гаурдак. Месторождение располагается в пределах Амударьинской нефтегазоносной области в предгорьях хребта Кугитанг, входящего в систему складчатой зоны Юго-Западного Гиссара. Серное оруденение связано с купольной структурой Гаурдакской горст-антиклинали. В ядре Гаурдакской антиклинали обнажаются известняки гиссарской свиты верхней юры. По данным бурения, общая мощность гиссарских известняков превышает 500 м. В Восточной Туркмении это основной нефтеносный горизонт, содержащий промышленные скопления нефти и газа. Гиссарские известняки на площади месторождения, где вскрывается только их верхняя часть, также характеризуются повышенной битуминозностью. Содержание битумов здесь доходит в среднем до 1%. Известняки перекрываются толщей гипсов и ангидритов верхней юры (кимеридж-титон). Примерно в средней части гипсовой толщи проходит маркирующий горизонт, состоящий из нескольких пластов известняков.

Кровля горизонта служит границей между нижней сероносной и верхней (бороносной) подсвитами гаурдакской свиты. Основные сероносные залежи (преимущественно метасоматические руды), где сосредоточено около 90% всех запасов серы месторождения, приурочены к подошве сероносной подсвиты и подстилаются известняками гиссарской свиты.

Кроме того, в известняках маркирующего горизонта развито оруденение типа выполнения пустот.

Отмечается четкая приуроченность промышленных рудных тел к разрывным нарушениям. "Рудоконтролирующие разломы являются, вероятно, каналами, по которым поступают органические соединения, участвующие, по современным представлениям, в эпигенетических процессах серообразования. Особенно важно отметить, что образование серы, а следовательно, и вынос углеводов в присводовую часть антиклиналей достаточно активно происходит в настоящее время" [Седлецкий, 1966, с. 163].

Характерно также, что серное оруденение Гаурдака расположено в юго-западной части купольной структуры на погружении пород в сторону глубокой

прилегающей впадины [Соколов, 1959]. Структурные [Лазарев, 1963, 1967], а также минералогические [Коган, 1961, 1962] и микробиологические [М.В.Иванов, 1964] исследования не оставляют сомнения в эпигенетическом образовании Гаурдакского месторождения, причем возраст оруденения, по-видимому, очень молодой. "Образование месторождения произошло в одну из последних стадий формирования купола, в конце неогена или в четвертичное время. В пользу этого говорит связь ориентировки рудных тел с разломом, который, по общему мнению, моложе купола, а также связь интенсивности рудообразования с глубиной залегания сероносной толщи и с современным уровнем подземных вод" [Коган, 1961, с. 39]. Таким образом, образование серных руд Гаурдака происходило по общей уже знакомой нам схеме. В благоприятных структурных условиях антиклинального поднятия происходила разгрузка углеводородов из прилегающего прогиба. В контакте углеводородов с гипсово-ангидритовыми породами развивались процессы сульфат-редукции. Последующее окисление сероводорода в раскрытых частях структуры приводило к образованию самородной серы. Важно отметить еще следующие обстоятельства. На месторождении широко проявлены текстуры замещения гипсов самородной серой. Это может означать, что по крайней мере часть сероводорода возникала непосредственно в зоне разгрузки подземных вод. Местный источник сероводорода и локальный характер разгрузки по зонам разломов должны привести к разбросу изотопных отношений элементарной и сульфатной серы.

Обратимся теперь к результатам изотопных измерений [Виноградов, Вдовиченко, 1974]. Две групповые пробы ангидритов, не имеющих видимых признаков вторичных изменений, дали значения δS +13,4 и +15,9. Эти образцы, видимо, достаточно представительны характеризуют изотопный состав серы исходных сульфатов. Близкие значения были получены также по сульфатам соленосных отложений из других районов Амударьинской нефтегазоносной области (см. выше). В то же время ангидриты из участков оруденения по трем групповым пробам содержали серу с изотопным составом от +25,6 до +41,7. Столь резкое утяжеление ангидрита могло произойти лишь в результате интенсивного развития процессов сульфат-редукции. Накопление тяжелого изотопа характерно для остаточного сульфата, сохранившегося от восстановления. Столь же тяжелый изотопный состав серы обнаружен в двух образцах гипса, отобранных с поверхности из зон разломов. По-видимому, разломы служили зонами разгрузки нефтяных вод. На пути движения глубинных растворов шла интенсивная сульфат-редукция, следы которой и зафиксированы в изотопном составе сульфатной серы.

Значительное, хотя и несколько меньшее утяжеление характерно для сульфатной серы целестина, довольно широко развитого в карбонатах в подошве сероносной подсыты. Изотопный состав серы в целестинах по трем определениям лежит в пределах от +25 до +29. Как и в других рассмотренных случаях, стронций, по-видимому, выносился вместе с бессульфатными нефтяными водами и отлагался вблизи контакта с гипсово-ангидритовыми породами, благодаря повышенной концентрации сульфат-иона. Тяжелый изотопный состав сульфатной серы целестина обусловлен общим утяжелением сульфатной серы в зоне разгрузки нефтяных вод в результате интенсивной сульфат-редукции.

Изотопный состав самородной серы сдвинут в сторону обогащения легким изотопом по отношению к составу серы исходного сульфата. По абсолютным значениям изотопные отношения самородной серы близки к таковым для серы метеоритного троилита. По данным трех групповых проб, значения δS самородной серы изменяются от -7,4 до +3,6. Два определения по отдельным образцам также попадают в этот диапазон. Из этих данных видно, что изотопный состав самородной серы колеблется в довольно широких пределах, превышающих 10‰. Такой разброс получен по групповым пробам. Естественно, что при измерениях отдельных образцов он должен быть еще больше. Выше, при обсуждении изотопного состава серы нефтяных вод, было установлено, что сероводород нефтяных вод отличается значительным постоянством изотопного состава серы на огромных территориях. Непостоянство изотопного состава се-

ры Гаурдака связано, вероятно, с тем, что в ее образовании принимал участие не глубинный (или не только глубинный) сероводород, но и местный, возникающий непосредственно в пределах куполовидной структуры Гаурдака. Локальность проявления процессов сульфат-редукции и приводит к большим вариациям в изотопном составе серы.

Здесь уже приводились данные по изотопному составу сероводорода, отобранного из скважин в районе Гаурдака. По четырем определениям значения δS лежали в довольно широких пределах - от +4,3 до +12,8.

Одновременное определение изотопного состава серы сульфат-иона в воде двух скважин дало значения +34,5 и +47,9. Такой тяжелый изотопный состав сульфатной серы служит явным доказательством интенсивности процесса сульфат-редукции. Это лишним раз подтверждает, что образование сероводорода происходит в пределах самой Гаурдакской структуры.

Разброс изотопных отношений серы на месторождении возрастает еще из-за вовлечения части серы в циклический процесс окисления-восстановления. Для Гаурдакского месторождения характерно частое замещение самородной серы гипсом, что служит признаком окисления серы. Действительно, изотопный состав серы таких вторичных сульфатов характерен для состава самородной серы. В некоторых случаях возможно повторное восстановление "легкого" вторичного сульфата с образованием еще более легкого сероводорода и самородной серы. Видимо, таково происхождение хлопьевидной скрытокристаллической серы с изотопным составом -20,6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы рассмотрели серию разнообразных примеров участия серы осадочного цикла в экзогенно-эпигенетическом рудообразовании. Действительное количество таких примеров, в том числе и подкрепленных изотопными данными, гораздо больше, и здесь были отобраны только наиболее характерные или наиболее известные автору. На этих примерах снова подтверждается тот вывод, что осадочные породы не являются в химическом отношении инертными, пассивными.

На стадии катагенеза происходит их существенное изменение, причем оно захватывает самые различные минеральные компоненты. Особенно активной частью осадков являются сульфатные отложения. В результате взаимодействия сульфатных вод или пород с углеводородами огромные количества серы возвращаются к активной жизни. Следы этого взаимодействия четко фиксируются в изотопном составе серы.

Поскольку движение газовой-водных растворов в осадочной оболочке часто имеет пластовый характер, то и фиксация соединений серы в виде вторичных минералов, и их распределение часто подчиняются стратиграфическому контролю. Практически все крупные стратиформные месторождения цветных металлов, сульфатных скоплений, самородной серы возникли на стадии катагенетических преобразований пород.

Чрезвычайно характерно, что даже при донной разгрузке металлоносных гидротерм диагенетический сероводород практически не участвует в образовании рудных минералов. Конечно, могут быть исключения, однако, в общей картине они играют, по-видимому, совершенно незначительную роль. Это легко понять. Ведь сам процесс концентрирования рассеянных рудных элементов требует сочетания исключительных обстоятельств. Очевидно, что содержание их в рудообразующих растворах никогда не бывает очень высоким. Для формирования месторождения необходимо извлечение металлов из очень больших объемов раствора. Это извлечение может быть эффективным только в том случае, если существуют мощные и долговременно действующие генераторы сероводорода-осадителя халькофильных элементов. В свежих осадках мощность сероводородной зоны обычно измеряется сантиметрами, и скорость генерации сероводорода недостаточна для фиксации полезной нагрузки донных металлоносных растворов. Только,

вероятно, в условиях сероводородного заражения бассейна эффективность диагенетического сероводорода как осадителя халькофильных элементов оказывается высокой. Но сама по себе донная разгрузка металлоносных растворов – случай достаточно редкий. Сероводородное заражение тоже требует специфических и, следовательно, редко возникающих условий. Соответственно вероятность сочетания требуемых условий оказывается очень малой.

Наоборот, сероводородная зона в пределах осадочного чехла континентов, т.е. зона продуцирования катагенетического сероводорода, отличается большой мощностью, часто многоэтажностью, и занимает огромные площади. Соответственно и вероятность встречи металлоносных растворов с зоной продуцирования катагенетического сероводорода и эффективность их взаимодействия неизмеримо выше.

Если учесть еще, что полезная нагрузка металлоносных растворов наиболее вероятно возникает при катагенетическом взаимодействии пластовых вод с породами, станет понятно, почему экзогенно-эпигенетические руды распространены несопоставимо шире осадочно-диагенетических. Речь идет, конечно, о рудных скоплениях минералов серы.

Как всегда, в природе трудно проводить резкие границы. Экзогенно-эпигенетические месторождения часто оказываются связанными постепенными переходами с собственно гидротермальными – это естественно. Но также естественно ожидать, что низкотемпературные эпитермальные месторождения могут являться лишь частным случаем общего процесса гидротермального рудообразования. Если это так, то и в случае образования собственно гидротермальных и магматических руд можно ожидать участия серы осадочного цикла. Действительно, иногда на основании данных по изотопному составу серы такое участие удается установить; соответствующие примеры рассматриваются в следующей главе.

**ИЗОТОПНЫЕ ПРИЗНАКИ УЧАСТИЯ СЕРЫ ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА
В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ И МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССАХ**

Обилие сульфидной серы в осадочной оболочке Земли в виде сероводорода в подземных водах и газах, а также обилие потенциальных генераторов серы в виде горизонтов сульфатных пород делают вероятным участие серы осадочных пород в гидротермальном рудообразовании. Хотя существуют многочисленные попытки объяснить совместный перенос металлов и сульфидной серы и отложение сульфидов металлов при определенных физико-химических условиях, подобные механизмы вряд ли широко распространены. Геохимические свойства серы и халькофильных элементов принципиально различны, и гораздо легче представить себе раздельную миграцию металлов и сульфидной серы и образование сульфидных минералов в местах пересечения миграционных путей металлов и серы. Подтверждением этому являются данные по изотопному составу серы в рудах.

Среди минералов рудных месторождений нередки сульфаты — гипс, ангидрит, барит. Обобщение данных по изотопному составу сульфатной серы рудных месторождений [Виноградов, 1967б, 1969б] показывает, что состав сульфатной серы в рудах очень близок в подавляющем большинстве случаев к составу серы эвапоритов. Удивительное совпадение наиболее часто встречающихся значений изотопного состава серы гидротермальных сульфатов со средним составом серы океанического сульфата вряд ли может быть случайным. А если это не случайность, то остается один вывод: гидротермальные рудообразующие растворы заимствуют сульфатную серу из осадочных пород земной коры. Сделанный вывод настолько очевиден, что к нему приходит каждый, кто внимательно и непредвзято рассматривает результаты изотопных определений. Впервые эта мысль отчетливо прозвучала уже в ранних работах по изотопии серы [Виноградов и др., 1956а; Kulp et al., 1956; Иенсен, 1960]. Заимствованием осадочных сульфатов объяснялось формирование барита в кварц-флюорит-барит-сульфидных жилах Шварцвальда [Gehlen et al., 1965].

Отчетливо роль осадочных сульфатов в формировании гипогенной сульфатной минерализации видна на примере рудных районов Северо-Западного Карамазара. Впервые вывод об осадочном источнике сульфатной серы здесь был сделан лишь на основании одних изотопных данных [Бадалов, Виноградов, 1967]. Позже были предприняты специальные геологические [Бадалов, Туребеков, 1967] и изотопные исследования [Виноградов и др., 1969а], которые позволили непосредственно установить источник сульфатной серы. Им оказались палеозойские карбонатные отложения, содержащие местами мощные прослои гипсо-ангидритов. Сложная дислоцированность пород и развитие магматической деятельности привели к тому, что залегание ангидрита оказалось резко нарушенным. Местами он почти нацело выжат из разреза, а местами образует мощные скопления-раздувы. На глубоких горизонтах медно-молибденового месторождения Кальмакыр, например, с зонами сплошных массивных ангидритов в керне скважин часто обнаруживаются небольшие линзовидные включения фиолетового ангидрита, ориентированные вдоль плоскостей напластования. На месторождении Алтын-Топкан вместе с массивным пластовым ангидритом широко развиты огипсование и ангидритизация пород по трещинам, связанные с вторичным переотложением осадочного ангидрита.

Влияние близповерхностных коровых источников серы часто находит свое отражение и в изотопном составе серы гидротермальных сульфидов. Прежде всего это относится к сульфидам, обогащенным тяжелым изотопом серы. Объяснить появление тяжелой сульфидной серы, исходя из обычных представлений о ее глубинном источнике, представляется затруднительным. Геологу, оперирующему данными изотопных исследований, проще всего обратиться к сульфатному источнику сульфидной серы. Огромные запасы тяжелой серы морского происхождения, заключенные в толщах осадочных пород, могут быть возвращены к активной жизни под влиянием гидротермальных, эпигенетических, метаморфических или магматических процессов. Часть сульфатной серы может быть восстановлена до сульфидной. Восстановление сульфатов в режиме их ограниченного запаса или при высоких температурах не приводит к существенному сдвигу изотопных отношений, и сульфидная сера окажется в той или иной степени обогащенной тяжелым изотопом серы по сравнению с серой метеоритного троилита.

В зависимости от условий восстановления изотопный состав сульфидной серы может оказаться легче, равным и более тяжелым, чем состав серы метеоритного троилита. При высокотемпературном восстановлении сульфатов величина изотопного эффекта снижается, и, следовательно, наиболее вероятно появление положительных или близких к нулевому значению δS сульфидной серы.

Впервые эта мысль была четко сформулирована уже в 1956 г. [Kulp et al., 1960] и нашла с тех пор большое число приверженцев. Дешоу и Йенсен [Dechow, Jensen, 1959; Дешоу, 1964] использовали эту модель для объяснения тяжелой сульфидной серы в колчеданных месторождениях провинции Нью-Брансуик в Канаде. Резкое обогащение сульфидной серы тяжелым изотопом и повсеместное присутствие во вмещающих породах графита говорят, по их мнению, о восстановлении первичных сульфатов при температурах в 500–600°C во время образования магмы, от которой отделились рудные минералы.

Аналогичный механизм предложен для объяснения тяжелой серы в сульфидах Норильска [Годлевский, Гриненко, 1963; Виноградов, Гриненко, 1966]. Вопрос о постоянном уменьшении запаса сульфата в ходе его восстановления и соответственно о закономерном утяжелении во времени сульфидной и сульфатной серы детально рассмотрен Геленом [Gehlen, 1965].

Поскольку сульфатная сера осадочных пород обогащена в среднем на 20% тяжелым изотопом, то и сульфидная сера, возникающая в ходе высокотемпературного восстановления сульфатов, окажется утяжеленной в среднем на 10% по отношению к сере метеоритного троилита. Однако восстановление более легких сульфатов, которые также часто заключены в осадочных породах, и снижение температуры восстановления до 150–200°C могут привести к образованию сульфидов с нулевым изотопным составом. Нужно учитывать также, что, несмотря на практически полное совпадение результатов экспериментов по неорганическому восстановлению сульфатов, переносить эти результаты в реальную природную обстановку следует с большой осторожностью. Восстановление в экспериментах обычно идет из кислых растворов и при очень большой скорости, которая диктуется временем проведения опыта. Можно предполагать, что снижение скорости восстановления приведет к увеличению изотопного эффекта. В этом же направлении может действовать и снижение кислотности растворов. Таким образом, полученные экспериментально коэффициенты изотопного фракционирования определяют лишь их нижнее возможное значение. Не исключено поэтому, что при восстановлении исходных сульфатов с тяжелой серой могут образоваться сульфиды с нулевым и даже отрицательным значениями δS .

С.Д. Малинин и Н.М. Хитаров [1969] указывают, что возможной нижней температурной границей процесса абиогенной сульфат-редукции является температура около 200°C. Возможно, со временем она будет опущена до еще более низких значений.

Район Северо-Западного Кармазара располагается в западных отрогах Кураминского хребта. Здесь на сравнительно небольшой территории располагается целый ряд рудопроявлений и месторождений цветных металлов. Среди них медно-молибденовые месторождения Алмалыкского рудного поля и свинцово-цинковое месторождение Кургашикан. В геологическом строении района участвуют породы палеозойского возраста, среди которых выделяется несколько структурных ярусов. Нижний структурный ярус представлен терригенными флишеподобными и осадочно-вулканогенными отложениями ордовика, прорванными интрузиями аляскитовых гранитов. Все границы нижнего яруса тектонические. Наибольшим распространением в районе пользуются породы вышележащего девон-карбонового яруса. В основании его залегает мощная толща карбонатных пород, сохранившихся в виде изолированных останцов и блоков. Местами мощность их достигает 3 км.

Данные по изотопному составу серы суммированы в табл. 20. Свинцово-цинковое месторождение Сумсар – типичное стратиформное в карбонатных породах. Источником сульфатной серы в рудах могут быть прослои гипсо-ангидритов в разрезе девонских известняков и доломитов [Лурье, 1958]. Свинцово-цинковое месторождение Алтын-Топкан – типичное гидротермальное. Главная рудная зона приурочена к тектоническому контакту карбонатных пород с подстилающими туфами кварцевых порфиров. Карбонаты во многих местах скарнированы, и оруденение наложено на гранат-пироксеновые скарны. Среди вмещающих карбонатных пород нам удалось обнаружить мощные горизонты ангидритов, которые документировались ранее рудничными геологами как мраморы. В приконтактных зонах и в зонах тектонических нарушений гипсо-ангидриты испытывают разлизование, пластичное течение. Медно-молибденовые месторождения Алмалыкского рудного поля (Кальмакыр, Дальнее) связаны с гранодиорит-порфирами, среди которых местами уцелели ксенолиты известняков и доломитов девонского возраста. Магматические породы гидротермально изменены и местами превращены во вторичные кварциты. Медно-молибденовое оруденение сопровождается обильными прожилками и вкраплениями ангидрита, причем ангидритовая минерализация, детально изученная С.Т. Бадаловым [1955, 1965], сопровождает все этапы оруденения. Первые изотопные анализы серы позволили предположить вероятное вовлечение осадочных сульфатов в гидротермальный процесс. Направленные поиски источника сульфатной серы привели к обнаружению в корневых частях рудных тел мощных линз ангидритов, выдавленных из деформированных карбонатных пород девона. Вероятно, таков же источник сульфатной серы в свинцово-цинковых рудах месторождения Кансай, приуроченных к блоку девонских карбонатов. Наконец, в пределах Северо-Западного Кармазара широко развиты непромышленные рудопроявления, связанные с баритовыми жилами.

Изотопный состав серы гидротермальных сульфатов близок к океаническому и одинаков для всех рассматриваемых месторождений, хотя они относятся к разным генетическим типам. Такой же состав серы обнаружен в гипсах и ангидритах, в осадочном происхождении которых не приходится сомневаться. Аналогия настолько отчетлива, что вывод об осадочном источнике серы гидротермальных сульфатов кажется очевидным.

Сходным изотопным составом на различных месторождениях обладает и сульфидная сера. В среднем состав сульфидной серы по району колеблется в пределах от -5 до +5. Вероятно, источником сульфидной серы в районе были осадочные сульфаты, которые подвергались восстановлению. Можно представить себе два пути восстановления сульфатов: 1 – в условиях повышенных температур при формировании гидротермальных месторождений и 2 – на стадии эпигенеза пород и образования и накопления сероводородных газов в толщах осадочных пород до момента рудообразования.

В обоих случаях мог сформироваться сероводород с изотопным составом серы, который характерен для рудных сульфидов месторождений Северо-Западного Кармазара.

Таблица 20

Изотопный состав сульфатной и сульфидной серы некоторых рудных месторождений Северо-Западного Кармазара

Место- рождение	Предполагаемые условия образования руд		δS					
			SO_4^{2-}			S^{2-}		
	глубина, м	темпера- тура, °C	от	до	сред- нее	от	до	сред- нее
Сумсар		50-100	17	21	19	3	7	5
Кандырсай				17			-6	
Каракиясай	0-300	50-100		25			6	
Хансай			10	21	19	2	6	5
Сары-Булак	0-500	50-100	12	19	17		-5	
Алтын-Топкан			18	21	19	3	8	5
Кальмакыр	0-1500	100-300	10	30	19	-3	5	2
Дальнее	500-3500	150-400	15	21	17	-3	4	1

Таблица 21

Изотопный состав серы алунитового месторождения Гушай

Минерал	Число образ- цов	δS		Минерал	Число образ- цов	δS	
		от	до			от	до
Ангидрит	1	17		Алунит	5	2	8
Гипс	12	5	22	Пирит	12	-8	5
Барит	1	7					

Среди эффузивных покровов Северо-Западного Кармазара встречаются поля алунитизированных пород и месторождения алунитов. Их образование связано, видимо, с древней вулканической деятельностью. Алуниты залегают среди гидротермально-измененных эффузивов акчинской свиты. Автором были отмечены мощные горизонты интенсивно огипсованных пород, подстилающих зону алунитизации. Иногда среди гипсов встречаются реликтовые ядра ангидрита. Изотопный состав серы в пределах месторождения оказался очень своеобразным (табл. 21). Изотопный состав серы гипса колеблется в больших пределах (+22 - +5). Верхние значения близки к составу серы осадочных ангидритов, развитых в районе. Состав серы алунитов (+7 - +2) соответствует нижним значениям состава серы гипсов или оказывается еще более легким. Еще легче состав серы пиритов (+5 - -8).

Подобный состав серы наиболее легко объясняется, если исходить из предположения, что общим источником ее явились осадочные ангидриты девона. Сульфаты первично-осадочного генезиса были выжаты или вынесены в водных растворах или в газовой фазе в виде серного ангидрида или сернистого газа. Активаторами такого процесса могли быть древние тепловые очаги вулканических аппаратов. Как и в областях современного вулканизма, высокотемпературное разложение сульфидов сопровождалось их частичным восстановлением. Попадая в хорошо аэрируемые верхние зоны вулканических систем, сульфидная сера окислялась. Смешение поверхностного сульфата окисления (легкая сера)

с сульфатом глубинного происхождения (тяжелая сера) дало растворы с промежуточным изотопным составом серы, которые вызвали огипсование и алунитизацию пород. Наиболее интенсивно окисление происходило в верхних горизонтах, и поэтому зона алунитизации (с более легкой серой) лежит выше зоны огипсования. Пестрота изотопных отношений пиритной серы свидетельствует о довольно неравномерном распределении в толще вулканогенных пород участков с окислительными и восстановительными процессами.

Таким образом, данные по изотопному составу серы разнообразных генетических типов руд Северо-Западного Карамазара показывают, что источником сульфидной и сульфатной серы в рудах были осадочные сульфаты. Можно полагать, что наличие эвапоритовых фаций с сульфатами в разрезе пород района явилось одной из необходимых предпосылок формирования рудной провинции.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ В МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОДАХ И МАГМАТОГЕННЫХ РУДАХ

Как уже говорилось выше, средний изотопный состав серы Земли принимается равным составу серы метеоритов. В глубинных высокотемпературных зонах Земли процессы изотопного фракционирования серы невозможны, следовательно, магматические породы мантийного происхождения должны выносить серу с нулевыми значениями δS . Примеры подобных пород рассматривались выше. Однако концентрация серы в основных и ультраосновных породах предположительно мантийного происхождения чрезвычайно низка. Поэтому в условиях земной коры легко может произойти загрязнение пород "коровой" серой. В зависимости от ее изотопного состава и от степени загрязнения состав серы в породе может остаться неизменным или сдвинуться в любую сторону от исходного метеоритного значения. Иногда полагают, что отличия состава серы в основных и ультраосновных породах от нулевого отражают существующую неоднородность в изотопном составе серы мантии. Сегодня такое предположение не может считаться обоснованным. С одной стороны, слишком высока концентрация серы в земной коре и слишком вероятна возможность загрязнения ею пород, приходящих из мантии. С другой стороны, именно в условиях земной коры происходит и реально наблюдается фракционирование изотопов серы. В то же время нет никаких непосредственных наблюдений изотопной неоднородности серы мантии, и нет никаких серьезных оснований думать о вероятности существования такой неоднородности. Поэтому всякие отличия изотопного состава серы магматических пород от метеоритного следует рассматривать как результат влияния коровых процессов.

В главе третьей было показано, что сера в базальтах океанического дна несет явные признаки загрязнения серой морской воды или донных осадков. Очевидно, подобное загрязнение могли испытывать и древние магматические породы на океанической стадии развития. К ним в первую очередь относятся основные и ультраосновные породы офиолитовой ассоциации. Приходя впоследствии в пределах современных материков в контакт с породами континентальной сиалической коры, офиолиты могли испытывать новый этап загрязнения коровым материалом. Именно этими обстоятельствами следует, видимо, объяснить результаты изотопных измерений по интрузии Маскок [Sasaki, 1969].

Интрузия Маскок относится к типичным расслоенным комплексам ультраосновных-основных пород. Она располагается на северо-западе Канады в бассейне р. Коппермайн. Интрузия залегает среди метаосадочных и метавулканогенных пород протерозоя. В плане она имеет вид огромной дайки. Средняя ширина выходов около 3-4 км, протяженность около 150 км. Еще примерно на такое же расстояние интрузия прослежена геофизическими методами.

В пределах интрузии выделяется три структурных зоны: подводящий канал, выполненный бронзитовыми габбро и пикритами; краевая зона мощностью 50-300 м, в которой породы меняются от бронзитового габбро через пикриты и полевошпатовые перидотиты до перидотитов и местами дунитов; центральная расслоенная зона, которая состоит из 42 горизонтов пород дунит-перидотит-

пироксенитовой серии. Сульфиды – главным образом пирротин и в меньшей степени халькопирит и лентландит – встречаются в различных типах пород в виде редкой вкрапленности. Существенно обогащена сульфидами только нижняя приконтактная зона. Вдоль самого контакта располагаются рудные тела массивных сульфидов, включающие обломки пород интрузии и вмещающей толщи. Рассеянная сульфидная минерализация прослеживается от приконтактной зоны как в сторону интрузивного тела, так и во вмещающих породах.

Данные по изотопному составу сульфидной серы в интрузивных и вмещающих породах сведены в табл. 22. Все породы характеризуются очень большим разбросом изотопных отношений серы, который особенно велик в приконтактных частях интрузивного массива. Сульфиды обогащены тяжелым изотопом серы, причем в единичных образцах это обогащение превышает +20 ‰. Эти данные не оставляют ни малейших сомнений в коровом источнике серы магматических пород интрузии и вмещающих метаосадочных пород. Больше того, можно уверенно говорить, что сульфидная сера образовалась за счет эпигенетического восстановления осадочных сульфатов. Вопрос об источнике этих сульфатов, времени и механизме их восстановления остается открытым. Ниже будет показана принципиальная возможность существования эвапоритов в разрезах докембрия, и, может быть, в результате целенаправленных исследований следы былого присутствия эвапоритовых фаций будут обнаружены среди метаосадочных пород, вмещающих интрузию Маскок. Внедрение интрузии в осадочную толщу могло привести к формированию конвективных флюидных систем, которые обеспечивали бы перемещение серы из окружающих пород в приконтактные зоны интрузии и частично в ее центральные части. Восстановление сульфатов могло происходить в осадочных породах до внедрения интрузии или в момент внедрения. Как бы то ни было, все интрузивное тело, в особенности его приконтактные части, пропитаны серой осадочного цикла. Если исходная ювенильная сера и содержалась в основных и в ультраосновных породах интрузии Маскок, то количество ее сейчас мало по сравнению с привнесенной серой и не может быть обнаружено изотопным методом. Даже сульфиды с изотопным составом серы, близким к метеоритному, не могут определенно идентифицироваться в такой обстановке, как мантийные. Ведь часть привнесенной коровой серы могла характеризоваться и отрицательными, и нулевыми значениями.

Другим ярким примером участия серы осадочного цикла в магматическом процессе является Норильское месторождение медно-никелевых руд. Здесь, правда, речь идет о рудах, а не о магматических породах. Но известно, что именно медно-никелевые месторождения наиболее тесно и непосредственно ассоциируют с интрузиями основных и ультраосновных пород. Часто обнаруживаются признаки магматического (ликвационного) выделения сульфидов, и обычно эти месторождения относят к ликвационным. Естественно, что образование их за счет глубинного, мантийного материала кажется наиболее вероятным. Тем неожиданнее и интереснее оказались данные по изотопному составу серы норильских руд, впервые полученные М.Н. Годлевским и Л.Н. Гриненко [1963]. Впоследствии они были многократно воспроизведены. Изотопный состав сульфидной серы на многих месторождениях Норильского района оказался существенно утяжеленным, со средним значением δS около +9 – +11 ‰. Крайние значения достигали 15–19 ‰.

Рудоносные интрузивы прорывают мощные толщи нижнепалеозойских соленосных отложений, и вовлечение серы осадочного чехла в процесс рудообразования кажется неизбежным. В этом случае может обсуждаться только вопрос о времени и механизме процесса сульфат-редукции. Он мог происходить непосредственно в магматической породе при захвате магмой осадочных сульфатов [В. Гриненко, Л. Гриненко, 1973]. Не исключено, однако, что в рудообразовании участвовали и подземные пластовые воды с уже подготовленными к моменту внедрения интрузива запасами сероводорода. Ведь рудный район Норильска граничит с нефтегазоносной провинцией, и обычное природ-

Таблица 22

Изотопный состав сульфидной серы в интрузии Маскокк и вмещающих породах [Sasaki, 1969]

Зона опробования	Число определений	δS	
		пределы колебаний	среднее
Породы интрузии			
Подводящий канал	14	+6,4 - +14,4	+10,1
Расслоенный комплекс	49	+1,1 - +10,4	+5,1
Части краевой зоны			
внутренние	17	+3,1 - +7,1	+5,0
наружные	32	+3,3 - +16,9	+9,2
Вмещающие породы			
В основании интрузии	116	-3,8 - +29,8	+7,7
В кровле интрузии	11	+4,0 - +25,8	+8,1
Вне зон контакта	11	-5,8 - +13,1	+4,2
Диабазовые дайки	12	-4,4 - +11,3	+3,2
Тело габбро в кровле интрузии	6	-3,6 - +0,4	-0,9

ное сочетание эвапоритовых отложений и углеводородов сопровождается, как правило, большими скоплениями сероводородных газов.

Отчетливые признаки участия осадочных ангидритов района в процессах сульфат-редукции заключены в изотопном составе серы ангидритов и вод палеозойских отложений Норильского района (табл. 23). Здесь наряду с типичными для неизмененных морских сульфатов значениями δS (+16 - +20) встречаются и, по-видимому, статистически преобладают более тяжелые значения (до +26 и даже +35). Они могли возникнуть только при восстановлении значительной части исходных сульфатов до сероводорода, причем следует учесть, что в пластовых водах происходит усреднение изотопного состава серы по горизонту. Следовательно, вынос пластовыми водами столь тяжелых сульфатов свидетельствует о региональном утяжелении серы палеозойских ангидритов. Таким образом, палеозойские ангидриты Норильского района действительно выступали в качестве мощных генераторов сероводорода, который мог затем участвовать в "сульфуризации" магматических пород. Как бы то ни было, появление тяжелых сульфидов приходится связывать с редукцией осадочных сульфатов, и Норильский район является очевидным модельным примером такой связи.

Роль вмещающих пород как вероятного источника серы медно-никелевых месторождений отмечалась для рудного района Поркупайн [Naldrett, 1966]. С этих позиций можно рассматривать и данные по месторождению Садбери [Виноградов, 1967а] и ряду других аналогичных месторождений и рудопроявлений. В частности, уже 10 лет тому назад автором, по материалу А.Д.Генкина, были проведены два измерения состава серы в сульфидах медно-никелевого месторождения о-ва Диско, расположенного у западного побережья Гренландии. Эти значения (-10,5 и -9,5) вполне согласуются с рассматриваемым положением. Месторождение связано с кайнозойскими базальтами, которые прорывают угленосные отложения и битуминозные сланцы мелового возраста [Pauly, 1958]. Захват легкой серы из угленосных отложений кажется вполне вероятным.

Тем не менее большая часть изученных месторождений медно-никелевых руд имеет изотопный состав сульфидной серы, близкий к среднему для Земли. Эти данные не противоречат представлению о ювенильном, мантийном источ-

Таблица 23

Изотопный состав сульфатной серы в палеозойских отложениях Норильского района*

Характеристика образца	Место отбора	δS
Вода сульфатно-кальциевая с минерализацией 2,6 г/л, напорная	Скв. С-1 (Норильск), доломит-ангидритовая толща, S ₂ ld	26,3
То же	Скв. П-13, там же	35,4
Вода сульфатно-хлоридно-натриево-кальциевая с минерализацией 1 г/л, излив	Месторождение Талнах, рудник Маяк, горизонт 175 м, контакт интрузии с угленосными отложениями С ₂ -Р	20,2
Вода сероводородная хлоридно-сульфатно-натриевая с минерализацией 5 г/л, излив	Там же, зона нарушения, доломиты D ₃	17,3
Ангидрит	Скв. П-9, западный берег оз. Пяшно, глубина 465 м, D ₃	27,4
"	Там же, глубина 653 м	20,2
"	Восточный берег оз. Пясино, D ₃	20,6
"	Там же, глубина 244 м	25,6
"	Северо-западный участок Малого Талнаха, под интрузией, глубина 820 м, D ₂	17,0
"	Там же, над интрузией, глубина 570 м	27,5
"	Верхняя часть Талнахской интрузии, жила мощностью 2,5 м	16,5

* Образцы представлены Г.Д. Гинзбургом.

нике серы сульфидов, но и не могут служить доказательством такого происхождения. Ведь и захват серы в пределах земной коры может привести к таким же, близким к метеоритному, значениям ее изотопного состава. Поэтому в случае нулевых значений изотопные критерии источников серы оказываются неопределенными. Хотелось бы подчеркнуть только, что с полной определенностью можно говорить об участии серы осадочного цикла в магматическом процессе образования по крайней мере некоторых медно-никелевых месторождений.

Очевидно, вероятность участия серы осадочного цикла в кислых магматических породах должна быть еще больше. Существующие данные подтверждают это [Олт, 1961; Smitherengale, Jensen, 1963; Shima et al., 1963; Gross, Thode, 1965]. Очень наглядно участие коровой серы в сульфидной минерализации изверженных пород было показано при обсуждении материалов по медному поясу Родезии. Большие отклонения изотопного состава серы (до +30‰) обнаружены в нескольких докембрийских гранитных интрузиях Канады. Это позволило заключить, что "при некоторых условиях изотопы серы могут использоваться для отличия гранитов, образованных плавлением или переработкой материала коры, включающего осадки, и гранитов, образованных интрузией гранитной магмы из глубины" [Thode, 1963, с. 30].

Думается, что это высказывание верно лишь наполовину. Отличие изотопного состава серы магматических пород от среднего для Земли указывает

на участие коровой серы в "сульфуризации"; равенство их однозначно интерпретироваться не может. Даже в случае анатектического образования гранитов может происходить усреднение изотопного состава серы больших объемов осадочной оболочки и как следствие этого возможное приближение его к среднему для Земли.

О ПРИЧИНАХ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ СЕРЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ И МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССАХ

Кинетический изотопный эффект. Известны только два процесса, которые приводят к существенному смещению изотопного состава серы в реальной природной обстановке. Один из них связан с так называемым кинетическим изотопным эффектом восстановления сульфатов, другой – с термодинамическими процессами изотопного обмена. Эффективность обоих процессов теоретически и экспериментально обоснована и находит подтверждение в природных условиях.

Кинетический изотопный эффект связан с различиями в скоростях химической реакции. По существующим представлениям, для того, чтобы прошло химическое взаимодействие между двумя частицами (атомами, ионами, молекулами), должен быть преодолен некоторый потенциальный энергетический барьер, поэтому далеко не каждое столкновение частиц приводит к реакции. Нужно, чтобы их кинетическая энергия была достаточна для преодоления этого барьера. Поскольку приобретение частицей такой избыточной энергии носит случайный, статистический характер, существует прямая зависимость между частотой столкновений и скоростью реакции. В свою очередь, энергия активации и частота колебаний частиц и, следовательно, вероятность и число их столкновений зависят от массы. В подавляющем большинстве случаев скорость реакции легких изотопов оказывается выше, чем тяжелых. Так, при обычных температурах скорость реакции восстановления частицы $^{32}\text{SO}_4^{2-}$ на 2–4% выше, чем частицы $^{34}\text{SO}_4^{2-}$. В результате продукт реакции – сероводород – оказывается обогащенным на 2–4% легким изотопом серы по сравнению с исходным сульфатом. В советской литературе теоретическое обоснование изотопных эффектов рассмотрено в фундаментальных монографиях А.И. Бродского [1952] и С.З. Рогинского [1956].

Сказанное позволяет легко понять многие особенности разделения изотопов серы при восстановлении сульфатов, которые рассматривались выше. Если скорость реакции велика, значит, взаимодействующие частицы обладают высокой энергией, превышающей энергию активации. Соответственно почти каждое столкновение частиц приводит к их химическому взаимодействию. В этих условиях скорость взаимодействия легких и тяжелых изотопов сближается, а изотопный эффект реакции уменьшается. Соответственно к уменьшению изотопного эффекта приводит и повышение температуры реакции. При уменьшении концентрации реагирующих веществ изотопный эффект также уменьшается.

Следует отметить, что теоретический расчет кинетических изотопных эффектов основан на целом ряде допущений относительно механизма изучаемых реакций и носит лишь оценочный характер. Поэтому опираться приходится главным образом на эксперименты, которые, к сожалению, очень немногочисленны. К экспериментальным данным также нужно относиться с некоторой осторожностью, так как изотопный эффект зависит от особенностей протекания реакции, которые могут различаться в эксперименте и в природной обстановке.

Теория кинетических изотопных эффектов широко используется химиками для изучения химических реакций. На основании экспериментально определенных изотопных эффектов рассчитываются модельные схемы течения реакций. Обратный путь предсказания изотопного эффекта в предполагаемой реакции не столь определен. Конкретный механизм протекания реакции может зависеть от многих внешних причин. В частности, кинетический изотопный эффект зависит от скорости реакции восстановления сульфатов. Скорость абиогенного восстановления сульфатов столь низка в природных условиях, что до сих пор

экспериментально не проверена. Все эксперименты по восстановлению сульфатов проведены в условиях, отличных от природных, и полученные коэффициенты изотопного фракционирования, вероятно, ниже предельно достижимых.

Была проведена серия экспериментов [Виноградов, Белый, 1967] по восстановлению водородом сульфатов в температурном интервале 300–900°C. При температурах 900 и 700°C восстанавливался сульфат натрия, а при более низких – кислый сернокислый натрий. В нескольких опытах восстанавливался сульфат железа. Интересно, что в этом случае изотопный эффект был почти вдвое ниже, чем при восстановлении сульфатов натрия. Это прямо свидетельствует, что кинетический изотопный эффект зависит от конкретных условий протекания реакции восстановления, и в экспериментах определяются нижние значения коэффициентов фракционирования из возможных в природных условиях. В области средних температур (100–290°C) изотопные эффекты экспериментально изучены В.А. Гриненко с соавторами [1969]. Авторы проводили восстановление растворов серной кислоты смесью иодистоводородной, фосфорной кислот при 100°C и водородом при более высоких температурах.

Таким образом, эксперименты проводились во всей области температур от 18 до 900°C. Эти результаты суммированы на графике рис. 23. Они довольно хорошо согласуются между собой; хотя восстановление в природных условиях может сопровождаться другими эффектами фракционирования, общая тенденция, видимо, должна сохраниться, и при температурах восстановления свыше 400–500°C величина изотопного эффекта окажется небольшой. Что касается реальности самих процессов восстановления, то, судя по опытам С.Д. Малинина и Н.И. Хитарова [1969], восстановление сульфатов в слабокислых условиях возможно при температуре около 200°C и выше. Возникновение кислых сред возможно при разложении хлористых солей калия и натрия [Хитаров, 1958].

Таким образом, принципиально в высокотемпературных условиях метаморфизма сульфатных солей может идти восстановление сульфатов. Коэффициент изотопного фракционирования, однако, будет небольшим, и высокотемпературное восстановление сульфатов не может привести к существенным сдвигам в изотопном составе серы.

Термодинамический изотопный эффект. Этот эффект проявляется в некоторых обменных реакциях. Молекулы изотопов несколько различаются по энергетическим уровням, причем эта разница может быть различной в разных соединениях. Требование термодинамического равновесия предопределяет перераспределение изотопов серы между такими соединениями. Расчеты термодинамических изотопных эффектов основаны на знании термодинамических функций состояния молекул, черпаемых из экспериментальных (спектральных) данных, и отличаются большой достоверностью. Впервые для соединений серы они были выполнены Таджем и Тодом [Tudge, Thode, 1950] и Сакаи [Sakai, 1957]. Изотопное фракционирование тем выше, чем больше разница в валентных состояниях серы и чем ниже температура обмена. С ростом температуры изотопный эффект быстро уменьшается. Естественно, что изотопный эффект проявится только в том случае, если в рассматриваемой системе происходит обмен серой между ее разными соединениями.

Для того чтобы проверить реальность изотопного обмена и определить коэффициент изотопного фракционирования, ставились эксперименты. Показан изотопный обмен серой между пиритом и концентрированной серной кислотой при температуре 280°C [Sakai, 1968] с изотопным эффектом (1,02), близким к теоретическому. Хорошее согласие с теорией получено и при изучении изотопного фракционирования между сероводородом и сернистым газом в интервале температур 500–1000°C [Thode et al., 1971]. При более низких температурах реакция $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ сильно сдвинута вправо и для определения коэффициента изотопного фракционирования серы между сероводородом и сернистым газом пришлось изучать две независимых реакции обмена:

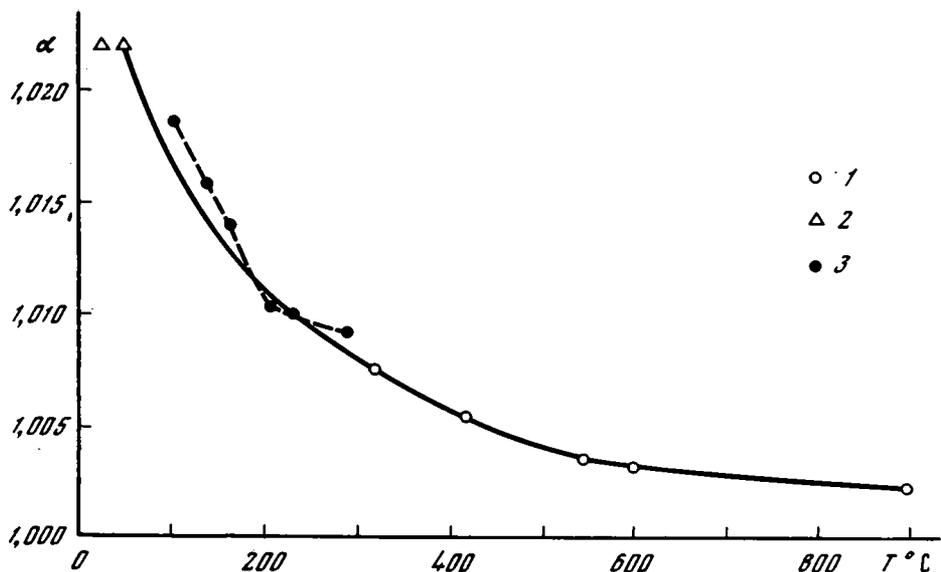


Рис. 23. Зависимость кинетического изотопного эффекта при абиогенном восстановлении сульфата от температуры

1 - по В.И. Виноградову и В.М. Белому [1967]; 2 - по данным Харрисона и Тода [Harrison, Thode, 1957]; 3 - по В.А. Гриненко с соавторами [1969]

сероводорода с серой и сернистого газа с серой [Grinenko, Thode, 1970]. Такой подход вполне оправдан с позиций химической термодинамики, но приложимость рассмотренной реакции к природным условиям остается под сомнением.

Большое значение приобрели работы по изучению равновесного изотопного обмена между различными сульфидами. Установлено, что в случае равновесной кристаллизации значения δS сульфидной серы убывают в последовательности: пирит-сфалерит-халькопирит-галенит. А поскольку различия в изотопном составе серы зависят от температуры, равновесные сульфидные пары могут использоваться как геотермометр. В некоторых случаях этот термометр (главным образом по галенит-сфалеритовым парам) действительно работает, и выше были приведены некоторые примеры его использования.

Максимальное различие в изотопном составе серы в условиях термодинамического равновесия достигается в паре галенит - пирит. При 200°C оно составляет около 5‰.

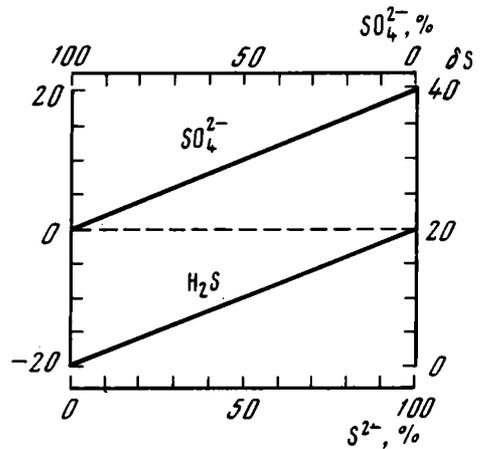
Однако использовать эту минеральную пару удается лишь в редких случаях. Обычно по тем или иным причинам пирит и галенит не находятся в изотопном равновесии.

Максимальное разделение изотопов серы в случае термодинамического (и, следовательно, изотопного) равновесия достигается в системе сульфид - сульфат. Долгое время не удавалось подтвердить экспериментально существование такого равновесия. С.А. Игумнов [1975; Игумнов и др., 1977] показал, что обмен серой между сернистым натрием и сульфатом происходит с заметной скоростью уже при температуре 230-250°C. При температуре ниже 200°C равновесие недостижимо даже в масштабах геологического времени.

В случае термодинамического изотопного обмена в сульфате накапливается избыток тяжелого изотопа серы, а в сульфиде - легкого. Естественно, что средний состав серы в равновесной системе остается постоянным, поэтому изотопный состав сульфидной и сульфатной серы будет зависеть от относи-

Рис. 24. Изменение изотопного состава сульфатной и сульфидной серы при их разных соотношениях в системе для случая термодинамического изотопного эффекта

Пунктирная линия – суммарный изотопный состав серы в системе. По ординате на левой шкале среднее значение δS системы принято за 0, на правой – за 20. При расчете коэффициент изотопного фракционирования принят равным 1,020



тельных концентраций сульфида и сульфата и коэффициента изотопного фракционирования.

Например, при коэффициенте фракционирования 1,020, среднем значении в системе $\delta S = 0$ и содержании 90% серы в виде сульфата изотопный состав сульфидной и сульфатной серы будет соответственно равен +2 и -18 ‰. При обратном соотношении количеств сульфатной (10%) и сульфидной (90%) серы изотопный состав серы сульфата будет +18, а сульфида -2. При равных концентрациях SO_4^{2-} и S^{2-} изотопные составы будут соответственно равны +10 для сульфатной и -10 для сульфидной серы (рис. 24).

При изменении содержания сульфата в системе от 0 до 100% (и сульфида соответственно от 100% до 0) δS сульфатной серы меняется в интервале от среднего значения $\delta S_{\Sigma S}$ до величины $\delta S_{\Sigma S} + 1000(a-1)$, где a – коэффициент изотопного фракционирования, наоборот, δS сульфидной серы меняется от $\delta S_{\Sigma S} + 1000(a-1)$ до $\delta S_{\Sigma S}$. Таким образом, и в этом случае, принимая разные значения коэффициента изотопного фракционирования (или температуры в системе), разные исходные значения суммарной δS системы и разные соотношения форм серы можно объяснить любые наблюдаемые вариации в ее изотопном составе. Лежащий в основе термодинамического изотопного эффекта механизм обменной реакции кажется вполне логичным. Изотопный эффект легко поддается расчету, а интерпретация изотопных данных приобретает удобную простую общую форму. Все это привело к тому, что термодинамический изотопный эффект стал очень популярен в последнее время и в первую очередь в приложении к изучению серы рудных месторождений [Ohmoto, 1972; Рай, Омто, 1977]. Используя термодинамический изотопный эффект, авторы получили возможность судить о соотношении сульфатной и сульфидной серы и эволюции этого соотношения в системе. Сравнивая эти данные с данными по минеральным парагенезисам, авторы делают выводы о pH и fO_2 рудоносных растворов и об их эволюции в процессе рудообразования.

В основе всех подобных рассуждений лежит положение о существовании термодинамического изотопного обмена в системе сульфид – сульфат. В каждом конкретном случае это положение нуждается в специальном обосновании, без этого рассуждения принимают чисто формальный характер. Существует ряд фактов, которые заставляют с большой осторожностью относиться к представлениям о существовании термодинамического изотопного равновесия во многих природных системах.

О реальности проявлений кинетического и термодинамического изотопных эффектов в природной обстановке. Выше было показано, что большие изменения в изотопном составе серы происходят на стадии диагенетических и катагенетических преобразований осадочных пород. Можно с абсолютной уверенностью утверждать, что все эти изменения связаны с кинетическим, а не

термодинамическим изотопным эффектом, поскольку изотопный обмен между сульфидной и сульфатной серой при низких температурах (примерно до 200 °С) идет слишком медленно, чтобы как-то повлиять на ее изотопный состав. Кинетический изотопный эффект проявляется при восстановлении сульфатов. При этом могут существовать и реально существуют природные системы, в которых сульфат-редукция приводит к самым разным значениям δS сульфидной и сульфатной серы.

Все эти значения формально могут быть объяснены в рамках термодинамического изотопного эффекта с соответственно ложными выводами относительно физико-химических параметров системы (температура, pH, fO_2). Однако в данном случае существуют непосредственные доказательства действия иного механизма изотопного фракционирования. Вопрос оказывается сложнее, когда таких непосредственных доказательств нет.

Наиболее вероятным источником концентраций сульфидной серы в осадочном и катагенетическом процессах оказывается сульфат морской воды или эвапоритов. Он имеет характерный изотопный состав серы и может быть зафиксирован в сульфатных минералах. Важно отметить, что этот состав выдерживается в сульфатных минералах, самых различных по температуре и условиям образования [Виноградов, 19676; Виноградов, 19696]. Нужно ли искать иные источники образования сульфатов с изотопным составом серы, свойственным эвапоритам, чем сами эвапориты?

Выше рассматривались данные по рудному району Северо-Западного Карамазара. В свое время, когда С.Т. Бадалов [1954, 1955] впервые описал на Алмалыкском медно-молибденовом месторождении находки дорудного и одновременного с рудными минералами гидротермального ангидрита, это воспринималось многими как нонсенс. Ведь по существовавшему представлению, сульфат в растворе накапливался к концу рудного процесса вследствие повышения кислородного потенциала. Теперь понятие гидротермального ангидрита стало обычным, и даже обнаружен магматический ангидрит. Детальные целенаправленные исследования позволили обнаружить в Северо-Западном Карамазаре источник гидротермальных сульфатов. Им оказались ангидриты, когда-то широко развитые в разрезе осадочных пород девона этой рудной провинции.

В табл. 24 сведены некоторые данные по изотопному составу сульфидной и сульфатной серы рудных месторождений Северо-Западного Карамазара. Легко видеть, что, несмотря на самые различные соотношения сульфатной и сульфидной серы в рудах, ее изотопный состав остается практически неизменным.

Значит, по крайней мере в момент рудообразования изотопный обмен между сульфатной и сульфидной серой отсутствовал. Все же наблюдаемые незначительные различия в составе сульфатной и сульфидной серы можно объяснить термодинамическим изотопным эффектом. Для этого придется предположить, что равновесие установилось до рудоотложения в условиях большого избытка сульфидной серы, если суммарный изотопный состав серы в "камере" был нулевым. Тогда обилие сульфатных проявлений с изотопным составом серы гидротермальных и пластовых осадочных ангидритов придется считать случайным. Если же суммарный состав серы в системе рудообразующего раствора считать равным +20, это будет равносильно признанию участия осадочных сульфатов в рудообразовании, независимо от принимаемого способа изотопного фракционирования.

Отсюда следует, что расчет среднего изотопного состава серы в рудообразующей системе [Рай, Омото, 1977] не имеет под собой реальной основы.

Ведь такой расчет предполагает, что рудоотложение происходит, во-первых, в условиях изотопного равновесия сульфатной и сульфидной серы, а во-вторых, что нам известно соотношение форм серы в системе. Первое нуждается в доказательстве. Второе можно было бы определить на основании данных по изотопному составу серы рудных минералов и опять-таки среднему составу серы в системе.

Таблица 24

Различия в изотопном составе серы сульфатов и сульфидов (Δ) в зависимости от их количественных соотношений в рудных жилах Северо-Западного Карамазара

Минеральная ассоциация	Примерное соотношение сульфатов и сульфидов	δS		
		SO_4^{2-}	S^{2-}	Δ
Галенит-баритовая	20	20	0	20
	20	20	-1	21
	14	25	6	19
Халькопирит-баритовая	14	17	-7	20
	8,5	15	-1	16
Халькопирит-ангидритовая	19	21	4	17
	4	17	2	15
Пирит-ангидритовая	8	17	-3	20
	3,5	18	-3	21

Так замыкается порочный круг рассуждений, который*приводит авторов к ряду противоречий.

В числе прочих примеров авторы [Рай, Омото, 1977] рассматривают месторождение Пайн-Поинт. Изотопные данные по нему обсуждались выше. Для месторождения характерны высокие значения δS сульфидной ($+20,1 \pm 2,6$) и сульфатной ($+22,4 \pm 0,9$) серы [Sasaki, Krouse, 1969]. Эти данные прямо указывают на отсутствие изотопного обмена между сульфатной и сульфидной серой при образовании месторождения. Рассчитанный авторами средний состав серы в системе определяется лишь представлениями об эвапоритовом ее источнике.

Эти представления, безусловно, верны, но никак не вытекают из используемого механизма расчета. То же самое можно сказать о рудах Куроко, для которых логично и обоснованно принимается участие в рудообразовании сульфата морской воды. Но это участие вовсе не следует из расчетной модели, основанной на термодинамическом изотопном равновесии. Просто эту модель можно согласовать с принимаемым средним значением изотопного состава, как и с любым другим составом, лежащим в интервале между значениями δS сульфидной и сульфатной серы.

Подобные возражения можно выдвинуть буквально по каждому обсуждаемому авторами [Рай, Омото, 1977] примеру. Принимаемая ими формализация иногда, по-видимому, оправданна, но во многих случаях она может дать ложную информацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На некоторых примерах было показано, что в гидротермальных и магматических месторождениях, в магматических породах, в том числе, в ультраосновных породах мантийного происхождения, присутствует сера осадочного цикла. В целом породы мантии, видимо, очень бедны серой. Ее содержание в породах предположительно мантийного происхождения - океанических базальтах, офиолитах - очень низко и обычно лежит в пределах 0,0п - 0,00п%. Только измененные породы содержат более высокие концентрации серы. Основной минерал серы в породах мантии - пирротин, что также свидетельствует о недостатке серы.

Трудно ожидать поэтому, что в условиях мантии может генерироваться, концентрироваться и доставляться в земную кору большое количество серы. Между тем очень часто в качестве основного источника рудного вещества, и в том числе серы, рассматриваются породы мантии. Поскольку сегодня нельзя определенно ни доказать, ни опровергнуть такое предположение, вопрос этот выходит из сферы научного обсуждения. Сказанное не относится, конечно, к условиям преобразования и концентрации в земной коре рассеянных рудных компонентов из пород мантии.

В земной коре сера находится в избыточных количествах, часто образуя крупные по запасам и площади скопления. В земной коре существуют постоянно действующие и геологически возобновляемые мощные генераторы сульфидной серы.

Кроме того, сера легко мигрирует в разных формах. Вот почему вполне естественно, что, попадая в условия земной коры, породы мантии легко загрязняются коровой серой.

Участие коровой серы в гидротермальном и магматогенном рудообразовании в "сульфуризованных" породах определяется по отклонениям ее изотопного состава от среднего для Земли. В случае их равенства определенных заключений о происхождении серы сделать нельзя. Очевидно, мантийная сера имеет изотопный состав, близкий к среднему для Земли (метеоритный), но и в земной коре возможна генерация серы с подобным изотопным составом.

Выше на многих примерах мы видели, что в условиях земной коры возникает сера с самым разным изотопным составом. В общем диагенетические сульфиды характеризуются обогащением легким изотопом серы. Соответствующий избыток тяжелого изотопа накапливается в сульфатах, и их эпигенетическое восстановление приводит к образованию сульфидной серы, в целом обогащенной тяжелым изотопом. Экзогенно-эпигенетическое восстановление сульфатов приводит к образованию очень широкого спектра значений δS сульфидной серы.

Очевидно, что при захвате серы из большого объема пород коры, например при анатектическом плавлении, может произойти усреднение ее изотопного состава и вероятное приближение его к среднему для Земли. Сера с нулевыми значениями δS может возникать и в ходе эпигенетического (биогенного или абиогенного) восстановления сульфатов. В других случаях в процесс рудообразования или "сульфуризации" может вовлекаться сера местных источников с любым исходным изотопным составом.

Следует, наконец, иметь в виду еще одно важное обстоятельство. Халькофильные элементы и сульфидная сера являются мигрантами-антагонистами, они не могут существовать в растворе одновременно. Конечно, можно придумывать и моделировать условия одновременного переноса в рудообразующем растворе ионов металлов и сульфидной серы, однако такие условия следует, видимо, считать исключительными. Логичнее полагать, что пути миграции металлов и серы различны, и именно на пересечении этих путей возникают скопления сульфидных руд. Если принять это очевидное положение, то можно развить рассуждения дальше. Нам известны лишь единичные находки металлоносных растворов. По-видимому, возникновение их связано со столь специфическими условиями, что реализация этих условий в природной обстановке проявляется достаточно редко. Скопления же серы, в том числе в виде сероводорода, повсеместны. Очевидно, что в качестве осадителя металлов статистически чаще будут выступать наиболее мощные и долговременно действующие генераторы сульфидной серы, к которым относятся прежде всего сульфаты эвапоритов. Участие их в рудообразовании в одних случаях очевидно, в других может предполагаться. По-видимому, крупные скопления сульфидных руд и возникновение рудных провинций обязательно связаны с участием сульфидной серы - продукта восстановления сульфатов морской воды или эвапоритов. Этот вывод находится в полном согласии с известными данными по изотопному составу серы. Не исключено, что именно с этим обстоятельством связано

и статистическое преобладание положительных значений δS рудных сульфидов.

Итак, следует признать, что источники и пути миграции халькофильных элементов, с одной стороны, и сульфидной серы, с другой, различны. Тогда становится понятной бесперспективность попыток найти соответствие между изотопным составом серы и существующими классификациями рудных месторождений.

Иногда это положение вызывает неоправданный пессимизм: "Подводя итог краткому анализу нашей сводки цифр δS , относящихся к самым различным геологическим образованиям, еще раз следует подчеркнуть отсутствие какой-либо возможности генетических интерпретаций и геологических выводов по ограниченному набору и комбинациям этих цифр" [Овчинников, Рябова, 1975, с. 9]. И здесь же: "Таким образом здесь, как и в любых других случаях, соотношение... изотопов серы в первую очередь определяется влиянием суммы локальных факторов, диктуемых местной физико-химической обстановкой, а не общегеологическими процессами".

Но вполне возможно, что основная ценность изотопного метода и заключается в обнаруживаемом несоответствии существующих классификаций рудных месторождений и изотопных данных. И, наконец, может быть, именно это обстоятельство отражает несовершенство классификаций и неполноту и несовершенство наших представлений об особенностях процессов рудообразования. Думается, что изотопные данные заставят серьезно пересмотреть некоторые устоявшиеся представления.

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

В районах активного вулканизма с газовыми эманациями выносятся на поверхность большие количества серы в виде ее разных соединений. Среди них преобладают обычно сероводород, элементарная сера и сернистый газ. Кроме того, в районах активного вулканизма возникают иногда крупные промышленные скопления самородной серы, сопровождающиеся гидротермальной переработкой пород, в том числе их алунитизацией. На значительных площадях породы, находящиеся в пропилитовой стадии изменения, в той или иной степени обогащены пиритом. Наконец, какое-то количество серы выносится подземными водами в очагах разгрузки гидротермальных систем, широко развитых в районах активного вулканизма. Все эти проявления серы так или иначе связаны с процессом вулканизма, хотя характер этой связи трудно установить. Обычно причиной появления вулканической серы и других вулканических газов считают процесс дегазации мантии. Однако простота этого традиционного объяснения лишь кажущаяся. Сейчас не приходится сомневаться, что очаги вулканизма располагаются в подкоровых частях Земли, но отсутствуют какие бы то ни было доказательства того, что и газовая компонента вулканических извержений всегда связана с этими глубинными очагами. Все попытки найти доказательства такой связи оказываются безуспешными. Наоборот, на основании изучения изотопного состава кислорода и водорода термальных вод было показано, что они нацело состоят из вод поверхностного происхождения — метеорных или морских [Creig et al., 1954, 1963; McDonald, 1969; Cataldi, 1967; Ветштейн, 1968; Сакаи, Мацубая, 1977].

К аналогичным результатам приводит изучение изотопного состава аргона и других инертных газов из районов активного или недавнего вулканизма, изотопные отношения которых оказываются в точности равными воздушным [Виноградов и др., 1966; Mazor et al., 1965]. В тех случаях, когда наблюдаются отклонения от воздушных соотношений, они легко объясняются процессами изотопного фракционирования газов. Подобные данные заставляют сомневаться в ювенильной природе и других компонентов вулканических эманаций.

Кроме того, магматический расплав, даже если он зародился в подкоровых частях Земли, должен до своего выхода на поверхность преодолеть многокилометровую толщу газо-водонасыщенных пород земной коры. Было бы странно не обнаружить в продуктах вулканических извержений примеси корового вещества. Речь может идти только об относительных количествах глубинной и поверхностной составляющих. Фактический материал, там, где он может быть получен и интерпретирован, говорит о резко преобладающей роли поверхностной составляющей в газах вулканического происхождения.

Изучение изотопного состава серы древнейших метаморфических толщ приводит к выводу, что состав океанической воды и воздуха атмосферы не изменялся существенно за время около 3 млрд. лет. Это означает, что количество продуктов дегазации мантии за длительный промежуток времени в 3 млрд. лет было столь незначительным, что его практически невозможно обнаружить. По-видимому, выделение основной массы летучих компонентов из протопланетного вещества произошло в первый, сравнительно кратковременный период формирования и жизни нашей планеты [Флоренский, 1965]. В последующее время

масштабы дегазации мантии сократились, и среди продуктов вулканических извержений основную роль стали играть возрожденные газы.

Подобные рассуждения побудили автора заняться изучением изотопного состава вулканической серы [Виноградов, 1964, 1966, 1970, 1971; Виноградов и др., 1964; Виноградов, Кирсанов, 1970]. Они давали надежду, что в изотопном составе вулканической серы удастся обнаружить характерные изменения, присущие коровой сере. Здесь нелишне будет еще раз подчеркнуть мысль, которая неоднократно высказывалась в литературе [White, 1967; Ellis, 1965], что ни в изотопном составе самой воды, ни в химическом и изотопном составе растворенных в ней компонентов принципиально не могут быть зафиксированы определенные признаки магматического или ювенильного источников вещества. Любые возможные соотношения компонентов раствора всегда можно объяснить взаимодействием подземных вод с вмещающими породами. Оно может быть изучено доступными сегодня средствами и экспериментально проверено. Именно такой путь представляется наиболее правильным в научном отношении, и только пройдя его и не найдя объяснений каким-либо фактам, можно будет попытаться объяснить эти факты иными процессами. Сказанное в равной степени относится и к изотопам серы. Очевидно, что в изотопном составе серы вулканогенных термальных вод бесполезно искать признаки ювенильной серы. Таких прямых признаков вообще быть не может. Рядом характерных признаков отличается изотопный состав коровой серы, и в случае участия коровой серы в вулканическом процессе есть надежда обнаружить эти признаки. Конечно, полное отсутствие их в изотопном составе вулканической серы заставит обратиться к ее глубинным подкоровым источникам.

Действительность, однако, оказывается сложнее тех грубых схем, в рамках которых мы стараемся заключить наблюдаемые явления. Это особенно относится к проявлениям активного вулканизма, где сложнейшим образом переплетаются процессы, связанные с глубинными и приповерхностными явлениями; в верхних частях вулканических аппаратов создаются сложные термодинамические условия, приводящие к перераспределению изотопов серы между ее различными соединениями, здесь же может легко происходить перемешивание глубинной ювенильной и поверхностной серы, повторная мобилизация ранее образованной вулканической серы и другие процессы. В результате изотопный состав серы на выходах вулканических газов оказывается изменчивым и далеко не всегда удается однозначно интерпретировать полученные данные.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ ОБЛАСТЕЙ АКТИВНОГО ВУЛКАНИЗМА

В районах недавнего или современного вулканизма обычно широко распространены многочисленные выходы термальных вод. Совершенно естественно, казалось бы, объяснить это явление генетической связью термальных вод с вулканизмом и считать их продуктом выделения из магматического расплава. Долгое время так и было, пока детальное пристальное изучение вулканических гидротерм не заставило пересмотреть эти взгляды. Сейчас уже трудно найти исследователя, который сомневался бы в вадозном происхождении вулканических вод. В большинстве своем вулканические гидротермы оказываются непосредственно связанными с местными метеорными грунтовыми водами. Взгляды ведущих советских исследователей наиболее четко сформулированы в трудах специального симпозиума [Гидротермальные..., 1961].

Очень важное значение в решении этого вопроса имел опыт промышленной эксплуатации теплоэнергетических установок, работающих на вулканическом паре. Дебиты пара оказались столь значительными и стабильными во времени, что объяснить их без активного подмешивания метеорных вод оказалось просто невозможно. Например, недавние исследования в районе Монте-Амиата (Италия) показали, что для обеспечения наблюдаемых расходов перегретых вод, до 45% дождевых осадков должно включаться в глубокую циркуляцию [Cataldi, 1967]. Но, пожалуй, решающий удар старым концепциям был нанесен исследованиями изотопного состава кислорода и водорода вулканических вод.

Среди многочисленных термопроявлений Камчатки есть несколько групп термальных вод, непосредственно не связанных с активным вулканизмом. Среди них В.В. Иванов [1960, 1961, 1964, 1966] - наиболее решительный и последовательный сторонник подобных взглядов - выделяет азотные и азотно-углекислые термы Срединного Камчатского хребта, термальные воды Банных, Налычевских и Паратунских источников и др. Химический состав этих вод формируется при взаимодействии их с вмещающими породами. В то же время роль вулканизма или магматизма отчетливо проявляется в интенсивном нагреве подземных вод, что, в свою очередь, приводит к увеличению скорости взаимодействия вод с породами. Признав, однако, тепловое воздействие магматических очагов, придется неизбежно признать и роль теплоносителя, в качестве которого обычно выступает перегретый водяной пар. Не приводит ли такое допущение автоматически и к признанию участия магматических эманаций в формировании химического состава вод? Думается, что нет. Внедрение в верхние горизонты земной коры магматического тепла приводит в конвективное движение огромные массы подземных вод. Удаление какой-то части перегретой воды по трещинам в верхние горизонты вызовет неизбежный подток в высокотемпературную зону новых порций воды. В результате из магматического очага будет постоянно поступать флюид высоких параметров, происхождение которого опять-таки может быть связано с мобилизацией вод свободным движением.

Практически все крупные месторождения термальных вод приурочены к отрицательным тектоническим структурам типа прогибов или грабен, в пределах которых может осуществляться глубинная циркуляция вод. Разгрузка термальных вод на поверхность обычно приурочена к определенным участкам крупных разломов, по которым глубинные воды поступают в виде изолированных струй [Гидротермальные..., 1976]. В приповерхностных зонах наблюдается растекание коренных струй, смешение их с грунтовыми водами, изменяется характер взаимодействия вод с породами и соответственно химический состав вод. Воды коренных струй имеют обычно сульфатно-хлоридно-натриевый состав и довольно высокую минерализацию, доходящую до нескольких грамм на литр. Поступление этих вод с больших глубин порядка нескольких километров не снимает вопроса об их поверхностном происхождении, а имеющиеся данные по изотопному составу кислорода и водорода воды прямо указывают на возможность глубинной циркуляции атмосферных вод в районах активного вулканизма. Однако происхождение солевого состава этих вод остается загадочным. Проще всего считать такие важные компоненты раствора, как хлор, сульфат и другие продуктом дегазации глубинных расплавов. Принятие такого предположения часто считается равносильным его доказательству. Однако, как уже подчеркивалось выше, прямые доказательства ювенильности вещества вообще невозможны, по крайней мере на современном уровне знаний и технических средств.

Другим источником солевого комплекса вулканических вод могут служить породы земной коры, и коровое происхождение некоторых компонентов принципиально может быть установлено. Только в случае явного противоречия гипотезы корового происхождения вещества вулканических извержений наблюдаемым фактам приходится обращаться к гипотезе его ювенильного происхождения. Нужно сказать, что мысль о коровом происхождении ряда компонентов в некоторых системах термальных вод Камчатки неоднократно высказывалась исследователями, специально изучавшими эти воды [Геологическое..., 1961; Иванов, 1961].

В своих публикациях [Виноградов, 1964, 1966, 1970] автор пытался показать, что данные по изотопному составу серы в вулканических гидротермах хорошо согласуются с концепцией ее корового происхождения. Особенно четко в составе некоторых гидротерм выявляется участие серы морского происхождения.

Термальные воды Горячего Пляжа, о-в Кунашир. Термальные воды Горячего Пляжа выходят у подножья вулкана Менделеева на восточном, тихоокеанском побережье острова. Месторождение термальных вод было подробно описано С.И. Набоко с соавторами [1969]. На протяжении нескольких сотен метров вдоль береговой линии наблюдаются выходы минерализованных термальных вод

хлоридно-натриевого состава и паровые струи. Воды разгружаются под современными песчаными наносами Горячего Пляжа [Мархинин, 1959] и непосредственно по трещинам небольшой дацитовой экструзии, слагающей мыс Горячий. Частично разгрузка происходит также в пределах приливно-отливной зоны и непосредственно через морское дно. Породы в зоне разгрузки термальных вод вскрыты несколькими скважинами глубиной до 760 м. Под элювиально-делювиальным 10-метровым чехлом лежит толща вулканогенных и вулканогенно-осадочных пород неогенового возраста, среди которых преобладают породы туфового состава. Значительная часть пород разреза отлагалась в морских или солонатоводных условиях. Прибрежное положение источников и наличие в разрезе морских осадков повлияли на формирование ионно-солевого состава термальных вод. Несмотря на активное взаимодействие вод с породами, в химическом составе термальных вод Горячего Пляжа четко проявлены признаки их морского происхождения. Это видно из графика рис. 25, построенного по данным работ С.И. Набоко с соавторами [1969] и В.М. Дуничева и И.И. Ризнич [1963]. Наиболее глубокие скважины, вскрывшие нижний водоносный горизонт месторождения, вывели термальные воды с минерализацией от 9 до 26 г/л. Анионный состав их, как и в типичной морской воде, на 95-97% представлен хлором. В катионном составе преобладает натрий. Относительное содержание его колеблется от 84% мг-экв, что почти в точности соответствует содержанию натрия в морской воде, до 65% мг-экв. Снижение относительного содержания натрия и соответственно возрастание роли магния и кальция в составе термальных вод легко объясняется интенсивным взаимодействием вод с породами. Глиняные океана на состав термальных вод, безусловно, сказывалось и на естественных выходах термальных вод до начала их эксплуатации буровыми скважинами. Это четко отражается и в изотопном составе серы термальных вод. Опробование их было проведено в 1962 г. и повторено в 1964 г., когда буровые работы на месторождении еще не проводились. Была опробована вода источника, выходящего среди песчаных наносов Горячего Пляжа в тальвеге небольшого ручейка. Вода источника, видимо, в значительной степени разбавляется водами грунтового стока. Температура ее на выходе составляла 60°C. Изотопный состав сульфатной серы в воде источника оказался равным +17, изотопный состав серы океанической воды вблизи побережья - +19,4. Таким образом, изотопный состав сульфатной серы источника и океанического сульфата очень близки.

Другой опробованный источник выходил из трещины дацитовой экструзии на мысе Горячий. В месте выхода воды образовалось котлообразное углубление диаметром около 40 см и глубиной около 30 см. Горячая вода в котел медленно поступает из трещины в его дне. Температура воды в месте выхода составляла 83°C. Во время прилива котел заливался морской водой. Изотопный состав серы в воде, поступающей в котел из трещины в момент максимального отлива, составил +23,6. Столь тяжелый состав серы легко объясняется морским происхождением сульфата термальной воды и последующим утяжелением его в результате высокотемпературного восстановления.

Данные по изотопному составу серы в термах Горячего Пляжа не оставляют сомнений в морском происхождении сульфат-иона термальных вод:

H_2S - газопаровый выход	-0,3
Источник № 1 (1962 г.)	+17,0
Источник Котел (1962 г.)	+28,6
Скв. 5, I водоносный горизонт*	+17,9
Скв. 5, II водоносный горизонт*	+19,1
Скв. 7, ангидрит, глубина 427 м*	+18,3
Морская вода у побережья	+19,4

*Образцы представлены В.М. Дуничевым (1971 г.)

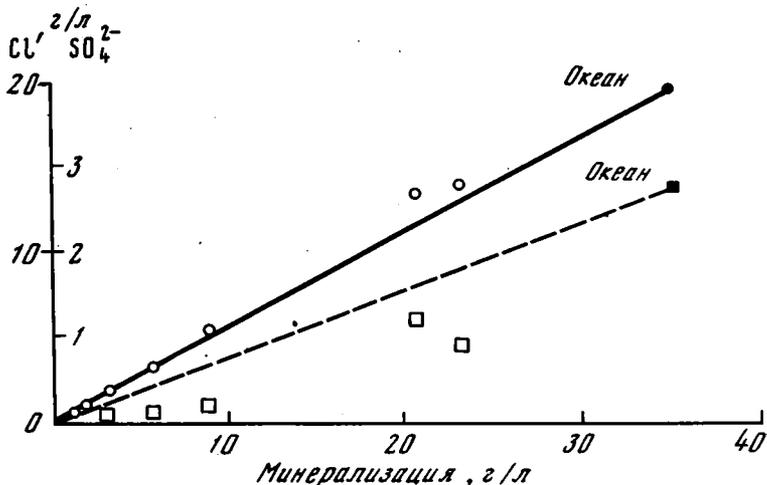


Рис. 25. Графики смешения для термальных вод Горячего Пляжа, по данным Дуничева, Ризнич [1968], Набоко и соавторов [1969]

Сплошная линия — график смешения по хлору морской воды с ультрапресной, светлые кружки — реальные проявления термальных вод; пунктирная линия и светлые квадратики — соответственно то же для сульфат-иона

Весьма характерно, что отношение сульфата к хлору в термах всегда ниже, чем в морской воде. Это означает, что сульфат частично удаляется из раствора. Вероятными причинами понижения его концентрации кажется восстановление сульфатов и осаждение ангидрита. Действительно, паровые струи, обильно выделяющиеся в пределах Горячего Пляжа, содержат высокие концентрации сульфидной серы. Ее изотопный состав по нескольким замерам близок к нулевому. Таким образом, в этом случае разница в составе сульфатной и сульфидной серы около 20% может быть объяснена изотопным фракционированием вследствие кинетического изотопного эффекта при восстановлении сульфата.

Термальное поле мыса Рейкьянес и о-ва Хеймаэй, Исландия. На мысе Рейкьянес располагается самое активное термальное поле Исландии. Термальные воды отличаются повышенной минерализацией, близкой по составу к морской воде. Минеральный источник Рейкьянес имеет температуру воды 99°C с минерализацией, в 1,5 раза превышающей соленость морской воды. Впервые Барт [Barth, 1950] объяснил солевой состав термальных вод площади вовлечением океанической воды в термальную систему. Теперь в связи с промышленной важностью термопроявления для Исландии этот вопрос изучен подробно. Разрез пород, вскрытый до глубины 1700 м, представлен переслаиванием базальтовых потоков, вулканокластическим и пепловыми материалами. Общая проницаемость пород вплоть до предельных изученных глубин остается высокой. На определенной глубине предполагается существование нагретого магматического (интрузивного) тела; изотерма в 350°C проходит на глубине около 2600 м. Существование активного теплового очага создает конвективные движения подземных вод и вызывает захват холодных океанических вод, их нагрев и подъем к поверхности. При взаимодействии нагретых морских вод с породами происходит метаморфизация пород и солевого состава вод. В последних возрастает количество калия и кальция и резко уменьшается количество сульфата. Сульфат расходуется на образование ангидрита, который обычен в гидротермально измененных породах. Частично, по-видимому, сульфат восстанавливается до сероводорода и, хотя авторы указывают, что общая концентрация сероводорода в водах относительно невелика, пирит широко распространен в измененных породах. Увеличение общей солености вод объясняется испарительной концентрацией солей.

Изотопный состав сульфатной серы в источнике Рейкьянес равен +15,1. Некоторое облегчение состава сульфатной серы по сравнению с морским сульфатом, видимо, объясняется примесью сульфата окисления. Сера сероводорода в гидротермах мыса Рейкьянес имеет изотопный состав от +0,1 до +4,7‰. Как и в других случаях, такой состав сульфидной серы может быть легко объяснен кинетическим изотопным эффектом восстановления океанического сульфата.

Столь же очевиден подсос морской воды и в скважине на о-ве Хеймаэй. Это самый крупный остров в архипелаге Вестманнэйяр, расположенном в 10 км от южного побережья Исландии. Скважина была заложена в надежде получить пресную воду из глубоких горизонтов базальтов, поступающую с основного острова. Эти надежды не оправдались. Скважина прошла 180 м по туфогенным образованиям, затем пересекла толщу осадочных и вулканогенно-осадочных пород, на глубине 820 м вошла в базальты и остановлена в них на глубине 1565 м [Tomasson, 1967]. Скважина вскрыла воду с температурой около 60°C, с морским составом солей, но с вдвое меньшей минерализацией. Интересно, что концентрация дейтерия в воде ($\delta D = -60$) была намного ниже, чем в морской воде ($\delta D = 0$), что, безусловно, указывает на разбавление морской воды пресными "легкими" водами с главного острова.

В 1973 г. примерно в 2 км от скважины образовался вулкан Эльдфетль. Во время извержения уровень воды поднялся, и скважина перешла в режим фонтанирования. Именно в это время она была опробована В.И. Коновым и Б.Г. Поляком. Вода по-прежнему имела минерализацию около 18 г/л при содержании хлора около 10 г/л. Изотопный состав сульфатной серы (+19,7) в точности соответствовал составу серы морской воды [Виноградов и др., 1974; Поляк и др., 1977]. Очевидно, что разбавление морской воды ультрапресными водами не привело к смещению изотопного состава серы.

Ярким показателем участия морских вод в питании гидротермальных систем является хлор-ион. Все береговые термы Исландии содержат повышенные количества хлора. Предполагается, что во всех этих случаях хлор в гидротермальные системы поступает вместе с морской водой [Tomasson, 1967].

Паужетское месторождение термальных вод на Камчатке. Выше были рассмотрены примеры термальных систем, в питании которых, безусловно, обнаруживается участие морских вод или морского солевого комплекса пород. Многочисленные примеры подобных систем известны также в Японии [Садаи, Мацубая, 1977]. Участие морской воды в питании прибрежных терм определенно доказывается данными по изотопному составу кислорода и водорода. Во всех этих случаях изотопный состав сульфатной серы в термальных водах равен составу серы океанического сульфата или несколько облегчен по отношению к нему. Облегчение объясняется частичным разбавлением морского сульфата более легким сульфатом окисления или материкового питания.

Естественно ожидать, что при удалении от береговой линии возможность подпитывания гидротермальных систем морскими водами уменьшается. Сульфат с характерным "морским" изотопным составом серы может извлекаться из вмещающих пород. Однако запасы его в породах ограничены. Поэтому заметная роль в сульфатном питании таких терм может принадлежать сульфату, возникающему при окислении сероводорода или рассеянных в породах сульфидов. Это приводит к облегчению изотопного состава сульфатной серы термальных вод. О примерах такого облегчения уже говорилось выше, но в гидротермальных системах, удаленных от береговой линии, такое облегчение проявляется в большей степени.

Паужетская гидротермальная система [Паужетские..., 1965; Белоусов и др., 1976] располагается на юго-западном окончании Камчатского полуострова у подножья Камбального хребта. Вулканические и вулканогенно-осадочные породы залегают здесь в виде пологой моноклинали с углами падения 10-20°, создавая гидрогеологическую структуру артезианского склона. Водораздельные участки хребта являются областью питания и создания напора артезианских вод. Циркуляция вод осуществляется по порам и трещинам, в основном в

толще древнечетвертичных псефитовых туфов. Разгрузка подземных вод происходит по глубоко врезанной долине р. Паужетки. Предполагается, что нагрев вод происходит в результате внедрения в гидрогеологическую структуру глубинного высокоэнергетического флюида. Общая слабая водопроницаемость отложений ограничивает величину подземного стока, что является одним из важнейших условий формирования высокотемпературных гидротерм" [Белоусов и др., 1977, с. 37]. Температура подземных вод достигает 200°C, на поверхностных выходах она близка к точке кипения.

По химическому составу воды щелочные (pH = 8,3), хлоридно-натриевые с общей минерализацией около 3 г/л. Содержание сульфат-иона лежит в пределах 80–100 мг/л. В водах определены заметные количества иона аммония, борной кислоты, в газовой фазе содержится метан и сероводород. На выходах парогазовых струй породы превращаются в пластичные глины, насыщенные мелкими кубиками пирита.

Изотопный состав сульфатной серы в паужетских термах (табл. 25) довольно однороден и хорошо выдерживается во времени. Значения δS в среднем около +11 воспроизводились в пределах ошибки измерения при опробовании вод с трехгодичным интервалом (август 1964 и 1967 гг.).

Сульфидная сера в газовой фазе термальных вод имеет изотопный состав около -10%. Интересно, что именно такой изотопный состав обнаруживается в пиритах среди гидротермально измененных пород на естественных выходах парогазовых струй и термальных источников. Такой же состав серы имеют и пириты пропилитизированных пород района. Это означает, что сульфидизация пород обязана воздействию ныне существующих (или совершенно аналогичных) гидротермальных растворов.

Общая концентрация сульфидной серы в паужетских термах невелика. В пересчете на пластовые условия она составляет примерно от 0,3 до 6 мг/л сероводорода, а концентрация сульфатной серы в пересчете на пластовые условия составляет от 60 до 125 мг/л сульфат-иона или примерно от 20 до 40 мг/л серы. Средние значения δS сульфидной и сульфатной серы в термах равны -9,8 и +11,2. Средние концентрации сероводорода и сульфат-иона, рассчитанные по данным табл. 12 и 15 монографии "Паужетские горячие воды Камчатки" [1965] составляют 1,7 и 76 мг/л соответственно. Это отвечает среднему значению δS суммарной серы в растворе +9,9‰.

Мантийная сера не может иметь такой изотопный состав. Значит, и в этом случае в термальную систему вовлекается сера осадочного цикла. Очевидно, что по крайней мере часть ее представлена сульфатами, вероятно, морского происхождения, которые заключены среди осадочных, вулканогенно-осадочных и вулканических пород района. Сульфат может содержаться в поровых водах пород. Кроме того, как это было видно на примере термальных систем Горячего Пляжа и мыса Рейкьянес, вулканогенные породы в контакте с морскими водами обогащаются ангидритом. При смене обстановки, например при снижении минерализации вод, циркулирующих в породах, этот ангидрит будет растворяться, и сами вулканические породы окажутся источниками "морского" сульфата.

Наконец, нельзя полностью исключать и предположение о частичном подпитывании системы непосредственно морской водой. По самым скромным оценкам, глубина циркуляции подземных вод в районе Паужетки достигает 3–5 км, а территория месторождения располагается всего в 30 км от Охотского побережья.

Интересно, что возрастание концентрации сероводорода в Паужетских термах сопровождается падением концентрации сульфат-иона (рис. 26). Эта зависимость непрямая, что может быть связано отчасти с ошибками пересчета концентраций, измеренных по газовой и жидкой фазам на выходе, на пластовые условия. Но все же видна она довольно четко и свидетельствует о количественной связи между разными формами серы. Очевидно, что предположение об окислении сероводорода в пластовых условиях отпадает, и остается думать, что сероводород в системе возникает вследствие редукции сульфатной серы. Различие в изотопном составе обеих форм серы легко объясняется кинетическим эффектом реакции восстановления.

Таблица 25

Изотопный состав серы в Паужетских термах

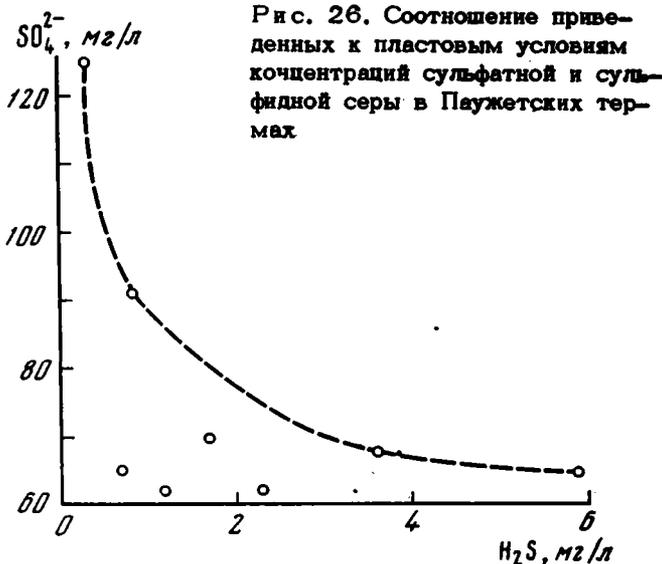
SO_4^{2-}	δS	S^{2-}	δS
Скв. 11	+10,8	Восточно-Паужетские исто-	-9,0
Скв. Р-1 (вода)	+11,5	точники (пирит в изме-	
Скв. Р-1 (соляные выщ-	+11,9	ненных породах)	
веты на устье)		Источник Кипящий Котел	-11,0
Скв. 16 (вода)		(пирит)	
Скв. 16 (соляные выщ-	+11,1	Скв. К-3 (пирит в пропи-	-10,2
веты на устье)		литизированных породах),	
Скв. 14 (соляные выщ-	+10,6	глубина 367 м	
веты на устье)		Скв. К-13, то же, глу-	-8,0
Восточно-Паужетские	+13,7	бина 30 м	
источники		Скв. К-13, то же, глу-	-11,0
Источник Горячий	+11,1	бина 160 м	
Скв. Р-1 (из парогазовой	-9,2		
смеси)			

Другие термопроявления Камчатки и Исландии. Сравнительно подробно изучен изотопный состав серы Паратунской и Узон-Гейзерной систем Камчатки. Паратунские термы [Трухин, 1971; Сержников, Зимин, 1976; Манухин, Ворожейкина, 1976] располагаются примерно в 40 км к юго-западу от г. Петропавловска-Камчатского в долине р. Паратунки. Узкое грабенообразное понижение долины выполнено толщей разнообразных туфов, пеплов и лав, преимущественно андезитового состава, общей мощностью в несколько километров. Толща прорвана раннемиоценовыми интрузиями и дайками диоритового состава. В гидрогеологическом отношении система представляет собой межгорный артезианский бассейн с трещинно-жильным типом циркуляции вод. Площадь питания водонапорной системы относительно невелика, но общие запасы термальных вод громадны в связи с тем, что "она является системой глубокого заложения" [Манухин, Ворожейкина, 1976, с. 172].

В настоящее время Паратунская система интенсивно промывается инфильтрационными водами, и температура вод сравнительно небольшая: на глубинах около 1,5 км вскрыты воды с температурой 100–105°C. По составу воды сульфатно- и хлоридно-сульфатно-натриевые с минерализацией около 2 г/л. Они не содержат сероводорода. Таким образом, по химическому составу и температуре паратунские воды относятся к обычным, широко распространенным и вне пределов активного вулканизма, так называемым азотным акротермам. Принято считать, что формирование их целиком определяется взаимодействием поверхностных вод глубокой циркуляции с породами. Вместе с тем породы Паратунского грабена в пределах термальной системы почти повсеместно гидротермально изменены – пропилитизированы. В данном случае гидротермальную переработку пород следует связывать, по-видимому, с более ранними и более активными стадиями жизни Паратунской гидротермальной системы.

Изотопный состав сульфатной серы термальных вод (табл. 26) лежит в пределах от +7 до +12 и, вероятно, представляет собой результат смешения сульфата – продукта окисления сульфидов – и сульфато-морского солевого комплекса.

Очевидно, такой же вывод может быть сделан и в отношении сульфатного питания Гейзерных источников (см. табл. 26). Гейзеры вместе с термами кальдеры Узон представляют собой единую и очень мощную гидротермальную систему [Пилипенко, 1976]. В целом она представляет собой крупную кольцевую вулканно-тектоническую депрессию, заполненную вулканогенными и вулканогенно-осадочными морскими и озерными отложениями. Гейзерные источники рас-



полагаются на юго-восточном краю структуры у подножия вулкана Кихпинч, а узонские термоявления - на северо-западном краю кольцевой структуры, в кальдере вулкана Узон.

Узонские гидротермы имеют ряд характерных особенностей, отличающих их от всех термальных систем, рассмотренных выше. Связаны эти особенности прежде всего с расположением системы в пониженной депрессионной воронке, заполненной мощной толщей рыхлых отложений. Обилие атмосферных осадков в районе (около 3000 мм/год), положение системы в большом кольцевом провале, хорошая водопроницаемость заполняющих воронку отложений создают "исключительно благоприятные условия глубокого инфильтрационного питания подземных вод" [Пилипенко, 1976, с. 241]. В результате кальдера сильно заболочена. В ее пределах располагается целая система озер, питающих р. Шумную - единственную дрена, которая прорезает кальдеру в ее южной части. Интересно, что с поверхностным стоком разгружается лишь половина дренируемых кальдерой атмосферных вод. Другая половина имеет подземный сток.

Исключительная обводненность системы привела к тому, что здесь отсутствуют концентрированные высоконапорные выходы термальных вод. Все многочисленные термоявления приурочены к заболоченным участкам, ко дну и берегам озер, провальным воронкам. Это обеспечивает хороший контакт газовой-водных глубинных флюидов с кислородными поверхностными водами и атмосферным кислородом и их интенсивное окисление. В результате почти все выходы термальных вод в той или иной степени насыщены серной кислотой - продуктом окисления сероводорода. Следует отметить, что концентрация сероводорода в узонских термах исключительно велика, и частичное окисление его создает низкие pH водных растворов на выходе.

Активное окисление приводит к тому, что почти весь сульфат в узонских термах оказывается продуктом окисления сероводорода, и это отражается в изотопном составе серы (см. табл. 26). В большинстве случаев изотопный состав сульфатной серы такой же, как в сероводороде. Тем удивительнее, что даже здесь обнаруживается сульфатная сера с высокими значениями δS . Наиболее тяжелая сера обнаружена в источниках Красном и Блюдце, расположенных в периферийной части системы. По мнению Г.Ф. Пилипенко [1976], их химический состав ближе всего соответствует неизменным "глубинным" водам. В источнике Блюдце разгружается щелочная хлоридно-натриевая вода невысокой минерализации, почти не газифицирующая, а в источнике Красном - углекислая. Оба источника не содержат даже следов сероводорода, и поэтому примесь сульфата поверхностного происхождения в составе этих вод наименее

Таблица 26

Изотопный состав серы некоторых гидротермальных систем Камчатки

Паратунские термы		Долина Гейзеров		Кальдера Узон	
№ скв.	δS	Источник	δS	Форма серы	δS
6	10,9	Хлоридный	11,5	SO_4^{2-} в источниках и в озерах	-0,5; 3,6; 3,7; 5,5; 6,1; 11,5; 15,5; 22,4
9	10,7	Великан	11,3	H_2S парогазовых струй	-1,6; 0,0; 1,8; 3,0
44	6,8	Сахарный	12,6		
49	11,2	Тройной	14,4	Сульфиды в измененных породах (11 определений)	-6,1 ÷ +1,3
57	12,1	H_2S в паровом выходе	-5,7		
88	9,6	Пирит	-6,0		

вероятна. Можно считать, следовательно, что изотопный состав сульфатной серы около +20 отвечает нижнему пределу состава серы глубинного сульфата. Наиболее логичным объяснением представляется, что такой состав серы в хлоридно-натриевых водах обусловлен захватом сульфата морского происхождения, захороненного в вулканогенно-осадочных породах района. Кроме общих рассуждений о принципиальной возможности такого захоронения, можно привести пример непосредственного существования седиментационных вод в окрестностях Узона. Примерно в 50 км к северо-северо-востоку от Узона располагается Богачевское нефтяное месторождение, при разведке которого в кайнозойских вулканогенно-осадочных отложениях на глубинах до 2000 м были вскрыты пластовые напорные хлор-кальциевые воды с минерализацией до 15 г/л [Геологическое..., 1961].

На рассмотренных примерах было показано, что при удалении термальных систем от береговой линии "подсос" в систему морских вод уменьшается или прекращается вовсе. Следовательно, доля морского сульфата в составе термальных вод падает, и значения δS сульфатной серы снижаются. Особенно наглядно эта зависимость обнаруживается для термальных вод Исландии [Виноградов и др., 1974]. Вблизи побережья изотопный состав серы в азотных термах составляет +10 - +8, а при удалении от побережья он снижается до +5 - +3. В кислых сероводородных термах изотопный состав и сульфидной, и сульфатной серы близок к нулевому, что, видимо, связано с образованием сульфата за счет окисления сероводорода.

Таким образом, в самых разных гидротермальных системах мира, расположенных в областях активного вулканизма, закономерности в распределении изотопов серы оказываются очень сходными. Как правило, разница в изотопном составе сульфидной и сульфатной серы близка к 20‰. В сходных по химическому составу и условиям проявления термальных водах изотопный состав серы не зависит ни от разности температур, ни от относительных содержаний сульфатной и сульфидной серы в них. Это доказывает, что распределение изотопов серы между ее окисленными и восстановленными формами в вулканических гидротермах определяется не термодинамическим изотопным эффектом. При относительно низких температурах существования терм изотопный обмен серой между сульфидной и сульфатной ее формами не происходит.

Имеющиеся изотопные данные часто противоречат представлениям о глубинном, мантийном источнике серы термальных вод. В то же время они доказывают правоту исследователей, отстаивающих представления о связи химическо-

го состава термальных вод и вмещающих пород районов активного вулканизма. Действительно, "невозможно допустить, что при замедленной и длительной циркуляции высокотермальных вод на больших глубинах в слабопромытых вулканических или тем более вулканогенно-осадочных породах не происходило бы никакого выщелачивания последних" [В.В. Иванов, 1964, с. 249]. Появление сероводорода в термах естественно связывать с процессами сульфат-редукции [Обвинников, 1961; Иванов, 1961; Германов, 1961]. Тогда разница в изотопном составе сульфидной и сульфатной серы находит простое и логичное объяснение: она - следствие кинетического изотопного эффекта при восстановлении сульфатов.

КИСЛЫЕ ВУЛКАНИЧЕСКИЕ И ФУМАРОЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Другой разновидностью термальных вод являются их проявления в пределах построек действующих вулканов или в непосредственной близости от них. Количество водопоявлений на каждом конкретном участке зависит от условий грунтового стока. Как правило, свежие постройки вулканов, сложенные рыхлым легко проницаемым материалом, практически лишены грунтовых вод, и гидротермальные проявления на них отсутствуют. Это относится, например, к вулкану Авача, Швелуч, группе Ключевских вулканов. Наоборот, в пределах старых или на сильно разрушенных участках молодых вулканов в изобилии скапливаются дождевые и талые воды, дающие начало многочисленным термальным источникам. Особенно благоприятны условия для накопления грунтовых вод в кальдерах, где часто возникают так называемые кальдерные озера, заполненные горячей или теплой водой. Нагрев вод в пределах вулканических построек осуществляется выделяющимися вулканическими газами. Они же в основном определяют и химический состав термальных вод; как правило, эти воды отличаются ультракислым составом из-за растворения таких обычных компонентов вулканических газов, как хлористый водород, сернистый газ и серный ангидрид. Часть сульфата образуется также вследствие приповерхностного окисления сероводорода и серы. Разрушая вмещающие породы, кислые термальные воды часто обогащаются железом, алюминием, марганцем. Ультракислый состав вулканических вод, их активное разрушающее воздействие на породы - одна из наиболее ярких черт проявления активного вулканизма.

Вулканические газы, пробиваясь через толщу грунтовых вод, теряют наиболее легко растворимые компоненты и на поверхность выходят в виде сольфатар-паровых струй, обогащенных углекислотой, сероводородом и часто элементарной серой. Интересно, что выходы типа сольфатар часто располагаются в краевых частях гидротермальных систем. Так, например, мощные паровые струи выходят в краевой зоне Паужетской системы на склонах Кошелевского и Камбального хребтов. В верховьях долины р. Шумной на склонах вулкана Кихпинич термальные воды Долины Гейзеров сменяются типичными сольфатарами, выносящими большое количество сероводорода и отлагающими на устье самородную серу. Точно так же бассейн развития хлоридно-натриевых щелочных терм Горячего Пляжа обрамляется выходами кислых источников по склонам вулкана Менделеева, а в кальдере вулкана наблюдаются уже типичные сольфатарные поля. Примеры эти столь наглядны, что невольно возникает мысль о генетическом родстве различных по своему химизму термальных вод. Мысль эта детально обоснована в работе С.С. Сидорова [1965], который показал родство ультракислых сульфатно-хлоридных терм вулкана Менделеева с парогидротермами Горячего Пляжа. Это мнение разделяется и другими исследователями Горячего Пляжа [Набоко и др., 1969]. Аналогичные результаты были получены при изучении термальных вод кальдеры Узон [Пилипенко, 1976]. Сходная картина наблюдается и на термальных полях Новой Зеландии, где "существует два типа горячих источников. Одни из них питаются за счет разгрузки глубинных горячих хлоридных вод, и присутствующий в них сульфат также целиком или частично имеет глубинное происхождение. Другой тип горячих источников представляет собой близповерхностные воды, нагретые паром, и сульфат в них

появляется благодаря поверхностному окислению сероводорода" [Wilson, 1966, с. 679].

Таким образом, все многообразие химических типов вулканогенных вод легко объясняется испарением, дегазацией и повторной конденсацией глубинных вод, которые смешиваются у поверхности с водами грунтового стока и подвергаются окисляющему воздействию атмосферного кислорода. Естественно ожидать в этом случае, что изотопный состав сероводородной серы в паровых струях будет сходен с составом сульфидной серы питающих их глубинных вод. Данные табл. 27 по термам Камчатки вполне согласуются с таким выводом. Самородная и сульфидная сера Камбальных источников в точности соответствует составу сульфидной серы паужетских терм. Сольфатарные выходы на склоне вулкана Кихлины выносят серу с таким же изотопным составом, как и термальные воды Долины Гейзеров. На сольфатарных полях вулкана Менделеева изотопный состав сульфидной и самородной серы аналогичен составу сульфидной серы в термальных водах Горячего Пляжа. Такая же картина наблюдается и на термальных площадях Новой Зеландии (табл. 28).

Что касается сульфатной серы, то происхождение ее во вторично нагретых водах может быть двояким. Большая часть сульфата, видимо, образуется вследствие окисления сульфидной серы, и тогда ее изотопный состав остается неизменным. Другая часть сульфата могла возникнуть либо в результате частичного поступления глубинного сульфата, либо при подсосе питающих поверхностные термы глубинных хлоридных вод, либо при поступлении глубинного SO_2 и последующего окисления его. Подмешивание глубинной окисленной серы приводит к утяжелению изотопного состава сульфатов в вулканических термах поверхностного происхождения. Очень четко это явление видно на примере кислых сульфатных терм вулкана Менделеева.

В нижней части склона вулкана Менделеева над термальной площадкой Горячего Пляжа разгружаются ультракислые хлоридно-сульфатные воды. Во многих источниках отлагается ярозит. Можно было бы думать, что образование кислых сульфатных терм связано с поверхностным окислением сероводорода и воздействием кислых сульфатных вод на породы. Однако изотопный состав серы сульфатных вод оказался значительно более тяжелым (табл. 29), чем состав сульфидной серы, и в некоторых случаях близким к составу сульфатной серы хлоридно-натриевых вод. Это значит, что в составе сульфатной серы ярозитов и, следовательно, термальных вод, с действием которых связано образование ярозитов, основная роль принадлежит не сульфату окисления, а глубинному сульфату, аналогичному сульфату хлоридных терм. Выше было показано, что есть много оснований считать, что формирование хлоридных терм связано с воздействием реликтовых или современных океанических вод. Судя по изотопному составу серы, сульфаты в кислых водах вулкана Менделеева также, по-видимому, частично имеют океаническое происхождение.

Соответствует ли такой вывод реальной обстановке? Чтобы ответить на этот вопрос, обратимся к представлениям о гидродинамической роли вулканического аппарата [Овчинников, 1961]. Действующий вулкан выносит на земную поверхность с фумарольными и сольфатарными газами огромные количества водяных паров, образование которых связано с тепловым воздействием вулканического очага на водонасыщенные породы земной коры. Компенсация этой убыли должна осуществляться за счет постоянного подтока к вулканическому очагу новых порций воды из окружающих пород. Таким образом, вулкан работает как локальный очаг разгрузки, вовлекая в движение как воды грунтового стока, так и в большей степени глубинные подземные воды. Движение подземных вод в зоне воздействия локального очага тепла было рассмотрено В.И. Кононовым [1965] на конкретных примерах на станциях подземной газификации угля.

Естественно, что в зоне активного теплового воздействия магматической камеры происходит метаморфизация солевого состава подземных вод, и в частности, разложение хлоридов с образованием хлористого водорода и сульфатов с образованием сернистого газа и серного ангидрида. При высокотем-

Таблица 27

Изотопный состав серы хлоридно-натриевых и кислых сульфатных терм

Район	S ²⁻ -хлоридных вод	Паровые струи и кислые сульфатные термы	
		HS ⁻	S ⁰
Паужетка - Камбальные источники	-10	-8	-7
Долина Гейзеров - склон вулкана Кихпингч	-5	-1	+6
Горячий Пляж - вулкан Менделеева	-0,3	-1	-3

Таблица 28

Изотопный состав серы двух типов термальных вод Новой Зеландии, по Уилсону [Wilson, 1966]

Район	Вторичные воды, нагретые глубинным паром		Поверхностные выходы глубинных хлоридных вод	
	HS ⁻	SO ₄ ²⁻	HS ⁻	SO ₄ ²⁻
Катетахи-Ротокау		+3	+2	+15
Тикетере-Вайотаку	+4	+4	+5	+12
Нгава	-8	+1	-1	+20

Таблица 29

Изотопный состав сульфатной серы некоторых термальных источников о-ва Кунашир

Менделеевские источники	δS		Алехинские источники	pH	δS
	вода	ярозит			
Главный	+10,4	-	1	7,0	+14,3
Дикая Ванна	+10,4	-	2	3,0	+10,9
Провальный	+11,8	-	3	3,5	+17,0
Нижнеменделеевские	+10,8	+11,6	4	5,0	+13,7
			5	2,7	+8,6
Ярозиты					
Нижнедокторские	-	+18,0			
Верхнедокторские	-	+14,1			

Примечание. Пробы вод и осадков представлены А.В. Зотовым (1971 г.)

пературном разложении сульфатов нельзя ожидать существенных изменений в изотопном составе серы. Поэтому, если состав серы сернистого газа и сернистого ангидрида не будет нарушен последующими процессами, он окажется близким к составу серы исходного сульфата подземных вод. В тех случаях, когда химический состав вовлекаемых в вулканический процесс подземных вод формируется под влиянием морского солевого комплекса, в изотопном составе серы вулканических газов должны обнаруживаться признаки этого влияния. Несмотря на всю кажущуюся парадоксальность подобных рассуждений, закономерности в распределении изотопов серы вулканических газов часто хорошо согласуются с ними. В первую очередь речь идет об изотопном составе окисленных форм вулканической серы (SO_2 и SO_3). Как видно из данных табл. 30, многие пробы газов обнаруживают обогащение тяжелым изотопом серы до 20% и более. Следует учитывать, что в приповерхностных условиях глубинный газ будет разбавляться продуктами поверхностного окисления сероводорода и самородной серы, что приводит к облегчению изотопного состава серы. Поэтому при оценке изотопного состава глубинных вулканических газов следует ориентироваться, видимо, на наиболее высокие из обнаруженных значения δS .

В фумарольных выделениях вулкана Шевелуч изотопный состав серы в сернистом газе колебался в пределах от +17 до +29.

На вулкане Безымянном были опробованы две фумаролы, расположенные в кратере вулкана у подножия растущего андезитового купола. Фумаролы представляли собой исключительно мощные газовые струи, с ревом вырывающиеся на поверхность. В 1962 г. удалось подойти к фумароле, названной условно Западной. Она располагалась у западного склона андезитового купола. В 1964 г. была опробована фумарола Восточная, у противоположного склона купола. К сожалению, опробование Западной фумаролы при повторном посещении вулкана оказалось невозможным.

Можно предположить, что ранее, видимо, незадолго до момента опробования, изотопный состав серы фумарольных газов отличался большим утяжелением. Это предположение согласуется с характером вулканической деятельности. Активность вулкана в 1964 г. значительно возросла по сравнению с 1962 г.: на нем произошел довольно сильный взрыв с выбросом агломератового потока. С растущего андезитового купола часто срывались раскаленные лавины. Усиление активности вулкана привело, видимо, к усиленной циркуляции в теле вулканической постройки атмосферного воздуха, интенсифицировались окислительные процессы, возросла степень разбавления глубинных газов продуктами их поверхностного окисления. Именно это и могло привести к общему облегчению изотопного состава окисленных форм серы.

Конденсат фумарольных газов Авачинского вулкана был представлен Н.А.Озеровой. Газы отобраны из фумаролы, расположенной вблизи вершинной части кратера, они также характеризуются сильным обогащением тяжелым изотопом серы.

Фумарольные газы вулкана Мутновского не содержали окисленных форм серы, за исключением газов Активной воронки, которые будут рассмотрены ниже. Отсутствие в составе газов сернистого газа и сернистого ангидрида объясняется, видимо, фильтрующей ролью грунтовых вод. Время посещения вулкана совпало с интенсивным таянием снежников, и отложения кратерных воронок Мутновского вулкана были насыщены грунтовыми водами. На дне кратерной воронки наблюдалось большое количество кипящих котлов; в кратере берет начало р. Вулканная. Все это — верные признаки значительных запасов грунтовых вод. Поэтому некоторое представление об изотопном составе окисленных форм серы в газах Мутновского вулкана можно было получить, лишь опробовав сульфатную серу поверхностных водопроявлений. Конечно, образование сульфатов в воде водяных котлов только частично связано с растворением сернистого ангидрида глубинного происхождения. Видимо, большую его часть составляет поверхностный сульфат окисления. Вся площадь кратерной воронки в сухую погоду покрывается голубыми и белыми кристаллами сульфатов железа. Во время дождя все эти сульфаты смываются поверхностными водами, чтобы через

Таблица 30

Изотопный состав окисленных форм серы fumarольных газов

Место опробования	Форма серы	δS	Место опробования	Форма серы	δS
Вулкан Шелуч			Белого Ключа	SO_3	20,5
Западная воронка, $T = 100^\circ C$	SO_2	17,2	Кипящее	$SO_2 + SO_3$	14,7
Центральная впадина, $T = 250^\circ C$	SO_3	12,1	Блюдце		
Фумарола № 3	SO_2	16,7	На берегу	SO_3	11,7
Фумарола № 14	SO_3	11,0	оз. Горячего	SO_4^{2-}	13,9
Вулкан Безымянный	SO_2	29,4	Оз. Горячее (1962 г.)	SO_4^{2-}	11,1
Фумаролы:	SO_3	12,1	То же (1964 г.)	SO_4	10,5
Западная, $T = 350^\circ C$	$SO_2 + SO_3$	11,8	Вулкан Головнина		
Восточная, $T = 290^\circ C$	SO_2	19,7	Фумарольное поле оз. Кипящего	$SO_2 + SO_3$	19,6
Вулкан Авача	SO_3	18,0	Оз. Кипящее (1962 г.)	SO_4^{2-}	15,9
Вулкан Мутновский. II фумарольное поле, Кипящий Котел, $T = 96^\circ C$	SO_2	12,0	То же (1964 г.)	SO_4^{2-}	10,5
Вулкан Эбеко	SO_3	11,2	Крупный сероводородный источник на берегу оз. Кипящего	SO_4^{2-}	10,6
Фумарольные поля:	$SO_2 + SO_3$	21,9	Вулкан Сиране (Япония)*	SO_2	19,0
Восточного цирка	SO_2	17,3	Фумаролы Новой Зеландии**		
р. Иванова	SO_3	27,8	Биг Дональд, $T = 573^\circ C$	SO_2	14,0
			Белина, $T = 453^\circ C$	SO_3	23,0
			Шуберта, $T = 179^\circ C$	SO_2	18
				SO_3	23
				SO_2	14
				SO_3	21

*По данным Сакаи, Нагасавы [Sakai, Nagasawa, 1958].

**По данным Уилсона [Wilson, 1966].

несколько дней появиться снова. Таким образом, изотопный состав сульфатной серы водяных котлов может характеризовать лишь нижний предел состава серы глубинного газа. В одном из котлов состав сульфатной серы оказался равным +11. Состав серы в сульфатах железа на земной поверхности был равен -4,9. Из этого можно заключить, что окисленная сера, выносимая вулканическими газами, значительно тяжелее по изотопному составу, чем сера сульфата в кипящем котле.

Аналогичный вывод можно сделать и по данным опробования сульфатной серы из кратерных озер вулканов Головнина (о-в Кунашир) и Эбеко (о-в Парамушир). Изотопный состав серы озерной воды (около +10) складывается из состава сульфатной серы кислых вод поверхностного стока, которая образуется за счет окисления сульфидной и элементарной серы, и состава серы сернистого газа, поступающего из глубинных зон. Поверхностный сульфат образуется

при окислении сульфидной и элементарной серы. Напомним, что в процессе окисления серы изотопного фракционирования не происходит. Поэтому изотопный состав серы поверхностного сульфата и особенно поверхностных водотоков будет соответствовать некоторому среднему значению изотопного состава окисляющихся масс серы. На вулкане Головнина изотопный состав серы сульфатов железа, обильно покрывающих берег оз. Кипящего, оказался равным +6,7. На вулкане Эбеко в воде Кислого ручья, дренирующего основные фумарольные поля вулкана, сульфатная сера имела значение $\delta S = +5,8$. Более тяжелый состав серы в воде кратерных озер свидетельствует о поступлении в них тяжелой сульфатной серы глубинного происхождения. Представление о степени утяжеления глубинных окисленных соединений серы дают результаты опробования фумарольных газов. Повторим, что и в этом случае изотопный состав серы отвечает нижнему возможному пределу изотопного состава глубинного газа.

Окисленная сера фумарольных газов вулкана Эбеко имеет значения $\delta S = +15 - +28$. На вулкане Головнина SO_2 и SO_3 в фумарольных газах содержатся в следовых количествах, вероятно, благодаря значительной массе грунтовых вод, проходя через которые газы легко теряют растворимые компоненты. На одной из фумарол оз. Кипящего все же удалось собрать небольшое количество окисленной серы, изотопный состав которой оказался равным +19,6.

В табл. 30 приведены также данные по изотопному составу окисленных форм серы для некоторых вулканов Новой Зеландии и Японии. Нетрудно видеть, что все значения δS лежат в узком пределе со средним значением около +20.

Рассмотренный материал позволяет сделать вывод, что окисленные формы серы фумарольных выделений обогащены тяжелым изотопом по сравнению с серой метеоритного троилита и соответствуют по изотопному составу сере океанического сульфата и сульфатной сере "глубинных" хлоридно-натриевых вод областей современного вулканизма.

СЕРА АКТИВНЫХ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ОЧАГОВ

Среди вулканических газопроявлений особое место занимают выходы наиболее высокотемпературных газов в кратерах действующих вулканов. В месте их выхода породы нередко нагреты до красного каления. По общепринятым представлениям, именно эти газы наилучшим образом отражают истинный состав глубинных вулканических газов. Однако уже в самом начале своей работы на Камчатке автору довелось убедиться, что это совсем не так. В попытке получить наиболее представительный "глубинный" газ был выбран прежде всего вулкан Безымянный, катастрофический взрыв которого впервые за историческое время произошел в 1955 г. С тех пор вулкан Безымянный находится в состоянии непрерывного извержения. Детальное описание его приведено в монографии Г.С. Горшкова и Г.Е. Богоявленской [1965]. После катастрофического взрыва, образовавшего кратер вулкана, в центре кратерной воронки стал расти экструзивный дацитовый купол, в вершинной части которого выделялись газы. С купола систематически срывались раскаленные лавины, которые эффектно выделялись ночью, как красные реки. В 1962 г. нами были выбраны выходы газов в околовершинной части купола на его восточном склоне. В непосредственной близости от этих выходов происходили взрывные выделения газов с направленными выбросами каменных лавин. Оказалось, что в составе "вулканических" газов полностью отсутствовали соединения серы. Не удалось обнаружить даже следов сернистого газа или серного ангидрида. Хлористый водород присутствовал в ничтожных количествах. Случайно попавшая в газовую струю веревка к нашему удивлению загорелась. К сожалению, мы не были вооружены оборудованием для сбора газов к последующему их анализу (интересующие нас компоненты собирались и определялись непосредственно на месте). Судя по очевидному присутствию в составе газа свободного кислорода, можно было думать, что выход высокотемпературных вулканических газов представлял собой струю нагретого воздуха. Действительно, горячий, силь-

но трещиноватый дацитовый купол представляет собой идеальную циркуляционную систему. Нагретый в этом куполе воздух стремится подняться вверх, а на его место продолжается подсос новых порций атмосферного воздуха. В результате купол работает как огромный циркуляционный насос, перекачивающий через свое тело массы воздуха. Аналогичные явления наблюдаются на угольных терриконах, где горение, раз начавшись, поддерживается за счет тех же конвективных токов воздуха. Подсос атмосферного воздуха обычно отмечается и на агломератовых потоках, почему при анализе вулканических газов, отобранных не из коренных фумарольных струй, вычитаемая "примесь" воздушной составляющей обычно превышает 90%. Подсос атмосферного воздуха нередко сопровождается окислением некоторых петрогенных компонентов (железа), что вызывает вторичный разогрев выброшенного вулканического материала. Естественно, что циркуляция воздуха в теле вулканической постройки будет тем интенсивнее, чем резче в рельефе она выделяется и чем выше тепловой импульс, создаваемый восходящими действительно глубинными газами. Вот почему наиболее высокотемпературные выделения активных вулканических очагов не могут считаться благоприятным объектом для изучения глубинной составляющей вулканических газов. Наоборот, наиболее "чистые" глубинные струи следует искать в пониженных частях рельефа у подножий или на склонах вулканических построек. К ним относятся рассмотренные в предыдущей главе фумарольные выделения.

Сказанное подтверждается результатами изотопных анализов серы в пробах, которые удалось собрать в кратере Авачинского вулкана и в активной воронке вулкана Мутновского (табл. 31). В составе газов активных вулканических очагов резко преобладали окисленные формы серы, а содержание элементарной серы и особенно сероводорода было незначительным. Наиболее показательный материал получен по газам вулкана Мутновского. Здесь в трех выходах вулканических газов, расположенных друг от друга на расстоянии всего в 15–30 м, изотопный состав серы был совершенно различен. В приведенном первом выходе изотопный состав серы различных форм оказался очень близким и резко сдвинутым в сторону обогащения легким изотопом ($-7,4$; $-3,6$ и $-11,7$). Столь необычный изотопный состав серы вулканических газов наиболее просто объяснить влиянием окислительных процессов. Древние кратерные отложения вулкана Мутновского содержат значительные количества элементарной серы. Подсос атмосферного воздуха, видимо, вызывает ее сгорание, и серные газы в рассматриваемом случае почти нацело состоят из продуктов сгорания. Важно отметить еще, что различия в изотопном составе разных форм серы не соответствуют условиям ее равновесного изотопного обмена, а судя по более тяжелому составу серы SO_2 по сравнению с SO_3 , изотопный обмен серой в газах вообще отсутствовал. По-видимому, то же самое можно сказать о газах из другого выхода, где изотопный состав серы SO_2 и S^0 оказался почти одинаковым ($+6,1$ и $+4,0$). В третьем из опробованных газовых выходов на дне кратерной воронки вулкана Мутновского доля глубинной составляющей была, видимо, несколько больше, и разница в изотопном составе разных форм серы (см. табл. 31) близко соответствовала теоретической для равновесного изотопного обмена. Таким образом, даже на одном небольшом участке кратерной воронки выходы газов оказываются изолированными друг от друга и в различной степени подвергшимися окислительному воздействию атмосферного кислорода. Это говорит о чрезвычайной сложности и пестроте газодинамического режима в пределах вулканической постройки, что находит свое яркое отражение в изотопном составе различных форм серы вулканических выделений.

В кратере Авачинского вулкана было опробовано два газовых выхода. Один из них имел температуру около $400^\circ C$. В другом месте, на расстоянии примерно 30 м от первого выхода, газы в виде рассредоточенных струй выходили из расщелины, где обломки породы находились при температуре красного каления. Попытки собрать этот газ не увенчались успехом, и пришлось ограничиться сбором минеральных налетов, которые в изобилии отлагались на от-

Таблица 31

Изотопный состав серы в газах активных вулканических очагов

Место опробования	Форма серы	δS
Вулкан Авачинский		
Фумарола в кратерной воронке, Т = 400°C	SO ₃	+10,1
	SO ₂	+8,6
	S ⁰	-2,9
Высокотемпературный газовый выход в кратерной воронке, Т = 800°C Возгоны на холодных стенках	SO ₂ + H ₂ S	+5,7
	SO ₄ ²⁻	+8,1
	S ⁰	-0,9
Вулкан Мутновский. Газовые выходы на дне активной Воронки		
Т = 320°C	SO ₃	-7,4
	SO ₂	-3,6
	S ⁰	-11,7
Т = 500°C	SO ₂	+6,1
	S ⁰	+4,0
	SO ₃	+10,3
Т = 480°C	SO ₂	+3,7
	S ⁰	-12,7

носителем холодных обломков вблизи устья газового выхода. Налеты содержали значительное количество сульфатной серы. В нескольких местах удалось собрать также образцы элементарной серы, имевшей здесь яркооранжевый цвет. Интересно, что при попытках откачать газ, трубка из нержавеющей стали, которой мы обычно пользовались для сбора вулканических газов, в течение нескольких минут покрылась ржавчиной, и капли конденсата на конце трубки представляли собой бурую густую жидкость, насыщенную гидроокислами железа. Это указывает на агрессивный характер выделяющихся газов и на присутствие в них кислорода. Следует учесть, что конец трубки был погружен примерно на 0,5 м в раскаленные обломки и скорость прокачки газа была очень небольшой (примерно 10 л за 30 мин). Думается, что в этих условиях подсос воздуха непосредственно в точке отбора был исключен. Видимо, и в данном случае окислительные свойства газа следует объяснять конвективным подсосом вулканической постройкой атмосферного воздуха.

Изотопный состав окисленных форм серы в обоих случаях оказался практически одинаковым, хотя характер газовой выделений и температура газов на выходе резко различались. Суммарный изотопный состав серы Авачинского вулкана должен быть обогащен тяжелым изотопом по сравнению со средним составом серы Земли, поскольку количество элементарной серы и сероводорода в газовой выделении много меньше по сравнению с количеством окисленных форм серы. Даже после того, как основная часть сернистого газа была поглощена в серии сосудов с конденсатом и чистой водой, изотопный состав серы малого остатка двуокиси серы и всего имевшегося сероводорода составлял +5,7. Учитывая, что общее относительное количество окисленных форм серы в составе газов гораздо больше, а содержание элементарной серы (с изотопным составом -3) относительно невелико, общий суммарный состав выносимой серы можно характеризовать величиной δS порядка +5 - +7. Таким образом, и здесь, несмотря на явное маскирующее влияние окислительных процессов, ощущается участие в составе вулканических газов утяжеленной коровой серы.

Из многих разновидностей вулканогенных серных руд наибольший интерес представляют озерные и гидротермально-метасоматические руды. Первые связаны с накоплением элементарной серы в кратерно-озерных отложениях, причем предполагается, а часто и доказывается, что элементарная сера озерных отложений сингенетична осадкам. Накопление серы в осадках происходит в некоторых кратерных озерах и в настоящее время. Гидротермально-метасоматические серные руды представляют собой отложение самородной серы в порых и трещиных гидротермальноизмененных до состояния вторичных кварцитов пород. Обычно характер изменений вполне закономерен, и серные руды занимают определенное положение в колонке зонально измененных пород. Внешняя зона поля вторичных кварцитов представлена пропилитизированными породами, которые сменяются зоной гидрослюдисто-кварцевых и каолино-кварцевых пород, затем следуют зоны алунитовых кварцитов, часто с самородной серой, и серных монокварцитов. Центральное положение в этом разрезе занимают бессерные монокварциты. Конечно, в реальных природных условиях эта идеальная схема часто оказывается нарушенной, но общая картина смены метаморфических фаций пород выдерживается достаточно четко [Еркин, 1969; Власов, 1969].

Поскольку условия серообразования при формировании озерных и гидротермально-метасоматических руд различны, интересно сопоставить имеющиеся данные по изотопному составу серы этих двух типов руд. На рис. 27 видно, что они довольно четко отличаются. Первые характеризуются сравнительно узким разбросом изотопных отношений и небольшим отличием их от состава метеоритной серы. В то же время на таких типичных месторождениях метасоматической серы, какими считаются Малетойважское и Половинное на Камчатке, самородная сера значительно обогащена легким изотопом (δS в среднем -10).

Попытаемся представить себе возможные причины различий в изотопном составе двух типов вулканогенных серных руд. Само по себе образование элементарной серы в вулканических газах, как это обычно полагают, происходит при окислении сероводорода либо за счет атмосферного кислорода (растворенного в грунтовых водах или непосредственно из воздуха), либо за счет сернистого газа по схеме: $2H_2S + SO_2 = 3S^0 + 2H_2O$. При атмосферном окислении сероводорода изотопный состав самородной серы окажется равным составу серы исходного сероводорода. Элементарная сера, возникающая при взаимодействии сероводорода и сернистого газа, состоит на две трети из серы сероводорода и на одну треть из серы сернистого газа. Если считать, что сера глубинного вулканогенного сернистого газа, как правило, обогащена тяжелым изотопом по сравнению с серой сероводорода, то добавка части этой тяжелой серы приведет к некоторому утяжелению конечного продукта реакции — элементарной серы. По-видимому, в условиях развития мощного чехла грунтовых вод, который существует в кальдерах, занятых озерами, условия взаимодействия между сероводородом с сернистым газом с образованием самородной серы более благоприятны, и доля "реакционной" серы в озерных рудах относительно выше по сравнению с рудами метасоматическими. При такой трактовке данных следует полагать, что изотопный состав сульфидной серы в гидротермально-метасоматических серных рудах будет близок к составу самородной серы, что находит свое подтверждение в реальных цифрах (рис. 28). Это значит, что основная масса метасоматических серных руд возникла в результате окисления сульфидной серы атмосферным кислородом.

Наиболее интересные в этом отношении данные получены по Малетойважскому месторождению, некоторые детали строения которого описаны В.И. Еркиным [1969]. Рудная залежь месторождения приурочена к горизонту андезитовых туфов, подстилаемых и перекрытых плотными слабопроницаемыми андезитами и туфобрекчиями. Общее залегание пород в районе месторождения моноклиналиное с углами падения $10-15^\circ$. Мощность рудного тела составляет около 100 м. В центре рудного тела наблюдаются преимущественно кремнистые плотные породы, которые к подошве залежи сменяются серными квар-

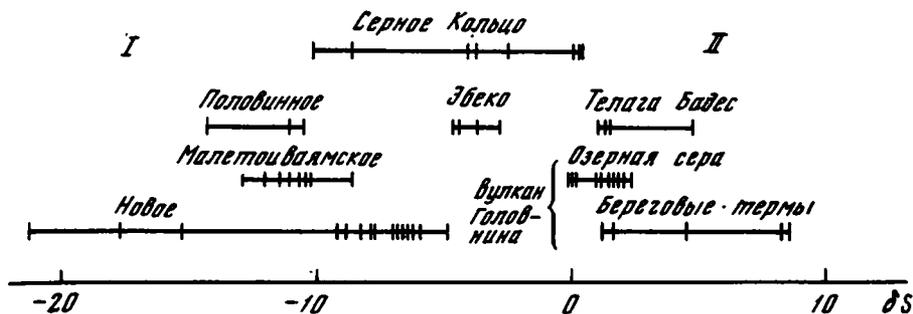


Рис. 27. Распределение изотопов в самородной сере метасоматических (I) и озерных (II) месторождений

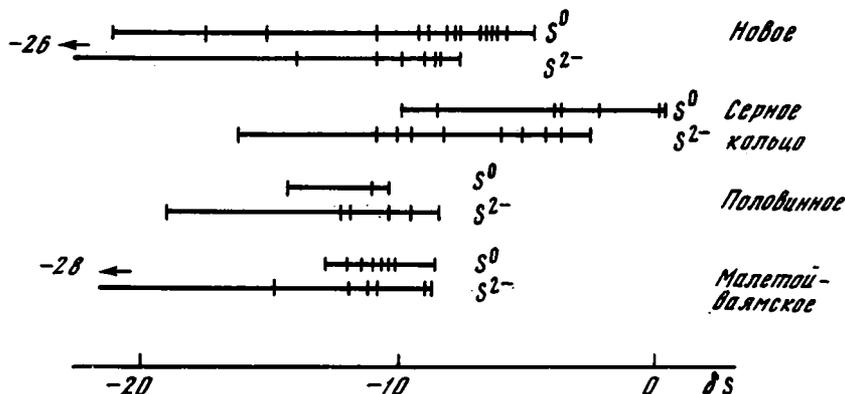


Рис. 28. Сопоставление значений δS самородной и сульфидной серы в месторождениях метасоматических руд

цитами, а последние через каолино-кварцевые породы переходят в монтмориллонитизированные с пиритом туфобрекчии. В кровле залежи зональность имеет несколько иной вид: плотные монокремнистые породы переходят в серные алуанитовые кварциты, которые, в свою очередь, сменяются каолино-кварцевыми породами* [Еркин, 1969, с. 104].

Образцы с Малетойваляского месторождения вместе с краткой документацией были любезно предоставлены автору Г.М. Власовым. Из результатов изотопных определений серы (табл. 32) видно, что сульфатная сера гидротермально измененных пород резко обогащена тяжелым изотопом (δS в среднем +23).

В результате разница в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы достигает 30–35%. Весьма характерно, что эта разница, так же как и сами значения δS , сохраняются неизменными по всей колонке гидротермально измененных пород, несмотря на изменение температуры растворов, их химического состава, характера взаимодействия с породами и относительных концентраций разных форм серы. В то же время величина изотопного фракционирования серы столь велика, что ее нельзя объяснить никаким высокотемпературным процессом.

Для объяснения наблюдаемых фактов в настоящее время довольно трудно предложить какую-либо определенную модель формирования вулканогенных руд в рамках общепринятых представлений.

Между тем региональное структурное положение месторождения очень характерно. Район оруденения располагается в пределах узкого поднятия, разделяющего Пенжинский синклинирий на западе и Олюторскую впадину на востоке.

Таблица 32

Изотопный состав различных форм серы Малетойваямского серного месторождения

Характер метасоматических изменений пород	δS		
	FeS_2	S^0	Алунит (гипс)
Пропилиты	-9,0		+23,2
Кварц-гидрослюдистые породы	-10,9	-11,0	
	-11,1	-11,4	
Кварц-алунитовые породы	-8,7	-8,5	+21,5
	-11,9	-10,1	+21,6
	-14,7	-10,4	+22,6
	-28,1	-10,6	+23,4
		-12,0	+25,4
		-12,8	

На территории обоих прогибов известны проявления сероводородных вод и признаки нефтеносности. Разделяющее их поднятие с тепловыми вулканическими очагами можно было бы рассматривать как зону вероятной разгрузки прилегающих артезианских бассейнов. Тогда источником и сульфатной, и сульфидной серы Малетойваямского месторождения надо считать осадочные породы с сульфатными водами и запасами сероводорода, последующее окисление которого приводило к образованию самородной серы. Можно думать таким образом, что формирование месторождения шло по схеме, аналогичной схемам формирования серных руд среди осадочных пород. Роль вулканизма сводилась бы тогда к созданию соответствующих термо- и гидродинамических условий. Вмещающими оруденение оказались бы вулканогенные породы, а повышенный температурный режим привел бы к их специфическим гидротермальным изменениям. Конечно, высказанное предположение нуждается в серьезных геологических обоснованиях. Подтверждение его повлекло бы за собой серьезную переоценку перспектив сероносности района и изменило бы направление поисково-разведочных работ. В рамках этой концепции легко объяснимы наблюдаемые вариации изотопных отношений серы в минералах Малетойваямского месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение изотопного состава серы в областях активного вулканизма представляет собой одну из наиболее сложных задач. Сложность здесь связана как с получением представительного материала, так с обработкой и интерпретацией его.

Кроме того, существует ряд трудностей субъективного характера. Слишком велика сила привычки, воспитанная поколениями, рассматривать вулканы как прямые отдушины наиболее глубоких зон Земли. Часто вулканы рассматриваются как главный источник всей или почти всей атмосферы и гидросферы Земли, как источник целого ряда элементов, концентрирующихся впоследствии в рудных месторождениях. Основной причиной вулканических эксгаляций считается обычно дегазация мантии.

Широко используемые сейчас геофизические методы исследования глубин приводят к выводу, что корни вулканических очагов уходят до и ниже границы земной коры с мантией, и не исключено, что именно из этих глубинных зон поступают магматические расплавы. Однако, проходя толщу пород земной коры, они порождают промежуточные магматические очаги, ассимилируя и перерабатывая водо- и газонасыщенные породы земной коры. В последнее время эти взгляды получают все большее распространение. Находят они свое подт-

верждение и в изложенных выше результатах изотопных анализов вулканической серы. Часто интерпретация изотопных данных оказывается наиболее приемлемой в предположении, что в вулканический процесс вовлекается вещество земной коры. При этом сера попадает в зону действия вулканического аппарата в виде исходного сульфата, и остальные ее соединения образуются в результате термического разложения сульфатов. Источником сульфатной серы служат водонасыщенные вулканогенно-осадочные и осадочные породы или воды океанического резервуара, подсосываемые в гидротермальные системы областей активного вулканизма [Виноградов, 1964, 1966, 1970; Виноградов и др., 1964]. Существование механизма такого подсоса было убедительно обосновано А.М. Овчинниковым [1961]. Сейчас эти представления широко используются в литературе, особенно зарубежной, для объяснения причин циркуляции атмосферных и подземных вод в гидротермальных системах.

Роль коровой серы видна также при изучении изотопного состава серы активных вулканических осадков и вулканогенных серных руд. Практически нет ни одного случая, когда возникала бы необходимость объяснять наблюдаемый изотопный состав вулканической серы ее поступлением из подкоровых частей Земли, хотя целый ряд наблюдений можно согласовать при желании с такой моделью.

Конечно, все эти выводы построены на сравнительно небольшом материале и нуждаются в дальнейшей апробации.

УЧАСТИЕ СЕРЫ ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА В МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПОРОДАХ ДОКЕМБРИЯ

В предыдущих главах было показано, что в земной коре сконцентрированы огромные массы серы. Она находится в постоянном циклическом круговороте, и важнейший этап ее жизни в этом круговороте связан с существованием в виде сульфата в океаническом резервуаре.

Видимо, каждый атом серы в пределах земной коры неоднократно в своей геохимической истории прошел через стадию океанического сульфата. Мы видели также, что сера осадочного цикла участвует в самых разнообразных геологических процессах: гидротермальном, магматическом и даже вулканическом. Закономерны вопросы: когда по шкале геологического времени начался осадочный цикл серы и когда участие коровой серы стало преобладающим во многих геологических процессах?

Ответ можно получить, изучая изотопный состав серы древних осадочных толщ.

Выше было показано, что, начиная с кембрийского времени, изотопный состав серы океанического сульфата оставался близким к современному.

Изотопный состав серы океанического сульфата — важная геохимическая константа, зависящая от динамики круговорота серы в осадочном цикле. Этот круговорот определяется рядом важных параметров планетарного масштаба: скоростью выветривания, денудации и сноса материковой сульфатной, серы в океанический резервуар, скоростью и интенсивностью сульфат-редукции, зависящей от количества доступного органического вещества, содержанием серы в океанической воде.

С этими параметрами связаны общая биологическая активность на планете, кислородный режим атмосферы, общий солевой состав океанической воды. Можно думать, что нарушение любого звена в этой сложной функциональной цепи отразится на изотопном составе серы океанического сульфата. И если в течение всего фанерозоя состав океанической серы выдерживался на одном уровне, значит параметры круговорота серы оставались неизменными в течение, по крайней мере, 600 млн. лет, т.е. в течение этого времени оставались неизменными кислородный состав атмосферы, солевой состав океанической воды, активность биосферы на нашей планете. Главным аргументом такого заключения явились данные по изотопному составу серы и прежде всего сульфатной серы эвапоритов.

Попытки развить этот вывод на больший отрезок геологического времени связаны с целым рядом трудностей. Как правило, докембрийские осадочные породы метаморфизованы. В ходе метаморфизма могло произойти усреднение изотопного состава серы, и если даже исходные сульфиды несли в себе изотопные признаки участия серы в циклическом круговороте, они могли потерять их при метаморфизме. Наконец, всегда остается под вопросом время образования сульфидов в метаосадочных породах.

Наиболее ценную информацию об осадочной предыстории серы дают сульфаты эвапоритов, но эвапоритовые отложения среди метаморфизованных пород докембрия отсутствуют. Их могло вообще не быть там, и тогда пришлось бы говорить о принципиальном различии условий осадконакопления в докембрии

и фанерозое. С другой стороны, эвапориты могли изначально присутствовать в разрезах метаосадочных пород докембрия. Однако в ходе метаморфизма пластичные и реакционноспособные соленосные отложения могли быть удалены из разрезов. В последнем случае должны были бы сохраниться следы их былого присутствия. Д.П. Сердюченко [1972] считает, что они действительно обнаруживаются в виде скоплений скаполитизированных пород. Огромные суммарные массы хлора в скаполитах захватывались из бывших соленосных отложений.

Целеустремленные поиски позволили автору и его коллегам обнаружить признаки былого существования сульфатов эвапоритов среди метаморфизованных пород докембрия и распространить вывод о существовании кислородной атмосферы Земли в течение нескольких миллиардов лет. Результаты этих исследований опубликованы в многочисленных работах [Виноградов и др., 1969б; Виноградов и др., 1976; Vinogradov, 1972; Виноградов, 1973; и др.].

ГРЕНВИЛЬСКАЯ СЕРИЯ СЕВЕРНОЙ АМЕРИКИ

Достоверные признаки существования эвапоритовых отложений обнаружены в гренвильских отложениях Северной Америки. Ранее были известны единичные находки гипса и ангидрита в пегматитах среди гренвильских отложений. В гренвильских мраморах на цинковом месторождении Эдвард был даже обнаружен галит. Этим находкам не придавалось сначала большого значения, а появление ангидрита и галита связывалось с вторичными процессами минерализации. Впоследствии, по мере увеличения числа скважин и горных выработок, стало ясно, что ангидриты подчиняются четкому стратиграфическому контролю и образуют серию горизонтов среди гренвильских мраморов. Иногда это чистые ангидритовые прослои, иногда — ангидрит-доломитовые с силикатной примесью. На поверхности эти ангидриты не обнаруживаются, вероятно, вследствие их слабой устойчивости к механическим воздействиям и выщелачиванию. Важно отметить, что гипсоангидриты в гренвильских отложениях распространены очень широко. Сульфатная сера ангидритов участвует в рудном процессе, и проявления ангидрита обычны на участках сульфидного оруденения и пегматитизации. Все эти факты и данные по изотопному составу сульфидной и сульфатной серы детально описаны Брауном [Brown, 1973].

Наибольший интерес представляют, конечно, пластовые ангидриты (табл. 33). Среднее значение δS +20,1 — обычно для осадочных сульфатов морского происхождения. Переотложенные сульфаты в виде прожилков и включений гипса и ангидрита имеют гораздо больший разброс изотопных отношений и в целом обогащены легким изотопом по сравнению с исходными пластовыми ангидритами. Очевидно, при переотложении происходило разбавление сульфатной серы пластовых ангидритов более легкой серой окисления. Не исключено, что образование вторичного (переотложенного, гидротермального) ангидрита в данном случае не связано с главной фазой сульфидного рудообразования. Изотопный состав сульфидной серы в рудных месторождениях гренвильской серии довольно однороден и очень близок к составу серы переотложенных ангидритов — среднее значение δS сульфидной серы по 32 определениям — +14,3. Естественно, что окисление этих сульфидов не могло привести к более легким значениям сульфатной серы, которые обнаруживаются в гидротермальных ангидритах.

Тяжелый состав серы сульфидов определенно указывает на сульфатный (морской) источник сульфидной серы, которым, по-видимому, являются пластовые ангидриты вмещающих пород. Рудные месторождения гренвильской серии на основании данных по изотопному составу серы можно назвать катагенетическими (эпигенетическими).

Таким образом, изотопный состав серы в сильно метаморфизованных отложениях гренвильской серии принципиально не отличается от состава серы обычных неметаморфизованных фанерозойских эвапоритовых отложений и связанных с ними сульфидных месторождений.

Таблица 33

Изотопный состав серы в гренвильских отложениях Северной Америки, по данным Брауна [Brown, 1973]

Образцы	Число определений	δS	
		пределы колебаний	среднее
Пластовые ангидриты	13	14,5–26,1	20,1
Вкрапленные и жильные сульфаты	8	5,6–28,6	14,4
Рудные сульфиды			
пирит	16	10,3–16,1	14,2
сфалерит	15	9,9–16,3	14,5

Возраст отложений гренвильской серии сейчас пересматривается. Долгое время они считались верхнепротерозойскими. Сейчас полагают, что имевшиеся радиологические данные характеризовали возраст последней фазы метаморфизма. В последнее время гренвильские отложения стали относить к нижнему протерозою, а специальная ревизия литературных данных привела Л.И. Салопа [1973, с. 70] к заключению об их раннеархейском возрасте.

ЮЖНОЕ ПРИБАЙКАЛЬЕ

При поисках сульфатов древнего возраста было обращено внимание на то, что существует серия метаморфических минералов, содержащих сульфатную серу. Попытки изучения ее изотопного состава долгое время не давали интересных результатов, пока не был изучен совместно с Ф.В. Чухровым образец лазурита с Малобыстринского месторождения в Южном Прибайкалье. Результат был столь необычен и интересен, что надолго определил направление дальнейших исследований.

Докембрийские породы Южного Прибайкалья относятся к алдано-слюдянскому комплексу и представлены гранитами, мигматитами, различными кристаллическими сланцами и мраморами, в основном доломитовыми. Роль мраморов в разрезе очень велика. В районе Слюдянки их мощность превышает 500 м и составляет почти половину всей мощности докембрийских пород.

В контактово-реакционных зонах карбонатных и силикатных пород образуется ряд метасоматических минералов, содержащих в своем составе серу. "Замечательной чертой алдано-слюдянского комплекса пород является то, что при постмагматических процессах не происходит существенного привноса вещества из гранитоидной магмы в боковые породы. Так, образование флогопитовых и других метасоматических месторождений, связанных с доломитами, происходит, как мы увидим, за счет перегруппировки элементов прилежащих взаимодействующих пород, тогда как миграция за пределы сферы взаимодействия происходит лишь для наиболее подвижных компонентов — H_2O , CO_2 , K_2O , Na_2O , S , F , быть может, P_2O_5 " [Коржинский, 1947, с. 13]. По-видимому, нет никакой необходимости обращаться к магматическому источнику и для объяснения концентраций подвижных элементов. Постмагматические растворы могли обогащаться ими за счет выщелачивания из метаосадочных пород, которые унаследовали свой химический состав со времени осадконакопления. Особенно четко показан первично-осадочный источник фосфора при изучении апатитоносных пород Южного Прибайкалья [Сахарова, 1955]. Апатитоносные кварц-диопсидовые породы представляют собой стратиграфически выдержанные

Таблица 34

Изотопный состав серы флогопитовых месторождений Слюдянки

Минерал	Место отбора	δS
Апатит	Рудник 1	23,1
Кальцит	То же	26,4
Апатит	Рудник 3	24,5
Кальцит	То же	26,1
То же с H_2S	Рудник 3	9,4
Карбонат	Рудник 8	24,9
Скаполит	Рудник 1	27,8
"	Участок "Стрелка"	13,8
"	Рудник 8	27,5
Кальцит	То же	23,8
Скаполит	Рудник 8	13,0
Кальцит	То же	24,0
Кальцифир	Левый борт р. Слюдянки	22,3
"	То же	31,5
Апатит	"	26,3
Скаполит	"	19,5
"	"	21,6
Главколит	"	24,2
Барит	"	24,6
Пирротин	"	25,0

горизонты в разрезе докембрийских пород. Общая протяженность их достигает 200 км [Гиммельфарб, 1959]. С первично-осадочным накоплением органического вещества связана, по-видимому, и графитизация отдельных горизонтов разреза. Вполне естественно предположить, что и такие компоненты постмагматических растворов, как сульфаты, сероводород и хлор, также обязаны своим происхождением осадочным породам. Наиболее последовательно осадочное происхождение многих компонентов древних метаморфических толщ, в том числе и толщ алдано-слюдянского комплекса, отстаивает Д.И. Сердюченко [1967].

Изучение изотопного состава серы в метасоматитах алдано-слюдянского комплекса выводит нас из области пусть достаточно обоснованных, но все же предположений в область фактов. В табл. 34 приведены данные по изотопному составу серы из района Слюдянки. Следует отметить, что сера здесь распространена довольно широко. Практически мы не встретили ни одного образца апатита, в котором отсутствовал бы сульфат ("присутствие" сульфата означает, что содержание его в минерале не ниже 0,1%). Сульфатная сера обнаружена также в подавляющей массе обследованных скаполитов. Кроме того, сульфатная сера обычно содержится в кальцитах, широко распространенных в зонах контактового метасоматоза. Нередко в кальцитах содержится сероводород, присутствие которого легко узнается по резкому запаху.

В районе Слюдянки было проведено также детальное опробование на содержание сульфат-иона толщи мраморов. В левом борту долины р. Слюдянки были произвольно выбраны участки опробования на расстоянии друг от друга до нескольких сотен метров. Здесь же на месте проводилась качественная реакция на сульфат-ион. Чувствительность реакции соответствует содержанию сульфата в растворимой части карбоната примерно в 0,1%. Опробованию подвергался каждый горизонт в пределах выбранного участка. Мощность опробованного разреза составила около 50 м, а количество определений - около 200. В результате был выявлен ряд горизонтов карбонатных пород, в той или иной

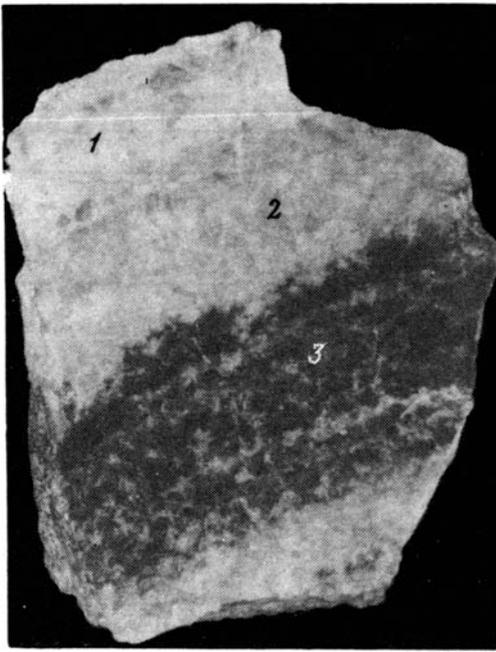


Рис. 29. Образец слоистого карбоната из месторождения Малай Быстрая

Первая светлая зона имеет желтоватый оттенок за счет тонкорассеянной серы (1), черные точки - вкрапления пирита (2), темная окраска третьей зоны обусловлена включениями пирита и графита (3)

степени обогащенных сульфат-ионом. Содержание SO_3 в сульфатоносных горизонтах кальцифиров составляло от 0,15 до 0,35%. В двух из них определен изотопный состав серы. Как видно из данных табл. 34, изотопный состав сульфатной серы в толще мраморов и в метасоматических зонах колеблется от +22 до +32. Подобный состав сульфатной серы соответствует нормальному осадочному сульфату. Широкое развитие сульфатной серы в районе

и ее изотопный состав позволяют утверждать, что источником сульфатов явились осадочные породы нормального морского происхождения. Наиболее вероятно, что среди них содержались горизонты эвапоритов и, в частности, гипсов и ангидритов. При последующем интенсивном метаморфизме они исчезли из разреза, хотя следы их до сих пор фиксируются в составе пород и минералов.

С еще большей наглядностью вывод о первично-осадочном сульфатном источнике серы метасоматических мраморов следует из данных по Малобыстринскому лазуритовому месторождению. Месторождение располагается примерно в 25 км от Слюдянки в долине левого притока р. Малой Быстрой. Детальное минералогическое петрографическое описание месторождения дано в превосходном исследовании Д.С. Коржинского [1947]. Здесь отметим только некоторые особенности, имеющие непосредственное отношение к настоящей работе. Это, во-первых, исключительная насыщенность карбонатных пород в районе месторождения сероводородом. Она так велика, что над некоторыми отвалами горных выработок стоит ощутимый запах сероводорода. Сероводород легко определяется также по запаху при раскалывании образцов. Во-вторых, поразительное обилие на месторождении самородной серы. Сера встречается в виде различных по морфологии выделений. Иногда она заполняет пустотки и трещинки в карбонатных и лазуритизированных породах. Основная масса, однако, находится в виде тончайшей вкрапленности в карбонатах. Иногда пылевидная сера равномерно рассеяна в массе карбоната, и присутствие ее удается определить только при благоприятном (в пасмурную погоду) освещении по слегка желтоватому оттенку породы (рис. 29). При растворении такого карбоната в соляной кислоте самородная сера образует пленку на поверхности раствора. Часто пылевидная сера сконцентрирована в виде тонких, выделяющихся по своему желтому цвету полос, согласующихся с общей слоистостью пород, причем осерненные горизонты хорошо выдерживаются по простиранию.

Наконец, еще одной яркой особенностью месторождения является обильная графитизация карбонатных пород, гораздо более высокая, нежели на месторождениях Ляджвардара или в мраморах района Слюдянки. Графит образует четкие послойные, выдержанные по простиранию пород выделения. Листочки графита иногда достигают размеров в несколько миллиметров и даже до 1 см в поперечнике, чаще выделения его много мельче и распознаются только по общей окраске породы. Пиритизация пород также обильно проявлена на Малобыстрин-

Таблица 35

Изотопный состав серы Малобыстринского лазуритового месторождения

Образец	Исследуемый материал	δS
Лазурит	Сульфатная сера	48,6
	Сульфидная сера	23,7
	Пирит	37,3
	Сульфатная сера	50,6
	Сульфидная сера	24,0
Карбонат	Сульфат	44,9
	Пирит	35,1
Лазурит Самородная сера (выделение в пустотах)	Сульфидная сера	15,5
		33,6
		35,0
Карбонат	Пылевидная сера (I зона)*	30,5
	Сероводород (I зона)	34,2
	Пирит (I зона)	28,9
	Сероводород (II зона)	36,0
	Пирит (II зона)	16,8
	Сероводород (III зона)	34,1
Белый мрамор	Сульфатная сера	19,0
	Сероводород	42,3
	Сероводород	36,6
	Сероводород	18,1
	Пирит	32,4

* См. рис. 29.

ском месторождении. Часто графит и пирит выделяются совместно. Весьма характерна обычно наблюдаемая сопряженность горизонтов осернения и графитизации пород. Таким образом, в районе месторождения в докембрийских карбонатных породах отмечается четкий парагенезис графит-сульфид-самородная сера, который невольно вызывает ассоциацию с типичным парагенезисом осадочных серных руд: нефть-сероводород-сера.

При анализе данных по изотопному составу серы Малобыстринского месторождения лазурита обращает на себя внимание очень большой разброс в изотопных отношениях сульфатной и сульфидной серы при общем чрезвычайно резком утяжелении ее изотопного состава (табл. 35). Ранее со столь тяжелыми образцами серы нам приходилось встречаться только на участках интенсивного эпигенетического восстановления сульфатов в горизонтах осадочных пород. Восстановление сульфатов проходило там за счет окисления органического вещества нефтей в режиме ограниченного запаса сульфатов. Подобные условия воспроизводятся в соляных куполах и в очагах разгрузки нефтяных вод в районах развития сульфатных отложений. Трудно и вряд ли необходимо искать какое-то иное объяснение и для метаморфических пород лазуритового месторождения. Вся обстановка на месторождении, если отвлечься от древнего возраста пород и их метаморфизма, чрезвычайно напоминает условия эпигенетического образования серы в недавнее геологическое время. Во всяком случае, изотопный состав серы с безусловностью подтверждает ее биогенное происхождение. Общим источником всех форм серы на месторождении, вероятнее всего, явились горизонты древних эвапоритов.

Характерно, что изотопный состав серы в лазурите практически не отличается от состава серы вмещающих пород. Характерно также, что, несмотря на интенсивный метаморфизм толщи, изотопный состав серы на разных участках

оказывается различным. Особенно ярко это различие видно в образце, представленном на фото (см. рис. 29). Образец имеет послойно выдержанные зоны различной окраски, обусловленные различным содержанием в них графита, пирита и самородной серы. Первая зона (слой) представляет собой белый, слегка желтоватый от рассеянной самородной серы крупнокристаллический мрамор. Содержание пирита невелико. Пирит имеет вид хорошо ограненных, довольно крупных ромбододекаэдрических кристаллов с поперечником около 0,5 мм. Вторая зона имеет светло-серую окраску и содержит очень тонкие выделения графита и пирита. Третья зона представляет собой темно-серый, почти черный мрамор, насыщенный тонкими включениями графита и пирита. Во всех трех зонах даже наиболее подвижная, сероводородная, сера имела различный изотопный состав (+28,9; +16,8; +19,0). В образцах лазурита сероводородная сера также оказывается различной по своему изотопному составу (+24,0 и +15,5). Общее систематическое различие в изотопном составе серы сероводорода и сульфатов в 20–25% соответствует нормальному фракционированию изотопов серы при низкотемпературной редукции сульфатов. На основании этих данных можно сделать вывод, что, по-видимому, сера лазуритового месторождения была захвачена из вмещающих осадочных пород в ходе их метаморфизации и метасоматоза и унаследовала их изотопный состав. При метаморфизме не произошло ни принципиальных изменений в изотопном составе серы осадочных пород, ни даже перемешивания и усреднения ее изотопного состава.

В то время как изотопный состав серы сероводорода колеблется в широких пределах от +17 до +29, самородная сера имеет довольно постоянный изотопный состав: пределы колебаний δS по четырем образцам самородной серы составляют всего 5,5. С подобным явлением мы встречались, обсуждая закономерности распределения изотопов серы в серных рудах осадочных пород. Объясняется оно тем обстоятельством, что сероводород до своего окисления успевает перемешаться, и изотопный состав серы оказывается относительно однородным. Сероводород, сохранившийся в виде первично-образованного газа, имел худшие условия для миграции и перемешивания (чем отчасти и объясняется его сохранность) и, следовательно, сохранил большие различия в изотопном составе серы.

До сих пор рассмотрение результатов изотопных анализов серы велось с позиций ее низкотемпературных преобразований. Считалось, что наблюдаемый в метаморфических минералах и породах изотопный состав серы унаследован со времени дометаморфической жизни породы и с тех пор не претерпел существенных изменений. Фактический материал не противоречит такому заключению. Однако некоторые особенности в распределении изотопов серы на месторождении можно попытаться объяснить, исходя из условий высокотемпературного преобразования ее соединений. Правда, и в этом случае данные изотопных определений заставляют обращаться к осадочному, сульфатному источнику серы со свойственным ему утяжеленным составом серы по отношению к среднему для Земли.

В начальные стадии метаморфизма пород при температурах порядка до нескольких сот градусов вполне реален процесс неорганического восстановления сульфатов. Неорганическая сульфат-редукция должна сопровождаться облегчением изотопного состава возникающего сероводорода по отношению к составу серы исходного сульфата. При относительно низких температурах восстановления (до 200°C) можно ожидать, что изотопный эффект останется достаточно большим, соответствующим нормальному коэффициенту изотопного разделения при биогенном восстановлении сульфатов. Тогда в ходе abiогенной редукции сульфатов в начальной стадии метаморфизма пород могут воспроизвестись все те особенности в распределении изотопов серы, которые наблюдаются в реальной природной обстановке. Возникновение самородной серы можно объяснить взаимодействием сульфата с образовавшимся сероводородом по известной реакции:



В образовании самородной серы по этой реакции на 3/4 участвует сероводородная сера, на 1/4 – сульфатная. Соответственно изотопный состав самородной серы должен иметь промежуточное значение между составом серы сероводорода и сульфата, но быть ближе к изотопному составу сероводородной серы. Такое соотношение действительно наблюдается, если обратиться к средним значениям изотопного состава серы Малобыстринского месторождения.

Для сульфатной, самородной и сероводородной серы они соответственно равны: +46,6; +33,3 и +22,4.

Имеющиеся данные не позволяют отдать предпочтение какому-нибудь из двух рассмотренных вариантов объяснения различий в изотопном составе серы Малобыстринского лазуритового месторождения. В любом случае, однако, остается в силе вывод, что источником серы этого месторождения во всех ее формах служили осадочные сульфаты морского происхождения. Сохраняется также вывод, что по крайней мере с этапа начального метаморфизма пород сульфатная сера и сероводород оказались прочно запечатанными в этих породах, и их изотопный состав не подвергался впоследствии перемешиванию и усреднению.

Нам осталось рассмотреть, наконец, возможное влияние на изотопный состав различных форм серы реакций изотопного обмена. Рассматриваемый объект как нельзя лучше подходит для данной цели. В породах и минералах месторождения в течение длительного геологического времени, измеряемого, по-видимому, 1–2 млрд. лет, сосуществуют все основные формы серы. Породы подверглись высокотемпературному метаморфизму. Все эти условия должны были бы способствовать протеканию реакций изотопного обмена. Действительно, в двух образцах лазурита сульфатная сера примерно на 25% тяжелее сульфидной. Это отвечает температуре изотопного равновесия в системе сульфат–сульфид примерно в 380°C. Подобные и даже более высокотемпературные воздействия для рассматриваемого комплекса пород не исключены. Таким образом, наблюдаемые соотношения изотопов различных форм серы в молекуле лазурита можно было бы объяснить термодинамическим изотопным эффектом. В других случаях, однако, сделать это затруднительно. Например, в образце лазурита с тяжелым изотопным составом сульфидной серы (+15,5) сульфата вообще не обнаружено. Полностью отсутствует сульфат во всех трех зонах описанного выше образца мрамора, где содержится сероводород с различным для каждой зоны изотопным составом серы. Отсутствие в этих образцах сульфатов исключает возможность изотопного разделения за счет обменных реакций. Между тем изотопный состав серы сероводорода здесь близок к составу сульфидной серы лазурита. Разница в изотопном составе сульфатной и сероводородной серы для одного образца мрамора составляет всего 6%, что также говорит об отсутствии изотопного обмена. Следовательно, если изотопный обмен и играет какую-нибудь роль в перераспределении изотопов серы на месторождении, то вряд ли она значительна.

К сожалению, о возрасте пород слюдянской серии можно говорить только предположительно. Непосредственные определения абсолютного возраста по породам слюдянской серии в районе слюдянских флогопитовых месторождений дают значения в 300–700 млн. лет. Изохронный рубидий–стронциевый возраст для гранито–гнейсов слюдянской толщи – 1760 млн. лет [Ященко и др., 1961] – согласуется с уран–свинцовым возрастом по ортиту – 1720 млн. лет [Тугаринов и др., 1965].

В районе так называемого Присаянского краевого выступа для шарьжальгайской толщи, располагающейся стратиграфически ниже слюдянской, получены значения калий–аргонового возраста в интервале 1500–2400 млн. лет и уран–свинцового возраста – 2900 млн. лет. Эта пестрота полученных значений отражает сложную тектоническую историю развития района, и говорить о реальном возрасте слюдянской серии затруднительно. В последней сводке [Геохронология СССР, 1973] слюдянская серия рассматривается как архейская, т.е. отвечающая возрасту древнее 2600 млн. лет.

На территории Юго-Западного Памира широко развит комплекс ультраметаморфических пород, объединяемых в ваханскую серию. Они представлены различными гнейсами (биотитовыми, роговообманковыми, гранатовыми), кварцитами, реже амфиболитами, значительную часть разреза составляют кальцифиры и мраморы. Существует несколько схем стратиграфического расчленения ваханской серии [Геохронология СССР, 1973]. Они схожи в том, что низы разреза слагаются породами горанской серии, и именно к ним приурочены известные месторождения лазурита и флогопита Юго-Западного Памира.

Породы метаморфического комплекса имеют сложное тектоническое строение, прорваны серией молодых интрузий, что сильно затрудняет определение их возраста. Обычно радиологические определения возраста (калий-аргоновые и рубидий-стронциевые) попадали в интервал 9-350 млн. лет. Впоследствии были получены данные [Шанин и др., 1969, 1972, 1973; Критерии..., 1979], доказавшие, что верхний возрастной предел образования флогопита на Юго-Западном Памире - 1800 млн. лет. Оценка возраста мраморов горанской серии свинцово-изохронным методом привела Б.Я. Хореву с соавторами [1971] к значению 2700 млн. лет.

Нам удалось собрать материал из нижних частей разреза горанской серии на Ляджвардаринском лазуритовом месторождении и в нижнем течении р. Аб-хара - правого притока Пянджа. Породы отличаются удивительно высокой насыщенностью пиритом. Она настолько высока, что все грунтовые воды, ручьи и речки - притоки основных водотоков - содержат повышенные концентрации сульфат-иона, что совершенно необычно для грунтовых и поверхностных вод высокогорных районов. В местах высачивания грунтовых вод накапливаются легко растворимые натски сульфатных солей (сульфаты железа, магния, кальция), причем распространенность подобных выцветов столь широка, что можно говорить о региональной зараженности пород горанской серии сульфидами. Из-за быстрой окисляемости они не всегда обнаруживаются с поверхности выветрелых силикатных пород, но некоторые горизонты карбонатов оказываются просто насыщенными пиритом.

Изотопный состав пиритной серы и серы сульфатов грунтовых и поверхностных вод сдвинут в сторону обогащения тяжелым изотопом, причем часто это обогащение достигает 10-20% (рис. 30). Обилие сульфидной серы в породах и региональное общее утяжеление ее изотопного состава не оставляют сомнений, что сульфиды образовались на одной из стадий жизни породы при редукции сульфатов первично-осадочного (морского) генезиса. Наиболее вероятным источником осадочных сульфатов были эвапоритовые толщи с гипсами и ангидритами. Это положение подтверждается находками сульфатсодержащих доломитов. По изотопному составу сульфатная сера в них соответствует сере сульфата нормального осадочного происхождения. Характерно, что изотопный состав сульфатной серы в типичном метасоматическом минерале - лазурите - в точности равен составу серы вмещающих карбонатных отложений. Это говорит об общем источнике сульфатной серы. Наиболее вероятным кажется предположение, что таким источником явились сами осадочные породы, некогда содержащие горизонты сульфатов. Признаки зараженности осадочными сульфатами древних докембрийских метаморфических пород нередко обнаруживаются и в изотопном составе серы многих минеральных источников Юго-Западного Памира. Так, в термальных водах Гарм-Чашма изотопный состав сульфатной серы оказался равным +20,5, а в травертинах углекислого источника в устье р. Даршая - +16,1.

Термальные воды обеих групп источников формируются целиком в докембрийских метаосадочных породах, а их солевой состав определяется взаимодействием вод с этими породами.

Довольно высокая сульфатность термальных вод и изотопный состав их серы указывают на широкое развитие в пределах Юго-Западного Памира сульфатсодержащих докембрийских пород с нормальным морским изотопным составом серы.

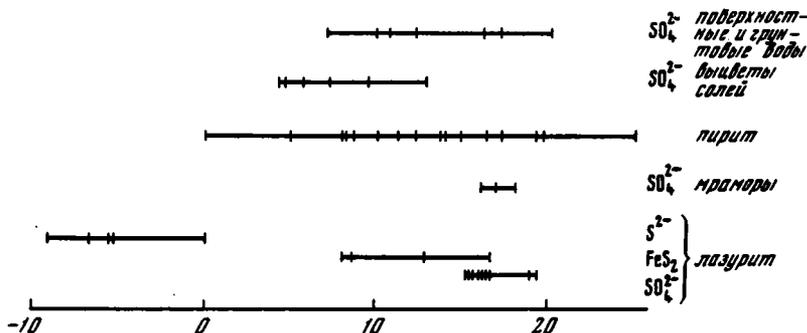


Рис. 30. Распределение изотопов серы в породах, минералах и водах Юго-Западного Памира

Были обнаружены прямые признаки бывшей солености пород горанской серии в виде повышенных концентраций хлора в некоторых горизонтах метаморфических мраморов [Лицарев и др., 1977].

На продолжении зоны флюопитового и лазуритового оруденения Юго-Западного Памира за пределами Советского Союза, на территории Афганистана, располагается крупнейшее месторождение лазурита Сары-Санг. В единственном исследованном нами образце лазурита из этого месторождения были обнаружены значения δS сульфатной серы +24,7, сероводородной - +2,6, пиритной - +9,6. Среди метаморфических пород района месторождения Сары-Санг сохранились местами линзы ангидритов - следы теперь почти полностью исчезающих из разреза эвапоритов [Kulke, 1976].

Изотопный состав сульфидной серы, входящей в молекулу лазурита, примерно на 20-24‰ легче состава сульфатной серы. Такое различие характерно для сульфидов, возникающих при низкотемпературном восстановлении сульфатов. Можно думать, что сероводород с подобным изотопным составом серы образовался в дометаморфическую стадию жизни породы и вместе с оставшимся сульфатом был захвачен впоследствии при образовании лазурита. Таким образом, в ходе глубокого метаморфизма и метасоматоза изотопный состав серы осадочных пород не претерпел существенных изменений.

Длительное совместное нахождение сульфатной и сульфидной серы и высокая температура формирования метасоматических минералов могли способствовать протеканию обменной реакции в системе сульфид-сульфат. Ее неизбежным следствием был бы термодинамический эффект с возможным разделением изотопов серы, аналогичным наблюдаемому. Тогда, в зависимости от соотношения в образце сульфидной и сульфатной серы, ее изотопный состав варьировал бы в различных пределах. К сожалению, недостаток материала не позволил провести количественных определений содержаний различных форм серы в лазурите, хотя отмечаются существенные различия в концентрации сульфидной и сульфатной серы от образца к образцу, а в двух карбонатных образцах сероводород вообще не был обнаружен. Тем не менее изотопный состав сульфатной серы во всех случаях оказался практически одинаковым. Это исключает предположение о существовании изотопного обмена между сульфатной и сульфидной серой в породах и минералах месторождения.

Остается вопрос о причинах различия в изотопном составе сульфидной серы, входящей в молекулу лазурита, и серы пирита, ассоциирующего с лазуритом. Эти различия так велики, что их нельзя объяснить термодинамическим изотопным эффектом. Приходится предположить, что сульфидная сера в молекуле лазурита и сера пирита образованы в разное время. Судя по составу и своеобразию изотопного состава пиритной серы в районе метаморфических пород, пиритизация лазурита произошла одновременно с общей пиритизацией пород. Не исключено, что она происходила на одном из этапов метаморфизма, и образование сульфидной серы связано с высокотемпературной редукцией осадочных сульфатов.

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АЛДАН

Древние метаморфические толщи Алданского щита подразделены Д.С. Коржинским [1936] на три серии: желтулинскую, тимптонскую (чарнокитовую) и иенгрскую. Хотя в настоящее время существует большое число стратиграфических схем алданского архея, в основном это подразделение сохранилось до сих пор. Наибольший интерес для нас представляет самая древняя, иенгрская серия пород, с которой связаны основные месторождения флогопита, железных руд и борная минерализация Алдана. Серия представлена кварцитами, различными кристаллическими, часто графитизированными сланцами и прослоями мраморов, преимущественно доломитовых. Она подразделяется на несколько свит. Главный продуктивный горизонт отнесен к федоровской свите, венчающей разрез иенгрской серии.

Изотопный состав серы на Алданском щите изучался на нескольких флогопитовых месторождениях. Детальное описание этих месторождений и закономерностей их размещения выполнено рядом исследователей [Энтин, 1966; Лицарев, 1961]. По сравнению с районом Южного Прибайкалья участие серы в метасоматических процессах на Алданском щите было, по-видимому, меньшим. Судить об этом можно по тому, что серосодержащие минералы (апатит, скаполит, карбонат) в метасоматитах Алдана встречаются довольно редко. Тем не менее во всех обследованных месторождениях флогопита были обнаружены сульфатсодержащие минералы. На месторождении Таежном скважинами были подсечены даже зоны интенсивной ангидритизации пород. Временные взаимоотношения ангидритизации с процессом метасоматического флогопитообразования неясны, и есть предположения о более позднем, наложенном характере ангидритизации. Это не меняет, однако, общих представлений об источнике сульфатной серы, которые согласуются с результатами изотопных определений. Изотопный состав сульфатной серы месторождения Таежного колеблется в больших пределах от +3 до +20:

Ангидрит крупнокристаллический массивный	16,2
Мелкие включения ангидрита в людвигитовой руде	10,4
Интенсивно скаполитизированная порода	20,0
Скаполитизированная порода	-1,3
То же	3,1
Апатит	6,0
"	6,6
Барит в ассоциации с гематитом	11,1
Пирротин	4,3
"	6,4
Прожилок сплошного пирротина	4,3
Мелкие включения пирита в пирротине	4,3
Тонкий прожилок пирита	6,6
Включения пирита в кальцитовом прожилке	23,7
Мелкая вкрапленность халькопирита	7,3

Характерно, что изотопный состав серы ангидрита практически не отличается от состава сульфатной серы в некоторых образцах скаполитов, что может указывать на общий источник серы в этих минералах. Судя по утяжеленному изотопному составу серы, наиболее вероятно предположить ее первично-морское сульфатное происхождение. Источником такой серы явились, по всей видимости, осадочно-метаморфические породы района. Наряду с сульфатной серой нормального для океанического сульфата изотопного состава (около +20) на месторождении Таежном наблюдается непрерывный ряд изотопных отношений сульфатной серы, начиная с нижнего его значения +3,1.

Флогопитовые месторождения Куранахской группы (Калтыкон-1, Зимнее, Предвиденное) характеризуются сходным изотопным составом сульфатной серы,

который лежит в узких пределах от +7,3 до +10,2, и в общем близок к составу серы сульфатов месторождения Таежного:

Месторождение Калтыкон-1	
Сульфатсодержащий горизонт доломитов	9,7
То же	7,6
"	10,2
Сульфатная сера из кальцифиров	9,2
То же	7,3
Крупнокристаллический пирит в карбонатно-пироксеновой породе	3,3
Крупные выделения пирротина в пироксен-карбонатной породе со шпинелью	2,5

Месторождение Зимнее	
Крупные кубики пирита в диоксид-карбонатной породе	3,5
Прожилок пирита в диоксид-флогопитовой породе	1,8

Месторождение Предвиденное	
Сульфатная сера из горизонта крупнокристаллического светло-розового карбоната	8,5
Крупные выделения пирита в метасоматитах	4,3
Тонкая вкрапленность пирита в мелкозернистой биотитовой породе	0,1

Характерно, что изотопный состав серы в горизонте карбонатных пород тот же, что и сульфатной серы в кальцифирах и кальцитах метасоматического происхождения. Такая же картина наблюдается на месторождениях Эмельджажской группы. Общий разброс изотопных отношений сульфатной серы здесь также очень узок - от +3,2 до +7,8:

Месторождение Эмельджаж	
Сульфат из крупных выделений кальцита в диоксид-флогопитовой породе	3,2
Сульфатная сера из горизонта кальцифиров, вскрытых штольной 16	6,6
То же	5,6

Месторождение Таборное	
Сульфатная сера из горизонта кальцифиров	7,6
Крупные выделения пирита в метасоматитах	1,0

Месторождение Горелое	
Сульфатная сера из кальцита	7,8
То же	2,2
Крупнокристаллический пирит в ассоциации с кальцитом	0,0

Месторождение Леглиер	
Скаполитизированная порода	5,7
Апатит	6,5
"	10,0
Скаполитизированная порода	5,0
То же	2,3
Кальцит	7,3
"	5,7

Месторождение Федоровское	
Скаполитизированная порода	5,7
То же	10,9

Месторождение Селигдар

Апатит	6,7
"	7,4
"	4,3

Северо-западная часть

Вкрапленность ангидрита в карбонатной скаполитизированной породе, скв. 203, глубина 361 м	7,1
В этом же образце сера из скаполита	4,3
Барит	4,3
Массивный ангидрит	5,0
То же	4,4

Центральная часть

Ангидрит (глубина 550 м)	4,3
" (глубина 680 м)	2,4
" (глубина 740 м)	7,1
"	3,8
"	2,4
Пирит	-1,4

Юго-восточная часть

Барит	7,4
Пирит	-0,1

Удивительная однородность изотопного состава сульфатной серы флогопитовых месторождений (с учетом нижних значений δS для месторождения Таежного), разбросанных на огромной территории, не может быть случайной. Все эти месторождения считаются приуроченными к одной и той же стратиграфической толще.

По-видимому, источником такой однородной по изотопному составу серы явились сульфатные отложения, существовавшие в разрезе этой толщи. Непосредственные измерения изотопного состава серы в карбонатных породах подтверждают такое предположение.

Интересные данные получены также по изотопному составу серы в северо-восточной части Алданского шита в пределах так называемого Эльконского горста. Горстовая структура имеет общую протяженность около 60 км. В ней широко развиты щелочные интрузии послелеюрского возраста. С послелеюрским магматизмом ассоциирует золоторудное, редкометальное и непромышленное свинцово-цинковое оруденение. В пределах горста скважины вскрывают зоны карбонатизированных пород с включениями флогопита, апатита, скаполита и других минералов. Весьма интенсивно проявлена ангидритизация пород. Ангидрит часто образует крупные, хорошо видимые простым глазом выделения. Выходы пластовых ангидритов в бассейне р. Ыллымах были описаны В.А. Каргатьевым [1970]. На флогопитовом месторождении Эльконка некоторые скважины подсекали зоны сплошной ангидритизации. При любезном содействии Г.И. Филипенко были отобраны образцы ангидрита из точек, расположенных почти на всем протяжении горстовой структуры. Изотопный состав сульфатной серы Эльконского горста очень однороден и практически совпадает с составом сульфатной серы в метасоматических и карбонатных породах Алдана.

Если учесть, что подобный состав серы сульфатов - явление чрезвычайно редкое и практически впервые отмечается нами для большой территории Алданского шита, то можно уверенно сделать следующий важный вывод. Источником сульфатной серы пород активизированной зоны горста явились древние метаморфические толщи района. В ходе послелеюрского щелочного магматизма произошли мобилизация и переотложение вещества этих древних метасадочных толщ.

Рассмотренный материал по изотопному составу серы в метасоматитах Алданского щита позволяет утверждать, что источником серы, участвующей в процессах метасоматоза и метаморфизма, явились сами метаморфизуемые осадочные толщи. В последних сера находилась в виде осадочного сульфата, вероятнее всего, гипса или ангидрита. Наличие в разрезе метаморфических пород горизонтов доломитов, обогащенных к тому же сульфатной серой, свидетельствует об осолонении морского бассейна. Естественно предположить, что осолонение бассейна могло дойти до садки галоидных солей. Это легко объясняет источник другого активного компонента постмагматических растворов — хлор-иона. По личному сообщению Э.С. Лисанова, метасоматиты Алдана содержат повышенные количества хлора, который легко переходит в водные вытяжки. Выщелачиванием вмещающих пород объясняется, по данным Г.Н. Климова (личное сообщение), четкая вертикальная гидрохимическая зональность в пределах Алданского щита. В близповерхностной зоне активного водообмена развиты маломинерализованные гидрокарбонатно-кальциевые воды, которые глубже сменяются сульфатно- и хлоридно-кальциевыми с минерализацией до 10 г/л. Особенно широко развиты сульфатно-кальциевые воды большого диапазона минерализации. Высказывались предположения, что минерализованные воды Алданского щита связаны с проникновением сюда кембрийских рассолов. Последние, как это было показано выше, характеризуются своеобразным, очень тяжелым изотопным составом серы и могли бы быть легко отличимы от вод выщелачивания метасоматитов. В двух образцах сульфатно-кальциевых вод площади Эльконского горста, любезно предоставленных автору Э.С. Лисановым, изотопный состав серы оказался равным +0,3 и +2,3. Эти значения очень близки к изотопному составу сульфатной серы метасоматитов и ничего общего не имеют с составом серы в водах кембрийских отложений. Следовательно, формирование сульфатно-кальциевых вод в пределах горста, на территории которого местами сохранились осадочные породы кембрия, связано с выщелачиванием древних метаосадочных толщ. В большей степени это относится к другим районам Алданского щита, отстоящим от контура современного распространения кембрийских отложений и лучше промытым инфильтрационными водами. По-видимому, этот вывод может быть распространен и на воды хлоридно-кальциевого состава.

Остается вопрос о причинах своеобразия изотопного состава серы осадочных сульфатов в древних метаморфических толщах Алдана. Выше высказывалось предположение, что первый сульфат на Земле, не успев войти полностью в биогенный круговорот, должен был обладать легким изотопным составом серы вплоть до значения, близкого к метеоритному. Нулевым, т.е. равным метеоритному, составом должна была характеризоваться сера в любой точке Земли в добиологический этап ее развития. Достаточно детальное и широкое определение изотопного состава серы в породах Алдана подтверждает сделанное предположение. Здесь мы действительно видим региональное развитие стратиграфической серии метаосадочных пород с удивительно выдержанным своеобразным изотопным составом сульфатной серы. Нижние из полученных значений изотопного состава близки к нулевому, не слишком отличаются от него и наиболее часто встречающиеся значения, и только на месторождении Таежном обнаружены образцы с нормальным для серы морского сульфата изотопным составом +20. В породах Желтулинской серии Алдана, залегающей стратиграфически выше иенгской, изотопный состав сульфатной серы приближается к составу серы нормальных осадочных сульфатов. По-видимому, установление биогенного круговорота с момента появления живого вещества захватило сравнительно малый отрезок геологического времени, соответствующий времени накопления пород иенгской серии. Полученный фактический материал согласуется с предположением, что "... планета должна быть заселена, с геологической точки зрения, почти мгновенно в масштабе геологического времени, каковы бы ни были организмы" [Вернадский, 1965, с. 286]. Таким образом, время накопления пород иенгской серии, по всей видимости, соответствует времени становления кислородной атмосферы Земли, развития биосферы

и формирования солевого состава океанической воды, близкого к современному.

Возраст гранулитовой фации метаморфических пород иенгрской серии оценивается [Левченко и др., 1973; Собонович и др., 1973] в 3–3,5 млрд. лет. Это значит, что возраст метасадочных пород иенгрской серии может оцениваться примерно в 3,5 млрд. лет или древнее.

ЮЖНАЯ АФРИКА

Наиболее древние части разреза южноафриканского докембрия представлены системами Свазиленд, Модис, Доминион–Риф, Витватерсранд и Трансвааль. Системы Модис и Свазиленд отграничены сверху четким временным репером в 2800–3000 млн. лет [Клиффорд, 1973]. Нижние части разреза принадлежат системе Свазиленд, состоящей из двух серий. Самая древняя серия – Онвервахт – представлена внизу вулканитами ультраосновного состава,верху – толеитовыми базальтами с возрастающей кверху долей участия более кислых вулканитов. Верхняя серия Фиг–Три сложена разнообразными тонкополосчатыми кремнистыми породами, часто сильно доломитизированными, с тонкими прослоями джеспилитов, кварцитами, галечниками и конгломератами. Характерно, что среди терригенных обломков отмечаются округлые зерна хромита и пирита, форму которых связывают с механическим переотложением. В целом породы системы Свазиленд слабо метаморфизованы (в фации зеленых сланцев), что отличает их от всех других отложений раннего докембрия.

Примерно в средней части разреза серии Фиг–Три, в 10–15 км к юго-востоку от г. Барбертон, отмечены три баритовых горизонта мощностью по 0,5–1 м. Бариты имеют, видимо, первично–осадочное происхождение [Heinrichs, Reimer, 1977]. Они занимают четкое стратиграфическое положение, располагаясь над зоной роговиков с джеспилитами и ниже зоны песчаных туффитов. Иногда пластинки барита встречаются в перекрывающих конгломераты кремнисто–джеспилитовых брекчиях. Некоторые бариты имеют обломочное происхождение, и последующая их перекристаллизация с образованием пластинок, структур “цветной капусты” и стилолитов происходила до консолидации осадков. Наиболее вероятно, по Реймеру, вулканогенно–осадочное происхождение баритов.

Породы формации Фиг–Три являются, по–видимому, близким стратиграфическим аналогом иенгрских отложений Алдана. Изотопный состав сульфатной серы в породах иенгрской серии и системы Свазиленд практически совпадают [Виноградов и др., 1976].

По 43 определениям изотопного состава серы в баритах Свазиленда значения δS лежали в пределах от +2,9 до +9,1 со средним – +5,0, а δS пирита в ассоциации с баритом, по 5 определениям, от –0,9 до +3,2 при среднем +1,0.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные по изотопному составу серы метаморфических пород докембрия подтверждают существование в докембрии эвапоритовых фаций. Сейчас можно вполне определенно утверждать, что в составе метаморфических пород присутствует сера осадочного цикла, т.е. сера, которая прошла через стадию морского сульфата. Это следует из данных по изотопному составу сульфатной серы и подтверждается составом серы в парагенных сульфатах сульфидах.

Эвапоритовые отложения являются наиболее неустойчивой частью разреза. Пластичные соли (ангидрит, галит) при метаморфизме могут легко удаляться из разреза. Кроме того, они наименее устойчивы и в химическом отношении. Помимо простого растворения, сульфатные и хлоридные соли могут подвергаться химическому разложению с образованием хлористого водорода, сероводорода, летучих окислов серы. Все же признаки их бывшего присутствия в разрезе сохраняются и могут быть обнаружены. Именно они и фиксируются данными

по изотопному составу серы. Существуют и прямые находки пластовых ангидритов среди метаморфических пород докембрия.

Конечно, можно считать, что все обнаруживаемые в докембрии сульфатные проявления вторичны или что сульфаты могли быть привнесены в древние породы из фанерозойских отложений. Такое предположение трудно согласовать с характером сульфатопоявлений. Сульфаты с изотопными признаками их океанического происхождения обнаружены в составе метасоматических минералов, время образования которых соответствует одному из этапов метаморфизма. Именно эти этапы метаморфизма фиксируются данными радиологического датирования. Таким образом, сера, заключенная в метасоматических минералах, не может быть моложе метаморфических пород. В то же время изотопный состав серы метасоматических минералов (апатита, скаполита, лазурита) совершенно аналогичен составу серы вмещающих пород. Все это служит убедительным подтверждением мысли, что породы содержали сульфатную серу, скорее всего, в виде горизонтов эвапоритов (ангидритов). Именно эта сера зафиксирована сейчас в метаморфических минералах и сохранилась в виде примеси в доломитах и даже в виде ангидритовых прослоев.

Может показаться неожиданным и другой вывод, который следует из рассмотренного материала. В изотопном составе серы метаморфических пород докембрия не удается обнаружить никаких специфических черт, отличающих его от состава серы фанерозойских образований. Несмотря на то что породы подверглись интенсивному метаморфизму вплоть до гранулитовой фации, здесь не удается обнаружить признаков существования изотопного обмена между сульфидной и сульфатной серой.

Например, в сходных условиях гранулитовой фации метаморфизма соотношения в изотопном составе сульфатной и сульфидной серы для пород Южного Прибайкалья и Алдана совершенно различны. В то же время они одинаковы для глубоко метаморфизованных пород Алдана и очень слабо метаморфизованных пород архея Южной Африки. Резкая гетерогенность изотопного состава серы видна и в пределах отдельных участков, что было показано на примере Малобыстринского лазуритового месторождения Прибайкалья. Таким образом, создается впечатление, что при метаморфизме не происходит существенных изменений в изотопном составе серы, и он оказывается унаследованным с более ранних стадий жизни породы или отражает тот же основной процесс изотопного фракционирования при восстановлении сульфатов, который в равной степени работает в условиях эпигенеза и глубокого метаморфизма пород.

Наконец, третий вывод состоит в том, что изотопный состав сульфатной серы докембрийских и фанерозойских эвапоритов оказывается сходным. Исключения представляют только сульфаты самых древних образований Центрального Алдана и Южной Африки. Значение этого вывода обсуждается в следующей заключительной главе.

О ВОЗРАСТЕ КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ СЕРЫ-ПОКАЗАТЕЛЬ ДРЕВНОСТИ
КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

Выше говорилось, что в течение всего фанерозоя изотопный состав сульфатной серы оставался близким к среднему значению около +20. Это значит, что круговорот серы в системе материк – океан остается на постоянном уровне примерно в течение 600 млн. лет.

Данные по изотопному составу сульфатной серы в докембрийских и фанерозойских породах (рис. 31) позволяют утверждать, что изотопный состав серы Мирового океана выдерживался на постоянном уровне вплоть до времени накопления докембрийских осадочных толщ Памира, Южного Прибайкалья и гренвильской серии Северной Америки. Следовательно, и вывод о постоянстве количества живого вещества Земли и существовании кислородной атмосферы распространяется до времени накопления этих пород.

Проведенные изотопные исследования убеждают в том, что среди метаосадочных пород существовали горизонты эвапоритов с гипсами, ангидритами и, возможно, галогенными солями. В более молодых, доступных непосредственному изучению осадочных породах в нормальных фациях осолоняющихся бассейнов разрез начинается с доломитов. Мощные накопления доломитов характерны и для рассматриваемых докембрийских отложений. Следовательно, образование сульфатных и, вероятно, галитовых пород происходило в нормальной фациальной обстановке осолоняющегося морского бассейна. Это служит косвенным указанием на принципиальное сходство общего солевого состава докембрийских морей с фанерозойскими.

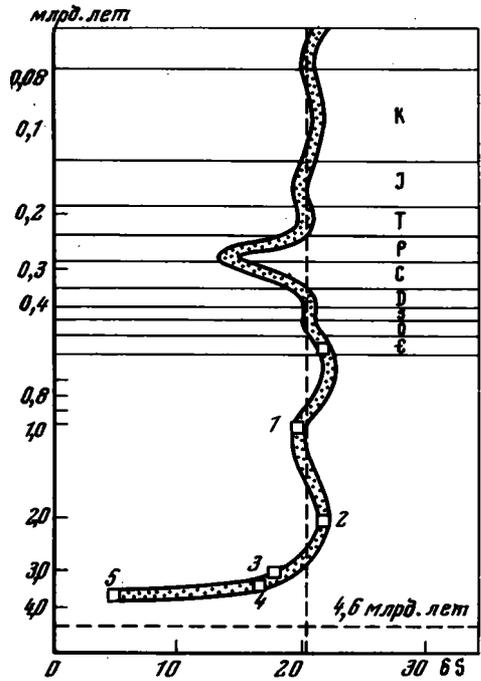
Наибольшее возражение, вероятно, может встретить утверждение о постоянстве количества живого вещества в течение столь длительного геологического времени. Наиболее четко и последовательно этот кардинальный геохимический вывод был обоснован в работах В.И. Вернадского, выдержки из которых в подтверждение этого вывода мы считаем необходимым привести. В.И. Вернадский писал: "В начале XIX в. К. Эренберг дал картину поразительной силы воспроизведения диатомовых, тех кремнеземных организмов, ежегодно закономерно на огромных просторах нацело составляющих морской планктон, огромное значение которых в истории кремния было уже показано. Эренберг доказал, что одна диатомея, разделяясь на части, может, если не встретит к тому препятствий, в восемь дней дать массу материи, равную объему нашей планеты, а в течение следующего часа может удвоить эту массу.

Мелкая обычная – инфузория туфелька (*Paramecium*) может в течение пяти лет дать массу протоплазмы, объем которой был бы в 104 раза больше объема Земли".

"Согласно Ф. Кону, бактерия может в течение четырех с половиной суток дать потомство в 10^{36} индивидуумов, которое способно было бы заполнить океан, и вес которых, очевидно, превышает вес последнего, так как удельный вес бактерии, живущей в соленой воде, сколько можно судить, немного больше удельного веса морской воды. Это значит, что в трое суток живая пылинка сложнейшего химического состава весом в несколько триллионных или сотнебильонных грамма (10^{-11} до 10^{-10}) дает массу все растущего вещества того же сложнейшего состава весом больше $1,4 \cdot 10^{17}$ т, т.е. в не-

Рис. 31. Изменение изотопного состава серы эвалоритов во времени

Докембрийские серии: 1 - гренвильская (Канада), 2 - слюдянская (Южное Прибайкалье), 3 - горанская (Юго-Западный Памир), 4 - желтулинская (Алдан), 5 - иенгурская (Алдан), Фиг-Три (Южная Африка)



сколько тысяч раз превосходящим вес всех организмов, находящихся в каждый данный момент в биосфере.

Это еще не крайний предел скорости создания вещества геохимической энергией живых организмов, невероятного вихря миграций элементов, которые они могут вызвать. Амплитуда возможных колебаний очень велика. Если бактерия холеры может покрыть сплошным покровом поверхность планеты в один с четвертью суток, то наиболее медленно размножающийся организм суши - индийский слон - сделает это в 3000-3500 лет; скорость передачи

геохимической энергии жизни для бактерии холеры равна приблизительно 33000 см/с - близка к скорости звуковых волн в воздухе; для слона она будет около 10^{-2} см/с. В безмерности геологического деления земной жизни геохимический эффект обеих морфологических форм - слона и бактерии - окажется, однако, в конце концов, по существу одним и тем же" [Вернадский, 1954, с. 184-185].

Отсюда со всей очевидностью следует, что количество живого вещества на планете определяется вовсе не скоростью размножения организмов, даже не видовым их составом, а единственно наличием тех элементов в земной коре, которые необходимы для построения органического вещества.

"Очевидно, всякое значительное изменение массы или состава этого живого вещества должно получить яркое отражение в истории химических элементов, в составе косной материи, среди жизни организмов. Но происходит ли и может ли такое изменение происходить?"

Изучая историю развития Земли, мы наталкиваемся на факт постоянного химического облика земной коры в течение всего геологического времени. Совершенно несомненно, что минералы, образующиеся в течение геологического времени, всегда одинаковы. Всюду и всегда не только со времени кембрийской эры, но и со времени архейских эр, образуются те же минералы; нет никакого изменения. Не только нет изменения в самих минералах, но и их парагенезис остается тот же, и их взаимные количества во все времена кажутся тождественными.

Отсюда необходимо заключить, что геохимические явления не изменились заметным образом со времени архейских эр.

Из этого также следует, что средние количества и состав живого вещества остались приблизительно одинаковыми в течение всего этого непостижимо по длительности времени" [Вернадский, 1954, с. 190].

Быстротечность человеческой жизни побуждает ограничивать сложные и далеко непознанные еще явления природы узкими рамками наших привычных представлений. В частности, формулировка закона постоянства жизни кажется явным противоречием установленным общим закономерностям в соотношениях количественных и качественных изменений. Достаточно, однако, взглянуть на проблему с иной точки зрения, воспринять процесс как явление планетарного,

космического масштаба и соответственно изменить масштабы времени, чтобы убедиться в отсутствии такого противоречия.

Глубочайшее эмпирическое обобщение В.И. Вернадского, которое можно считать одним из наиболее важных достижений его творческой мысли, находит независимое подтверждение в совершенно новой области фактов — изотопной геологии. Следы активной органической жизни, вероятно, в самых начальных формах ее развития, четко фиксируются в изотопном составе серы докембрийских метаморфических пород.

К выводу о богатстве органической жизни в докембрии, обоснованному В.И. Вернадским, в последнее время вновь возвращается мысль исследователей. Это связано с изучением количества свободного углерода [А.В. Сидоренко, Св.А. Сидоренко, 1968] и с прямыми находками органических остатков в древних метаморфических толщах. Четкая послынная выдержанность графитизированных пород, их сопряженность с горизонтами битуминозных и содержащих сероводород карбонатных отложений, резко утяжеленный изотопный состав серы в них указывают на некогда активный в химическом отношении характер углеродсодержащих соединений. Учитывая распространенность битуминозности по стратиграфическим горизонтам и секущим трещинам, можно утверждать, что вещество это было достаточно подвижно. Не исключено, что оно напоминало по своим свойствам нефть. Не вдаваясь в дискуссию о происхождении нефти, отметим только, что основным тезисом сторонников неорганического происхождения нефти являются случаи нахождения нефтей в древних кристаллических породах, причем объяснить появление их там миграцией нефтей их осадочного чехла представляется затруднительным. Зная, однако, что уровень развития жизни в глубоком докембрии вряд ли сильно отличался от фанерозойского, логично предположить, что и в докембрийских породах имелись все предпосылки для формирования нефти. Впоследствии нефть или исходное органическое вещество пород могли частично разложиться, образовав горизонты графитизации. Частично нефть могла мигрировать в верхние этажи разреза. Таким образом, древние метаморфические толщи докембрия могли быть источником или генератором нефти, возникающей из биоорганического вещества. Во всяком случае, признаки миграции нефти из "глубины" и присутствие ее в древних кристаллических породах не могут сейчас быть аргументом в доказательстве неорганического происхождения нефти.

Время существования на Земле океана нормальной солености, кислородной атмосферы и высокого уровня биологической активности (для краткости мы будем называть их нормальными условиями) было бы весьма интересно выразить в цифрах абсолютного летоисчисления. Сделать это можно только приблизительно. Вероятно, возникновение нормальных условий на Земле следует отнести ко времени древнее 3 млрд. лет. Важным возрастным пределом является момент отложения пород иенгрской серии Алдана и серии Фиг-Три Южной Африки, т.е. время, превышающее 3,5 млрд. лет. К этому времени концентрация сульфата в океанической воде, вероятно, достигла современного уровня, так как смогли образоваться эвапориты (ангидриты). Однако динамический круговорот серы еще не установился, и изотопный состав серы осадочных сульфатов и сульфатов морской воды был близок к среднему для Земли. Таким образом, в метаосадочных породах нижнего архея Центрального Алдана и Южной Африки зафиксирован первый сульфат, который стал накапливаться в океанических водах в количествах, сопоставимых с современным. Этот сульфат явился продуктом окисления первичной сульфидной серы Земли, и его появление знаменует собой начальный этап развития жизни и кислородной атмосферы.

Динамический круговорот серы в системе материк — океан установился, вероятно, очень рано, и признаки этого видны уже в изотопном составе пород иенгрской и джелтулинской серии Центрального Алдана.

Сделанные выводы с неизбежностью следуют из данных по изотопному составу серы. Вместе с тем они находятся в противоречии со все еще широко распространенным убеждением о постепенном эволюционном развитии кислородной атмосферы.

ГИПОТЕЗЫ ЭВОЛЮЦИОННОГО РАЗВИТИЯ КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЫ

Сегодня наиболее распространены представления, что ощутимые количества кислорода начали накапливаться в атмосфере около 2 млрд. лет назад. Затем шло постепенное нарастание концентрации кислорода, и, начиная с конца протерозоя – начала палеозоя, установилась кислородная атмосфера, близкая к современной. Такая точка зрения господствует до настоящего времени. Она стала столь привычной, что лежащие в ее основе аргументы не воспринимаются критически. Между тем в последнее десятилетие в области геохимии изотопов, в том числе изотопов серы и углерода, получены очень весомые факты о гораздо более древнем возрасте кислородной атмосферы. Значимость их столь высока, что заставляет пересмотреть основные положения и аргументы в пользу распространенной точки зрения.

Физическая модель развития кислородной атмосферы Земли. Модель развития кислородной атмосферы Земли, которая пользуется наибольшим признанием, четко сформулирована в работах Беркнера и Маршалла [Berkner, Marshall, 1965a, b, 1966; Marshall, George, 1969]. Согласно этой модели, в начальный момент времени земная атмосфера была восстановительной. Первый свободный кислород мог появиться в результате диссоциации воды в верхних слоях атмосферы. Его количество не могло подняться выше 0,1% современной концентрации кислорода в атмосфере. Этот предельный уровень концентрации кислорода получил название точки Юри. Беркнер и Маршалл подробно рассматривают физическую сущность процесса поглощения жесткого ультрафиолетового излучения солнца газами примитивной атмосферы и предельно достижимого уровня кислородной концентрации.

Следующий важный момент в истории кислородной атмосферы – повышение концентрации свободного кислорода до 1% современного. Этот уровень назван точкой Пастера и означает возможность перехода организмов от брожения к дыханию. Этот уровень очень важен в двух отношениях. Во-первых, он обеспечивает уже некоторую защиту земной поверхности от жесткого ультрафиолетового излучения и, во-вторых, способствует усиленному развитию фотосинтезирующих организмов. С этого момента скорость биогенного продуцирования кислорода нарастает и в конце концов достигает уровня, близкого к современному. В то же время концентрация кислорода в атмосфере в 1% современной уже достаточна, чтобы зафиксироваться в геологической летописи.

Графическая эволюция кислородной атмосферы изображена на рис. 32. График определяется тремя точками: точкой Юри (0,1%), точкой Пастера (1%) и точкой современной (100%) концентрации кислорода в атмосфере.

Остаются, однако, очень важные вопросы. Как определяется положение этих точек на оси времени? Почему для точки Пастера выбран рубеж около 2 млрд. лет, а для точки современной концентрации кислорода – около 600 млн. лет? Существуют ли какие-либо физические обоснования выбора этих точек? Ответы на них совершенно ясны. Распределение рубежей эволюции кислородной атмосферы основано на геологических наблюдениях, и нет таких физических критериев, которые определили бы положение рассматриваемых точек на оси времени. Это значит, что появление новых геологических фактов и пересмотр прежних никак не изменили бы принципиальный ход кривой рис. 32. Она может быть как угодно сжата или расширена по оси времени в зависимости от наших геологических представлений. Это означает, в свою очередь, что такая кривая ничего не доказывает, – она только иллюстрирует принятую физическую модель развития кислородной атмосферы Земли.

Геологическая модель развития кислородной атмосферы Земли. Физическая модель Беркнера и Маршалла получила широкое признание и оказала очень большое влияние на геологическую мысль потому, что авторы хорошо согласовали свои рассуждения с известными геологическими фактами. Наиболее подробно эти факты рассматривались в многочисленных публикациях Клауда [Cloud, 1968, 1972, 1974 и др.], а также суммированы в книге Руттена [1973].

Содержание кислорода в атмосфере в долях от современного

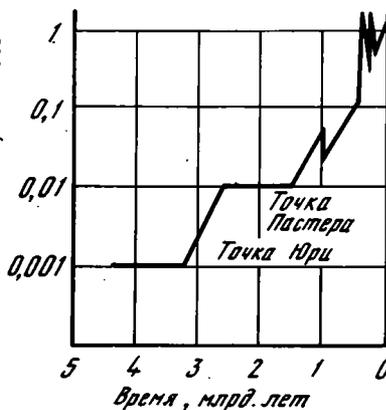


Рис. 32. Наиболее распространенные представления об эволюции кислородной атмосферы Земли [Руттен, 1973]

1. Показателем кислородной атмосферы служат красноцветные терригенные отложения. Самые древние красноцветы из ныне известных имеют возраст около 2 млрд. лет. Следовательно, до этого времени атмосфера была восстановительной.

2. В древних конгломератах Витватерсранда и Онтарио известны крупные урановые месторождения. Урановые руды легко окисляются, поэтому они не могли накопиться в конгломератах в условиях кислородной атмосферы.

Кроме того, в конгломератах Витватерсранда обнаружены окатанные обломки пирита, что также доказывает бескислородность атмосферы в период образования конгломератов.

3. Около 2–3 млрд. лет тому назад на Земле образовались огромные залежи железистых кварцитов. Железо в таких количествах не могло переноситься в окисленной форме, и существование железистых кварцитов доказывает бескислородный (или переменный) режим атмосферы в момент их образования.

4. Вспышка "жизненной активности", которая свидетельствует о развитии кислородной атмосферы на уровне, близком к современному, произошла в кембрии, примерно 600 млн. лет тому назад.

Вот те основные аргументы, которые уже в течение многих лет рассматриваются в многочисленных публикациях и служат основой для построения геологической модели развития кислородной атмосферы Земли. Таким образом, более чем 2 млрд. лет тому назад атмосфера была восстановительной. Начиная с временного уровня 2 млрд. лет появляются признаки кислородной атмосферы. Концентрация кислорода в этот момент очень непостоянная, и с этим связано образование гематит–магнетитовых кварцитов. Затем концентрация кислорода постепенно нарастает и достигает современного уровня в кембрийское время.

Биологическая модель развития кислородной атмосферы Земли. Наиболее подробно эта модель в последнее время была рассмотрена Руттенем [1973]. Существуют убедительные экспериментальные доказательства возможности образования сложных органических молекул неорганическим путем. Это позволяет обоснованно предполагать, что в условиях первичной бескислородной атмосферы под влиянием ультрафиолетового излучения, электрических разрядов и других причин могли возникнуть разнообразные молекулы углеводородного (органического) ряда. При их полимеризации возникают более крупные и сложные молекулы, которые, в свою очередь, подвергаются процессу кооцервации, объединения. В результате возникают частицы, которые образно можно назвать кирпичиками протожизни. Дальнейшее развитие сводится к образованию мембраны вокруг кооцерватных капель. Чтобы стать живым веществом, такие капли должны обладать свойством метаболизма (обмен с окружающей средой), и на каком-то этапе существования Земли они приобрели эти свойства. Последующее развитие живых форм представить себе уже существенно проще. Оно изучено палеонтологами на примере высокоорганизованных организмов, эволюция которых хорошо прослежена в течение фанерозоя. Сведения об этапах развития дофанерозойской жизни значительно более скудны, и сейчас это область активных исследований.

Важно подчеркнуть, что, по существующим представлениям, живое вещество могло возникнуть только в бескислородной атмосфере, и для существования примитивной жизни кислород был губителен. Переход от бескислород-

ной жизни к кислородной столь же туманен для нас, как и другие важные этапы развития жизни. Но очевидно, что этот переход произошел. Он соответствует концентрации свободного кислорода в атмосфере около 1% современной (точка Пастера) и определяется временем около 2 млрд. лет тому назад. В дальнейшем существование и развитие кислородной атмосферы определяется процессом фотосинтеза. Постепенное ускорение этого процесса привело в начале фанерозоя к накоплению кислорода в атмосфере на уровне, близком к современному. "Поскольку примитивные растения прекрасно могли жить в бескислородной и в кислородной атмосфере, свидетельствовать о существовании современной кислородной атмосферы могут только ископаемые остатки наземных растений и животных... самые древние ископаемые их остатки найдены в позднем докембри" [Руттен, 1973, с. 160].

Из всех этих рассуждений, с подробностями которых читатель может познаться в оригинальных работах, очевидно следующее. Общая схема эволюции жизни и связанной с ней эволюции кислородной атмосферы внутренне непротиворечива, хотя многие детали схемы нуждаются, конечно, в дальнейшем изучении. Процесс развития жизни делится на этапы: а) протожизнь, б) бескислородная жизнь, в) кислородная жизнь. Последний этап, в свою очередь, разделяется на два подэтапа: на первом постепенно увеличивалась концентрация кислорода в атмосфере, на втором эта концентрация сохранялась на уровне, близком к современному.

Временные рубежи наиболее важных моментов развития кислородной атмосферы определяются значениями 2 млрд. лет и 600 млн. лет. Совершенно ясно, что они никак не следуют из биологической модели развития кислородной атмосферы. Наоборот, сама модель строится так, чтобы согласовать этапы развития атмосферы и биосферы именно с этими временными рубежами, которые определяются геологическими наблюдениями.

Таким образом, ни физическая, ни биологическая модели не могут служить критерием, а тем более доказательством временных этапов развития кислородной атмосферы Земли. Единственной фактической основой для всех рассуждений являются только известные геологические наблюдения. Поэтому, если возникнет необходимость пересмотреть широко распространенную точку зрения о развитии кислородной атмосферы Земли, следует в первую очередь критически рассмотреть исходные фактические данные, которые лежат в основе геологической модели развития биосферы и атмосферы Земли.

Древние ураноносные конгломераты. Существуют две группы крупнейших месторождений урановых руд в древних конгломератах: в районе Витватерсранда (Южная Африка) и в районе Блайнд-Ривер (Канада, Онтарио). Кроме того, известны более мелкие или невыясненных перспектив месторождения в других районах мира [Уран ..., 1963]. Урановые руды всех этих месторождений располагаются в толщах грубообломочных дельтовых или прибрежно-морских отложений. Оруденение приурочено к определенным горизонтам пород, и литологический контроль является одним из аргументов в пользу сингенетичного накопления рудных минералов. Но еще более сильным аргументом оказываются находки округлых зерен пирита в рудных горизонтах, которые интерпретируются как свидетельство их обломочного образования. Часто уранинит встречается в виде овальных зерен, напоминающих по форме детритовые обломки.

Естественно предполагать, что сохранение таких легко окисляющихся минералов, как пирит и уранинит, при их транспортировке в условиях кислородной атмосферы маловероятно или просто невозможно.

Однако сама по себе округлая форма зерен рудных минералов вовсе не доказывает их обломочного происхождения. Есть доказательства того, что эти формы связаны с условиями кристаллизации. Например, "в бакшотной (пиритная дробь - В. В) руде - конгломерате, содержащем обильный пирит в виде округлых галькообразных зерен, - пирит, углистое вещество и золото, по-видимому, выделялись в порядке перечисления, образуя концентрические слои" [Парк, Мак-Дормид, 1966, с. 471]. В сводной работе под редакцией

В.Н. Котляра [Уран..., 1963] указывается, что пирит и пирротин образуют иногда псевдогалекки, что пирит часто корродирует уранинит и что рудные минералы никогда не встречаются в обломках пород, а только в цементе. Последнее обстоятельство очень трудно объяснить с позиций обломочного происхождения рудных минералов.

Эти и другие соображения послужили поводом для того, чтобы выдвинуть и отстаивать иные гипотезы образования ураноносных конгломератов. В частности, проводился анализ условий их образования в сравнении с экзогенными эпигенетическими урановыми месторождениями типа плато Колорадо. Эти месторождения возникают в терригенных (часто дельтовых) осадочных породах. Механизм их образования хорошо изучен (см. выше). Они образуются из обычных пластовых кислородных вод (по некоторым моделям – гидротермальных), содержащих уран в легко растворимой окисленной форме. При попадании таких вод в восстановительную обстановку их окислительно-восстановительный потенциал снижается, уран переходит в труднорастворимую четырехвалентную форму, и выпадает в виде урановых минералов. Восстановителем обычно является органическое вещество. В восстановительной обстановке возникают условия для генерации сероводорода и образования сульфидов. Вот почему для этого типа руд обычен парагенезис урана с органическим веществом и пиритом. Но именно этот парагенезис типичен и для ураноносных конгломератов. Оруденение в них приурочено к горизонтам, обогащенным органическим веществом, а тухолит – смесь органического вещества с уранинитом – обычен в этих рудах. С позиций экзогенно-эпигенетического образования руд легко объяснить и литологический контроль оруденения, и форму рудных залежей, и сочетание признаков осадочного и гидротермального способов их образования, и даже округлые формы выделения рудных минералов, которые нередки среди экзогенно-эпигенетических урановых руд в молодых осадочных породах.

Можно согласиться или не согласиться с такой трактовкой, но нельзя не признать того факта, что на сегодняшний день среди геологов – специалистов по рудным месторождениям нет единого взгляда на способ образования древних ураноносных конгломератов [Уран..., 1963; Парк, Мак-Дормид, 1966; Наумов и др., 1963; Мак-Келви и др., 1959]. Отсюда следует, что на современном уровне знаний нельзя рассматривать существование докембрийских ураноносных конгломератов в качестве определенного доказательства бескислородности атмосферы во время накопления рудовмещающих пород.

Железистые кварциты докембрия. Обилие железистых кварцитов в докембрии совершенно поразительно. Осадочное образование их не вызывает сомнений. Тонкая ритмичная слоистость осадков, выдержанность их на огромных территориях определенно указывают на осаждение их из водных растворов. При обсуждении генезиса железистых кварцитов узловыми являются вопросы об источнике железа, способах его удержания в растворе и причинах осаждения. Существуют самые разнообразные гипотезы образования железистых кварцитов. Наибольшей популярностью в настоящее время пользуется гипотеза осаждения железа при изменении потенциала кислорода. В бескислородных условиях железо удерживается в растворе в двухвалентном состоянии. При повышении потенциала кислорода происходит частичное окисление железа и выпадение его в осадок. Периодическая смена кислородного режима приводит к образованию тонкослоистых железистых осадков.

Эта, казалось бы, простая модель не встречает всеобщего признания среди специалистов по железорудным месторождениям. Во-первых, не так просто объяснить в рамках модели чередование магнетитовых и гематитовых прослоев. Существует большое число наблюдений, свидетельствующих о вторичном, метаморфогенном образовании магнетита по гематиту. Если это действительно так, то условия накопления железистых кварцитов одинаково трудно объяснить с позиций и кислородной, и бескислородной атмосферы. Во-вторых, многие исследователи утверждают, что существует определенная зональность оруденения с переходом окисных фаций в сульфидные, а само существование полярных фаций типично именно для кислородных условий.

Железистые кварциты действительно часто граничат в разрезе с углистыми (и нередко пиритиносными) сланцами. Например, пачки железистых кварцитов формации Ривертон (Северная Америка) подстилаются тонкослойной породой, содержащей около 40% пирита и 30% углерода. Еще удивительнее нахождение водорослевых текстур и водорослевых горизонтов в основании железистых формаций [Бейли, Джеймс, 1975]. Рассматривая железорудные формации Трансваальской системы, Южной Африки, Бьюкс пишет: "Формации Малмани-Доломит и Кэмпбелл-Рэнд-Доломит представляют собой типичные карбонатные отложения шельфа. Важная роль карбонатов заключается в том, что условия их отложения и образования водорослевых структур прямо коррелируются с посткембрийскими и даже современными условиями осаждения карбонатов. Значит, и для объяснения отложения вышележащих железорудных формаций не следует искать условий, коренным образом отличающихся от современных" [Бьюкс, 1975, с. 100].

На таких позициях стоит и Ла-Берж: "Если допустить, что осаждение железорудных формаций по крайней мере частично происходило биогенным путем, то вымирание или видоизменение одного или всех организмов, ответственных за осаждение, выразилось в прекращении отложения этих пород. Вымирание организмов может быть связано со значительным изменением состава атмосферы, а может и не зависеть от него. Поэтому прекращение отложения железорудных формаций могло быть этапом биологической эволюции и не отражать изменение состава атмосферы, или же оба эти явления были тесно взаимосвязаны и определяли одно другое [Ла-Берж, 1975, с. 261].

Не будучи специалистом в области железистых кварцитов, я привел эти цитаты только для того, чтобы показать, что существует и противоположная общепринятой точка зрения на происхождение руд; или по крайней мере существуют основания геолого-геохимического плана сомневаться в безусловной правильности гипотезы бескислородной атмосферы в период отложения железистых кварцитов.

Эти сомнения подтверждает еще одно высказывание: "Совершенно очевидно, что при решении этой проблемы (генезиса железистых кварцитов. - В.В.) следует исходить прежде всего из особенностей состава атмосферы и гидросферы в протерозойское время" [Чайкин, 1976, с. 16]. Таким образом, одни исследователи считают, что существование железистых кварцитов в докембрии доказывает бескислородность атмосферы, другие объясняют их образование, опираясь на представление о бескислородности докембрийской атмосферы как на очевидный, доказанный факт.

Сказанное позволяет сделать очевидный вывод. Факт существования докембрийских железистых кварцитов не может считаться безусловным доказательством бескислородности докембрийской атмосферы.

Красноцветные формации. Основным признаком формации является ее цвет, обусловленный тонкорассеянными гидроокислами трехвалентного железа. Образование красноцветов возможно только при наличии кислородной атмосферы, поэтому присутствие их в разрезе свидетельствует о существовании кислородной атмосферы в период образования осадков или их эпигенетических изменений. Однако на примере фанерозойских отложений можно видеть, как часто в ходе катагенеза или эпигенеза происходит восстановление окисленного железа и переход красноцветных осадков в сероцветы. Тем более этот процесс должен быть обычным в условиях глубокого метаморфизма пород. Сохранение красноцветов в условиях регионального метаморфизма докембрийских пород следует считать исключительным случаем. Отсутствие находок красноцветных серий пород древнее 2 млрд. лет, конечно, не может служить доказательством того, что эти породы действительно тогда отсутствовали.

Таким образом, буквально ни один довод, используемый обычно для доказательства бескислородности докембрийской атмосферы, не является однозначным. Выводы не становятся определеннее при любой совокупности этих доводов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сера относится к числу циклических элементов, т.е. тех элементов, которые находятся в постоянном круговороте в пределах земной коры. На некоторых этапах миграционного цикла происходит разделение изотопов серы, и поэтому изучение изотопного состава открывает принципиальную возможность более детально охарактеризовать геохимическую историю элемента. В целом ряде случаев это позволяет судить об особенностях образования ряда месторождений полезных ископаемых, что имеет уже чисто практическое значение.

Единственной причиной существенного фракционирования изотопов серы в природной обстановке является перераспределение их между окисленными и восстановленными соединениями. Образование окисленных соединений серы на Земле и, следовательно, разделение ее изотопов началось после появления свободного кислорода. Это позволяет, опираясь на результаты измерений изотопного состава серы, оценить время формирования кислородной атмосферы Земли. Такая оценка приводит к значениям в 3–3,5 млрд. лет. Начиная с этого момента атомы серы участвуют в одном из самых важных в геохимической истории элементов этапе – биогенном круговороте. Изучить биогенный круговорот серы и его влияние на перераспределение изотопов серы можно на примере современных процессов. Распространение полученных данных на более древние времена приводит к выводу, что биогенный круговорот серы оставался главной причиной разделения ее изотопов на протяжении почти всей геологической истории Земли. Важным следствием такого круговорота является относительное концентрирование тяжелого изотопа серы в океаническом сульфате.

Рассмотрение данных по изотопному составу серы древних эвапоритов позволяет заключить, что степень утяжеления серы океанического сульфата выдерживалась на постоянном уровне в течение всего фанерозоя, а изучение сульфатов древних метаморфических толщ позволяет распространить этот вывод и на гораздо более древние времена – до 3–3,5 млрд. лет. Отсюда следует вывод о постоянстве состава океанической воды в течение всего этого длительного времени. Дальнейшее логическое развитие этой мысли приводит к выводу, что за весь длительный отрезок времени в 3 млрд. лет или более объем серы, находящийся в циклическом круговороте в пределах земной коры, не претерпел существенных количественных изменений, которые непременно нашли бы свое отражение в изотопном составе земной серы.

В общем круговороте земной серы, влияющем на перераспределение ее изотопов, основная роль принадлежит осадочному циклу. В противоположность сульфату океанических вод, где накапливается избыток тяжелого изотопа, легкая сера концентрируется в составе осадочно-диагенетических сульфидов. Наряду с общим облегчением осадочной сульфидной серы для нее характерен большой разброс изотопных отношений. Целый ряд фактов позволяет заключить, что связанная в осадочно-диагенетических сульфидах сера надолго в масштабах геологического времени выходит из круговорота. Возвращение ее к активной жизни возможно лишь при интенсивной переработке пород, вплоть до их переплавления. Наоборот, сульфатная сера эвапоритов служит основным источником активной серы, участвующей в геохимических процессах как на стадии катагенеза осадочных пород, так и при их метаморфизме. Это обстоятельство часто находит свое отражение в изотопном составе серы рудных месторождений.

Детальное изучение изотопного состава серы низкотемпературных свинцово-цинковых месторождений стратиформного типа приводит к выводу об их гидротермальном (в широком понимании этого термина) образовании. Источником серы в них явилась сера эпигенетического сероводорода, возникшего в горизонтах подземных вод за счет редукции сульфатов. Такой сероводород характеризуется постоянством изотопного состава сульфатной серы на больших расстояниях, хотя в пределах отдельных гидродинамических структур он может существенно различаться. Наиболее характерные черты, свойственные изотопному составу серы эпигенетического сероводорода, четко проявляются и в месторождениях серных руд среди осадочных пород.

Признаки участия коровой серы в рудообразовании видны также на многих собственно гидротермальных месторождениях. При интерпретации изотопных данных здесь также часто приходится обращаться к сульфатному источнику сульфидной серы. В некоторых случаях удается обнаружить признаки мобилизации серы осадочно-диагенетических сульфидов. Значительная часть рудных месторождений характеризуется сульфидной серой с изотопным составом, равным среднему для Земли. Это исключает однозначную интерпретацию изотопных данных.

Наиболее сложным объектом для изучения являются районы активного вулканизма. Это связано с трудностью проведения работ в этих районах, сложным переплетением глубинных и поверхностных факторов, влияющих на газовый и изотопный состав вулканических выделений. Принимая, однако, концепцию о неизменности состава океанической воды в течение длительного геологического времени, придется признать, что газовая составляющая вулканических извержений обязана мобилизации вещества в ходе вулканического процесса в пределах земной коры. Таким образом, появление серы в составе вулканических газов следует рассматривать как один из этапов ее большого геохимического цикла. Данные по изотопному составу вулканической серы согласуются с такой концепцией, а в некоторых случаях и прямо доказывают участие коровой и, в частности, океанической серы в процессах активного вулканизма. Участие ювенильной серы в вулканических извержениях обнаруживается в пределах коры океанического типа. Роль ее относительно невелика.

Подведенный в настоящей работе итог результатов изучения изотопного состава серы отражает лишь временный этап в развитии этого перспективного направления. Преодолены основные трудности аналитической методики, несколько поостыл энтузиазм исследователей, надеявшихся на легкое решение спорных вопросов геологии с помощью изотопного метода, стали ясны в общих чертах границы применимости, достоинства и недостатки метода. Вместе с тем осталась серия спорных или нерешенных вопросов как в границах самой проблемы геохимии изотопов серы, так и в области ее приложения к проблемам геологии. Сейчас мы переживаем время, когда изотопные исследования вступают в новую фазу своего развития, в фазу детальной работы над конкретными объектами и постановки модельных опытов. Работа эта не сулит быстрых успехов, но будет, безусловно, оказывать влияние на характер геологического мышления, заставляя критически относиться ко многим устоявшимся положениям.

ЛИТЕРАТУРА

- Августинский В.А. Геолого-гидрогеологическая характеристика и строение дна озера Большой Тамбукан. - В кн.: Тамбуканское озеро и его лечебная грязь. Ставрополь, 1954.
- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеониздат, 1953.
- Алексенко И.И. Сера Предкарпатья. М.: Недра, 1967.
- Бадалов С.Т. Находка гидротермального ангидрита в Средней Азии. - Зап. ВМО, 1954, ч. 83, вып. 3.
- Бадалов С.Т. Новые данные о гидротермальном ангидрите из Средней Азии. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1955, № 1.
- Бадалов С.Т. К вопросу о минералогическом и генетическом особенностях рудных месторождений хребта Кугитанг-Тау. Тр./Изв-т геол. АН СССР, 1960, т. 3.
- Бадалов С.Т. Минералогия и геохимия эндогенных месторождений Алмалыкского рудного района. Ташкент: Фан, 1965.
- Бадалов С.Т., Виноградов В.И. К вопросу об источниках серы в эндогенных месторождениях Северо-Западного Карамазара. - В кн.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. М.: Наука, 1967.
- Бадалов С.Т., Туресебеков А.Х. Новые данные о распространении ангидритогипсовых пород палеозойского возраста в Карамазаре. - Узб. геол. журн., 1967, № 2.
- Бейли Р.В., Джеймс Х.Г. Докембрийские железорудные формации США. - В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975.
- Бейтманн А.М., Иенсен М.Л. Заметки о происхождении меднорудных месторождений Родезии. (Изотопный состав серы сульфидов). - В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: ИЛ, 1960, вып. 1.
- Белоусов В.И., Сугробов В.М., Сугрובה Н.Г. Геологическое строение и гидрогеологические особенности Паужетской гидротермальной системы. - В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
- Белый В.М. Изотопный состав серы в месторождениях типа медистых песчаных и его генетическое значение. - В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973.
- Белый В.М., Виноградов В.И. Изотопный состав серы и вопросы генезиса высококонцентрированных сероводородных газов нефтегазоносных областей. - Геол. нефти и газа, 1972, № 7.
- Белый В.М., Виноградов В.И., Зеленова О.И. и др. Поведение изотопов серы при формировании экзогенных эпигенетических месторождений урана. - В кн.: Очерки геохимии отдельных элементов. М.: Наука, 1973.
- Богданов Ю.В., Голубчина М.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Миргалмсайского свинцово-цинкового месторождения. - Геол. рудн. месторождений, 1971, № 3.
- Богданов Ю.В., Голубчина М.Н., Прилуцкий Р.Е. и др. О некоторых особенностях изотопного состава серы сульфидов железа в палеозойских отложениях Джезказгана. - Геохимия, 1970, № 11.
- Бродский А.И. Химия изотопов. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
- Бруевич С.В. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.; Л., 1937.
- Бьюкс Н.Дж. Докембрийские железорудные формации Южной Африки. - В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975.
- Варов А.А., Ромин И.И. Распространение стронция и бария в водах нефтяных месторождений Урало-Поволжья. - ДАН СССР, 1942, т. 35, № 4.
- Вернадский В.И. Очерки геохимии. - Избр. соч. М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1.
- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружение. М.: Наука, 1965.
- Веселовский Н.В., Алексеев А.П., Гончарова В.Д. и др. Изотопный состав серы сульфатных ионов некоторых поверхностных вод суши. - Гидрохим. материалы, 1964, т. 38.
- Веселовский Н.В., Бебешко М.В., Козырев С.А. и др. Об изменении во времени изотопного состава серы сульфатных ионов воды рек Дона и Волги. - Гидрохим. материалы, 1966, т. 42.

- Веселовский Н.В., Коновалов Г.С., Рабинович А.Л. Об изотопном составе серы сульфатов в воде р. Кубани и некоторых ее притоков. - *Гидрохим. материалы*, 1973, т. 59.
- Ветштейн В.Е. Изучение изотопного состава кислорода природных вод с помощью прецизионного масс-спектрального анализа. - *Isotopenpraxis*, 1968, Н.6.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Происхождение серных месторождений по изотопному составу S^{32}/S^{34} и C^{12}/C^{13} . - *Геохимия*, 1961, № 10.
- Виноградов А.П., Гриненко В.А., Устинов В.И. Изотопный состав соединений серы в Черном море. - *Геохимия*, 1962, № 10.
- Виноградов А.П., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы медно-никелевых месторождений и рудопроявлений Норильского района в связи с вопросами их генезиса. - *Геохимия*, 1966, № 1.
- Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А. Изотопные отношения S^{32}/S^{34} в сульфидах. - *Геохимия*, 1956а, № 4.
- Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А., Трофимов А.В. Изотопный состав серы в связи с вопросом о возрасте пиритов осадочного генезиса. - *Геохимия*, 1956б, № 1.
- Виноградов А.П., Чулахин М.С., Гриненко В.А., Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов. - *Геохимия*, 1957, № 3.
- Виноградов В.И. Изотопный состав и происхождение вулканической серы. - *Геол. рудн. месторождений*, 1964, № 3.
- Виноградов В.И. К вопросу о происхождении вулканической серы. - В кн.: *Очерки геохимии эндогенных и гипергенных процессов*. М.: Недра, 1966.
- Виноградов В.И. Распределение изотопов серы в минералах рудных месторождений. - В кн.: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. М.: Наука, 1967а.
- Виноградов В.И. Роль сульфатов в рудообразовании. - В кн.: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. М.: Наука, 1967б.
- Виноградов В.И. Изотопный состав серы и вопросы генезиса стратиформных месторождений свинца и цинка. - *Литол. и полезн. ископ.* 1969а, № 5.
- Виноградов В.И. Некоторые вопросы изучения источников рудного вещества по изотопным данным. - В кн.: *Проблемы геологии минеральных месторождений, петрологии и минералогии*. М.: Наука, 1969б, т. 1.
- Виноградов В.И. Изотопный состав серы в термопроявлениях Камчатки и Курильских островов и его генетическое значение. - В кн.: *Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе*. М.: Наука, 1970.
- Виноградов В.И. Изотопный состав гидротермально-метасоматической серы областей активного вулканизма. - В кн.: *Вулканизм и глубины Земли*. М.: Наука, 1971.
- Виноградов В.И. Некоторые особенности геохимии изотопов серы. - В кн.: *Геохимия и минералогия серы*. М.: Наука, 1972.
- Виноградов В.И. Историзм в геохимии в свете данных по изотопному составу серы. - В кн.: *Очерки геохимии отдельных элементов*. М.: Наука, 1973.
- Виноградов В.И., Бадалов С.Т., Туресебеков А.Х. О возможной роли осадочных сульфатов в эндогенном рудообразовании Карамазара. - *Геол. рудн. месторождений*, 1969а, № 1.
- Виноградов В.И., Белый В.М. Экспериментальное определение изотопного фракционирования серы при высокотемпературном восстановлении сульфатов. - В кн.: *Изотопы серы и вопросы рудообразования*. М.: Наука, 1967.
- Виноградов В.И., Борисова В.Н., Сүй-Юнчан. Происхождение вулканических сульфатов. - *ДАН СССР*, 1964, т. 158, № 3.
- Виноградов В.И., Вдбвиченко Г.М. Изотопный состав серы месторождения Гаурдак. - *Изв. вузов. Геол. и разв.* 1974, № 5.
- Виноградов В.И., Иванов И.Б., Лицарев М.А. и др. О возрасте кислородной атмосферы Земли. - *ДАН СССР*, 1969б, т. 188, № 5.
- Виноградов В.И., Кирсанов И.Т. Изотопный состав серы активных вулканических очагов. - В кн.: *Очерки геохимии ртути, молибдена и серы в гидротермальном процессе*. М.: Наука, 1970.
- Виноградов В.И., Кононов В.И., Поляк Б.Г. Изотопный состав серы в термопроявлениях Исландии. - *ДАН СССР*, 1974, с. 217, № 5.
- Виноградов В.И., Кизильштейн Л.Я. Об изотопном составе сульфидной серы в углях Донецкого бассейна. - *Литол. и полезн. ископ.* 1969, № 5.
- Виноградов В.И., Пустыльников А.М. Изотопный состав серы в кембрийских солевых отложениях Сибирской платформы. - В кн.: *Проблемы соленакопления*. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2.
- Виноградов В.И., Реймер Т.О., Лейтес А.М., Смелов С.Б. Древнейшие сульфаты в архейских образованиях Южно-Африканского и Алданского щитов и эволюция кислородной атмосферы Земли. - *Литол. и полезн. ископ.* 1976, № 4.
- Виноградов В.И., Хераскова Т.Н., Петрова С.Н. О генезисе стратиформ-

- ных месторождений барита в кремнистых формациях Казахстана. — Литол. и полезн. ископ. 1978, № 2.
- Виноградов В.И., Чернышев И.В., Шанин Л.Л. Изотопный состав серы в современных металлоносных гидротермах. — Геол. рудн. месторождений, 1969в, № 3.
- Виноградов В.И., Шанин Л.Л., Араке-ляни М.М. Изотопный состав вулканогенного аргона. — ДАН СССР, 1966, т. 160, № 4.
- Власов Г.М. Вулканические серные месторождения советского Дальнего Востока (геология, состояние изученности и перспективы). — В кн.: Геология месторождений самородной серы. М.: Недра, 1969.
- Вольфсон Ф.И. Проблемы изучения гидротермальных месторождений. М.: Госгеолтехиздат, 1962.
- Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности Камчатки. М.: Гос-топтехиздат, 1961.
- Геохронология СССР. Л.: Недра, 1973. Т. 1.
- Германов А.И. О возможном участии подземных вод в гидротермальном рудообразовании. — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1953, № 6.
- Германов А.И. О возможном участии органического вещества в геохимических процессах, совершающихся в областях новейшего и современного вулканизма. — В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М., 1961. (Тр. Лаб. вулканол. АН СССР; Вып. 19).
- Германов А.И. Гидродинамические и гидрoхимические условия образования некоторых гидротермальных месторождений. — Изв. АН СССР, Сер. геол., 1962, № 7.
- Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. — Тр. Лаб. вулканол. АН СССР, 1961, вып. 19.
- Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
- Гиммельфарб Б.М. Основные геологические закономерности размещения фосфоритовых месторождений СССР. — Тр. Гос. ин-та горн. хим. сырья, 1955, вып. 5.
- Годлевский М.Н., Гриненко Л.Н. Некоторые данные об изотопном составе серы сульфидов Норильского месторождения. — Геохимия, 1963, № 1.
- Голубчина М.Н., Богданов Ю.В., Прилуцкий Р.Е. и др. Пирит с необычным изотопным составом серы. — Геохимия, 1969, № 9.
- Горшков В.С., Богоявленская Г.Е. Вулкан Безымянный и особенности его последнего извержения 1955–1963 гг. М.: Недра, 1965.
- Гриненко В.А., Вдовыкин Г.П. Изотопный состав серы из газонефтяного месторождения Лак (Юго-Западная Франция). Геохимия, 1966, № 3.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н., Загряжская Г.Д. Кинетический изотопный эффект при высокотемпературном восстановлении сульфата. — Геохимия, 1969, № 4.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. М.: Наука, 1974.
- Дешоу Е. Геологическое строение, изотопы серы и генезис рудных месторождений Хит-Стил в районе Ньюкасла. — В кн.: Структурная геология рудных месторождений Канады. М.: Мир, 1964.
- Дзекс-Литовский А.И. Кара-Богаз-Гол. Л.: Недра, 1967.
- Доу Б., Стейси Дж. Обзор исследований по применению изотопов свинца для решения проблем происхождения руд и оценки возможности поисков рудных месторождений. — В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.
- Дуничев В.М., Рязнич И.И. Парогидротермы Горячего Пляжа. — Бюл. вулканол. станц. СО АН СССР, 1968, № 44.
- Еременко Н.А., Мехтиева В.Л. Роль микроорганизмов в процессах фракционирования стабильных изотопов серы. — Геохимия, 1961, № 2.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Изменение изотопного состава серы в нефтях и газах в зависимости от возраста вмещающих отложений. — В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1.
- Еременко Н.А., Панкина Р.Г. Вариации δS^{34} в сульфатах современных и древних морских водоемов Советского Союза. — Геохимия, 1971, № 1.
- Еркин В.И. Особенности сероносных фаций вторичных кварцитов Камчатки и Корякского нагорья. — В кн.: Молодые гидротермально-измененные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1969.
- Жарков М.А. — Этапность, объем и площадь палеозойского соленакопления. — В кн.: Проблемы соленакопления. Новосибирск: Наука, 1977.
- Жданов Б.П., Амурский Г.И. Разрывная тектоника Кучитанга. — В кн.: Геология и полезные ископаемые Туркмении. Ашхабад, 1964.
- Замятин Н.И. Закономерности вариаций изотопного состава серы стратиформных полиметаллических месторождений Восточного Казахстана в связи с условиями их формирования: Автореф. дис.... канд. геол.-минерал. наук. Алма-Ата, 1974.
- Зарицкий П.В. О минералогической форме дисульфида железа в конкрециях из ме-

- ла северо-западных окраин Донбасса. — В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1961, кн. 6.
- Иванов А.А., Воронова М.Л. Галогенные формации. М.: Недра, 1972.
- Иванов В.В. Условия образования и состав гидротерм областей современного вулканизма. — В кн.: Проблемы гидрогеологии. М.: Гостеолитехиздат, 1960.
- Иванов В.В. Основные геологические условия и геохимические процессы формирования термальных вод областей современного вулканизма. — В кн.: Гидротермальные процессы и минералообразование в областях активного вулканизма. М.: Изд-во АН СССР, 1961. (Тр. Лаб. вулканол. АН СССР; Вып. 19).
- Иванов В.В. Основные геохимические обстановки и процессы формирования гидротерм областей современного вулканизма. — В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2.
- Иванов В.В. О роли подземных вод в газогидротермальной деятельности областей современного вулканизма. — В кн.: Современный вулканизм. М.: Наука, 1966.
- Иванов М.В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М.: Наука, 1964.
- Игумнов С.А. Фракционирование изотопов серы и его применение к исследованию рудных месторождений Урала и Западного Казахстана: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук, Свердловск, 1975.
- Игумнов С.А., Гриненко В.А., Помер Н.Б. Температурная зависимость коэффициента разделения изотопов серы между сероводородом и растворенным сульфатом в интервале температур 260–400°C. — Геохимия, 1977, № 7.
- Иенсен М.Л. Изотопы серы и месторождения гидротермальных минералов. — В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. М.: ИЛ, 1960, вып. 1.
- Казakov В.Ф., Седлецкий В.И., Соколовский Л.Г. О подземных водах Гаурдак-Кугитантского района. — Изв. АН ТуркмССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1963, № 6.
- Казанский В.И. Геолого-структурные особенности месторождения Тюя-Муюн. — В кн.: Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М.: Наука, 1970.
- Каплан И., Суини Р., Ниссенбаум А. Изотопы серы в геотермальных рассолах и осадках Красного моря. — В кн.: Современное гидротермальное рудообразование. М.: Мир, 1974.
- Капченко Л.Н. О формировании минеральных вод типа "Лугела" — "Окуми". — Геохимия, 1966, № 7.
- Каргатъев В.А. Ангидрит в диоксидовых породах Центрально-Алданского района. — Минер. сырье, 1970, вып. 22.
- Клиффорд Т.П. Радиометрическое датирование и досилурийская геология Африки. — В кн.: Радиометрическое датирование. М.: Атомиздат, 1973.
- Коган В.Д. Минералогия, закономерности размещения и генезис серных руд Гаурдака: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Ашхабад: Ин-т геол. АН ТССР, 1961.
- Коган В.Д. Основные закономерности размещения и строения руд Гаурдака. — ДАН СССР, 1962, т. 142, № 3.
- Козин А.Н. Барий в пластовых водах нефтяных месторождений Куйбышевского Поволжья. — Геохимия, 1964, № 9.
- Колодий В.В. Гидродинамические и палеогидродинамические условия плоченовых отложений Западно-Туркменской впадины. — Сов. геол., 1966, № 2.
- Кононов В.И. Влияние естественных и искусственных очагов тепла на формирование химического состава подземных вод. М.: Наука, 1965.
- Константинов М.М. Происхождение стратиформных месторождений свинца и цинка. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Копелиович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. — Тр./ГИН АН СССР, 1965, вып. 121.
- Коржинский Д.С. Петрология архейского комплекса Алданской плиты. — Тр. ЦНИГРИ, 1936, вып. 86.
- Коржинский Д.С. Биметасоматические флогопитовые и лазуритовые месторождения архея Прибайкалья. — Тр./ИГН АН СССР, 1947, вып. 29. Петрограф. сер., № 10.
- Кравчинский З.Я. О химической характеристике вод красноцветной толщи Челекена. — Новост. нефт. техн. Геол., 1960, № 1.
- Крисс А.Е., Рухина Е.А., Бирюкова В.И. Судьба мертвого органического вещества в Черном море. — Микробиология, 1951, т. 20, вып. 2.
- Критерии надежности методов радиологического датирования. М.: Наука, 1979.
- Кузнецов В.Г. Перспективы производства газовой серы в СССР. — В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М.: Наука, 1974.
- Кузнецова З.И. Изучение влияния сульфатредуцирующих и метанообразующих бактерий на газовый и химический состав подземных вод полуострова Челекен. — В кн.: Вопросы гидрогеологии и инже-

- нерной геологии. М.: Госгеолтехиздат, 1959, сб. 18.
- Ла-Берж Дж.Л. О биогенном происхождении докембрийских железорудных формаций. – В кн.: Докембрийские железорудные формации мира. М.: Мир, 1975.
- Лазарев И.С. Геологические особенности строения и вопросы генезиса серных залежей Гаурдакского месторождения. – Информ. бюл. Гос. ин-та горн.-хим. сырья, 1963, вып. 1.
- Лазарев И.С. Продуктивные отложения Гаурдакского месторождения серы. – Изв. АН СССР. Сер. физ.-техн., хим. и геол. наук, 1967, № 2.
- Лазаренко Е.К. О галените и халькопирите в фосфоритных конкрециях Подолии. – Минер. сб. Львов. геол. о-ва, 1947, № 1.
- Лебедев Л.М. Современные образования сфалерита в производственных сооружениях Челекенского месторождения. – ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4.
- Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. О металлоносности высокоминерализованных термальных вод Челекена. – Геол. рудн. месторождений, 1967, № 3.
- Лебедев Л.М., Бугельский Ю.Ю. Рудоносные термы о. Челекен. – В кн.: Генезис минеральных и термальных вод. М.: Наука, 1968.
- Левченко О.А., Герлинг Э.К., Михайлов Д.А. и др. Новые данные по геохронологии кристаллических комплексов Алданского массива. – В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Лисицын А.К., Кондратьева И.А., Носик Л.П. Зональность изотопного состава сульфидной серы за выклиниванием зон пластовой лимонитизации угленосных пород. – Литол. и полезн. ископ. 1975, № 4.
- Лицарев М.А. Генезис флюопитовых месторождений Алдана. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
- Лицарев М.А., Виноградов В.И., Кулешов В.Н. О солёности раннедокембрийских отложений ваханской серии. Юго-Западный Памир. – ДАН СССР, 1977, т. 234, № 6.
- Лондон Э.Е., Кузнецов В.Г., Бухвалов А.С. Перспективы поисков месторождений сероводородсодержащих газов. – В кн.: Генезис месторождений самородной серы и перспективы их поисков. М.: Наука, 1974.
- Лурье А.М. О гипсах отложений среднего и верхнего девона в юго-западной части Чаткальского хребта. – ДАН СССР, 1958, т. 122, № 6.
- Мак-Келви В., Эверхарт Д., Гаррелс Р. Происхождение урановых месторождений. – В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: ИЛ, 1959.
- Малинин С.Д., Хитаров Н.И. К восстановлению сульфатной формы серы в гидротермальных условиях. – Геохимия, 1969, № 11.
- Мамчур Г.П. Изотопный состав углерода карбонатов глинистых серных руд Роздольского месторождения (Предкарпатье). – Геохимия, 1968, № 8.
- Мамчур Г.П. Особенности распространения изотопов углерода в карбонатах экзогенных серных месторождений и возможность их использования для практических целей. – В кн.: Геохимия и минералогия серы. М.: Наука, 1972.
- Манухин Ю.Ф., Ворожейкина Л.А. Гидрогеология Паратунской гидротермальной системы и условия ее формирования. – В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
- Мархинин Е.К. Выходы пара на острове Кунашир (Горячий Пляж). – Бюл. вулканол. станции АН СССР, 1959, № 28.
- Материалы научного семинара по проблеме формирования хлоридно-кальциево-натриевых подземных вод: Докл. и тез. М., 1968.
- Медный пояс Северной Родезии. М.: ИЛ, 1963.
- Мерлич Б.В., Даценко Н.М. Условия образования серных руд Роздольского месторождения. Львов: Изд-во Львов. ун-та, 1976.
- Мехтиева В.Л., Рабинович А.Л. Изотопный баланс серы в Каспийском море. – Океанология, 1975, т. 15, вып. 1.
- Набоко С.И., Дуничев В.М., Главатских С.Ф., Ризнич И.И. Геологическое строение и метасоматический эффект области разгрузки термальных вод месторождения Горячий Пляж. – В кн.: Молодые гидротермально-изменные породы и минералы Камчатки и Курильских островов. М.: Наука, 1969.
- Наумов Г.Б., Коченов А.В., Герасимовский В.И., Германов А.И. Уран в осадочных породах. – В кн.: Основные черты геохимии урана. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
- Нечаев С.В. Закономерности размещения и генезис полиметаллического оруденения в верхнепротерозойско-нижнепалеозойских формациях юго-западной Украины Украинского щита. – В кн.: Материалы по минералогии, петрографии и геохимии осадочных пород и руд. Киев: Наукова думка, 1971, вып. 1.
- Нечаев С.В. Зональность и некоторые вопросы генезиса флюоритового и свинцово-цинкового оруденения в По-

- дольском Приднепровье. - Геохим. и рудообраз., 1972, № 1.
- Нильсен Х. Модельные оценки баланса изотопов серы в древних океанах. - В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М., 1973, т. 4, кн. 1.
- Овчинников А.М. О гидрогеологическом изучении гидротермальных процессов. - В кн.: Гидротермальные процессы в минералообразовании в областях активного вулканизма. М., 1961. (Тр. Лабор. вулканол. АН СССР; Вып. 19).
- Овчинников А.М., Рябова Т.В. Статистические исследования вариаций изотопного состава серы. - Геол. рудн. месторождений, 1975, № 6.
- Озерова Н.А., Виноградов В.И., Млакар И. и др. Изотопный состав серы в рудах некоторых месторождений западной части Средиземноморского ртутного пояса. - В кн.: Очерки геохимии некоторых элементов. М.: Наука, 1973.
- Озерова Н.А., Виноградов В.И., Оболенский А.А., Кандер В.М., Тигунов Л.П. Об источниках серы ртутных и сурьмяных месторождений южной части Сибирской платформы и ее обрамления. - В кн.: Проблемы эндогенного рудообразования и металлогении. Новосибирск: Наука, 1976.
- Олт У.Ю. Изотопное фракционирование серы в геохимических процессах. - В кн.: Геохимические исследования. М.: ИЛ, 1961.
- Олт У.Ю., Калп Дж.Л. Геохимия изотопов серы. - Новости зарубежной геологии, 1961, вып. 27.
- Орфографический словарь русского языка/ Под ред. С.И. Ожегова и А.Б. Шапиро. М., 1956.
- Панкина Р.Г. Изотопный состав серы и водорода нефтей как показатель некоторых палеогеохимических особенностей нефтематеринского бассейна. - Геохимия, 1967, № 5.
- Парк Ч.Ф., Мак-Дормид Р.А. Рудные месторождения. М.: Мир, 1966.
- Паужетские горячие воды на Камчатке. М.: Наука, 1965.
- Пилипенко Г.Ф. Парогидротермы кальдеры Узон. - В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
- Пилот И., Реслер Х., Мюллер Е. Геохимическая эволюция морской воды и морских осадков в фанерозое. - В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М., 1973, т. 4, кн. 1.
- Пиннекер Е.В. Рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна. М.: Наука, 1966.
- Писарчик Я.К. Новые данные по стратиграфии, литологии и фациям кембрийских отложений Иркутского амфитеатра. - Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер., 1960, вып. 32. Материалы по геол. и полезн. ископаемым.
- Писарчик Я.К. Литология и фации кембрийских отложений Иркутского амфитеатра в связи с нефтегазоносностью и соленостью Л.: Гостоптехиздат, 1963.
- Писарчик Я.К. О корреляции разрезов кембрия юга Сибирской платформы по данным литолого-фациального анализа. - В кн.: Стратиграфия докембрия и нижнего кембрия Средней Сибири. Красноярск, 1967.
- Поляк Б.Г., Виноградов В.И., Кононов В.И. и др. Особенности изотопного состава вулканических экзгальций рифтовой зоны Исландии. - В кн.: Основные проблемы рифтогенеза. Новосибирск: Наука, 1977.
- Проблемы палеоклиматологии. М.: Мир, 1968.
- Пустыльников А.И. Геохимические условия формирования верхних соленых пачек кембрия Канско-Тасеевской впадины: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 1971.
- Пэк А.А. О динамике ювенильных растворов. М.: Наука, 1968.
- Рабинович А.Л. Стабильные изотопы серы в поверхностных водах. - Гидрохим. материалы, 1969, т. 51.
- Рай Р., Омто Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд. - В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.
- Рогинский С.З. Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1956.
- Ронов А.Б., Михайловская М.С., Солодкова И.И. Эволюция химического и минералогического состава песчаных пород. - В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1.
- Руттен М. Происхождение жизни. М.: Мир, 1973.
- Савельев А.К. Геология баритовых месторождений. М.: Недра, 1978.
- Сахан Х., Мацубая О. Изотопная геохимия термальных вод Японии и ее роль в распознавании природы рудообразующих растворов Куроко. - В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.
- Салоп Л.И. Общая стратиграфическая шкала докембрия. Л.: Недра, 1973.
- Сахарова М.С. Метаморфические апатитоносные породы архей Южного Прибайкалья. - Тр. Гос. ин-та горн.-хим. сырья, 1955, вып. 2.
- Седлецкий В.И. Перспективы поисков и дальнейшего направление работ на нефть и газ в Гаурдак-Кугитангском

- районе Туркмении. - В кн.: Геология и нефтегазоносность Каракалпакской АССР, Восточной Туркмении и Западного Узбекистана. М.: Недра, 1966.
- Седлецкий В.И., Попов В.С., Деревягин В.С., Пилипчук А.И. Геологическое строение, калиеносность и условия образования верхнеюрских и нижнемеловых соленосных отложений юга СССР. - В кн.: Проблемы соленаккопления. Новосибирск: Наука, 1974, т. 1.
- Семенович В.В. Геологическое строение и нефтегазоносность Челекена. - Тр. КЮЭ АН СССР, 1960, вып. 5.
- Сердюченко Д.П. О происхождении апатитовых месторождений. - В кн.: Редкие элементы в породах различных метаморфических фаций. М.: Наука, 1967.
- Сердюченко Д.П. Соленосные осадочные породы в докембрийских толщах Земли и их скаполитсодержащие метаморфические производные. - В кн.: Геология докембрия. Л.: Наука, 1972.
- Сережников А.И., Зимин В.И. Геологическое строение паратунского геотермального района влияние отдельных геологических факторов на современную гидротермальную деятельность. - В кн.: Гидротермальные системы и термальные поля Камчатки. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976.
- Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А. О распространении предположительно биогенного углерода в докембрии. - ДАН СССР, 1968, т. 183, № 1.
- Сидоров С.С. Геохимия гидротерм Курильской вулканической дуги: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Петропавловск-Камчатский, 1965.
- Сияндын Ф.Е., Филиппьев Г.П., Хромова Н.Р. Соленосные формации эпигеосинклинального палеозоя Чу-Сарысульской синеклизы и вопросы их нефтегазоносности. - В кн.: Проблемы соленаккопления. Новосибирск: Наука, 1977, т. 2.
- Словарь иностранных слов/Под ред. И.В. Лехина и Ф.Н. Петрова. М.: Госизд-во иностранных и национальных словарей, 1954.
- Смирнов В.И. На международном симпозиуме по генезису стратиформных свинцово-цинково-барит-флюоритовых месторождений. - Геол. рудн. месторождений, 1966, № 4.
- Смирнов В.И. Геология полезных ископаемых. М.: Недра, 1969.
- Соботович Э.Н., Шац М.М., Левцус А.В. и др. Распространенность изотопов свинца в породах Алданского кристаллического щита и их радиологическая интерпретация. - В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Современное гидротермальное рудообразование. М.: Мир, 1974.
- Соколов А.С. Геологические закономерности строения и размещения месторождений самородной серы. - В кн.: Геология месторождений горнохимического сырья. М.: Госхимиздат, 1959.
- Соколов А.С. О генезисе месторождений самородной серы. - Литол. и полезн. ископ., 1965, № 2.
- Старобинец И.С. Характеристика нефтей западной Туркмении в связи с условиями их залегания. - В кн.: Геология и нефтегазоносность Юга СССР. М.: Гостоптехиздат, 1960.
- Сташук М.Ф. Проблема окислительно-восстановительного потенциала в геологии. М.: Недра, 1968.
- Стратифицированные месторождения меди СССР. Л.: Недра, Ленингр. отд-ние, 1973.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1960, т. 2.
- Страхов Н.М. Основы теории литогенеза. М.: Изд-во АН СССР, 1962, т. 3.
- Ткачук Л.Г., Жовонский Э.Я. Полиметаллические рудопроявления в докембрийских и палеозойских толщах Приднестровской Подольи. - Геол. журн. АН УССР, 1968, № 4.
- Тод Г., Монстер Д. Распространенность изотопов серы в эвапоритах и древних океанах. - В кн.: Химия земной коры. М.: Наука, 1964, т. 2.
- Трофимов А.В. Изотопный состав серы в метеоритах и в земных объектах. - ДАН СССР, 1949, т. 66, № 2.
- Трухин Ю.П. Некоторые закономерности современного гидротермального процесса: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. М., 1971.
- Тугаринов А.И. О причинах формирования рудных провинций. - В кн.: Химия земной коры. М.: Изд-во АН СССР, 1963, т. 1.
- Тугаринов А.И., Ступникова Н.М., Зыков С.И. К геохронологии юга Сибирской платформы. - Изв. АН СССР, 1965, № 1.
- Тюрнор Ф.С. Металлогенетические провинции и эпохи. - В кн.: Проблемы рудных месторождений. М.: ИЛ, 1959.
- Уайт Д.Е., Андерсон Е.Т., Груббс Д.Е. О вероятном рудообразующем магматическом рассоле и метаморфизирующихся породах, вскрытых глубокой скважиной в Южной Калифорнии. - В кн.: Геохимия современных поствулканических процессов. М.: Мир, 1965.
- Уклонский А.С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент: Изд. Узб. фил. АН СССР, 1940.
- Уран в древних конгломератах. М.: Госатомиздат, 1963.
- Фишер А.Дж. Опреснение океанов как причина вымирания морской фауны на

- рубеве перми и триаса. - В кн.: Проблемы палеоклиматологии. М.: Мир, 1968.
- Флоренский К.П. О начальном этапе дифференциации вещества Земли. - Геохимия, 1965, № 8.
- Формирование подземных вод артезианских бассейнов: Тез. докл. Л.: Геогр. о-во СССР, 1968.
- Фурман Е.П. О минералах, выполняющих внутренние полости фосфоритовых конкреций Подолии. - Минер. сб. Львовск. геол. о-ва, 1953, № 7.
- Ханов С. Грязевые вулканы полуострова Челекен. - Тр. Ин-та геол. АН СССР, 1952, т. 2.
- Хейл А., Ландис Дж., Зартмен С. Обзор изотопных данных о происхождении месторождений типа долины Миссисипи. - В кн.: Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. М.: Мир, 1977.
- Хитаров Н.И. Хлориды натрия и кальция как возможный источник возникновения кислых сред в глубинных условиях - ДАН СССР, 1958, т. 94, № 3.
- Холодов В.Н. Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. - Тр. ГИН АН СССР, 1973, вып. 251.
- Хорева Б.Я., Искандерова А.Д., Шергина Ю.П. Возраст субстрата метаморфических серий Юго-Западного Памира по данным свинцово-изохронного метода. - Изв. АН СССР, Сер. геол., 1971, № 8.
- Чайкин С.И. К познанию генезиса железорудных кварцитов. - Геол. рудн. месторождений, 1976, № 1.
- Чеботарев Г.М., Виноградов В.И. Об изотопном составе серы свинцово-цинковых месторождений Учкулачского рудного поля (Средняя Азия). - В кн.: Изотопы серы и вопросы рудообразования. М.: Наука, 1967.
- Черников О.А. Преобразование песчано-алевритовых пород и их пористость. М.: Наука, 1969.
- Чухров Ф.В. Об изотопном составе серы и вопросах генезиса руд Джекказгана и Удокана. - Геол. рудн. месторождений, 1969, № 3.
- Чухров Ф.В., Ермилова Л.П. Новые данные о генетическом значении изотопного состава серы конкреций. - Литол. и полезн. ископ., 1973, № 3.
- Чухров Ф.В., Чуриков В.С., Ермилова Л.П., Носик Л.П. Изотопный состав атмосферной серы и его возможная эволюция в истории Земли. - Изв. АН СССР. Сер. геол., 1978, № 4.
- Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А. и др. О возрасте метаморфических толщ ваханской серии (Юго-Западный Памир). - ДАН СССР, 1969, т. 189, № 4.
- Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А. и др. Потеря радиогенных изотопов аргона и стронция при тепловом мета-
- морфизме. - В кн.: I Междунар. геохим. конгр. М., 1972, т. 3, кн. 1.
- Шанин Л.Л., Иванов И.Б., Лицарев М.А. и др. О возрасте метаморфической толщи Юго-Западного Памира и времени проявления процессов ее омоложения. - В кн.: Геолого-радиологическая интерпретация несходящихся значений возраста. М.: Наука, 1973.
- Шинкаренко А.Л. Гидрохимия Тамбуканского озера. - В кн.: Тамбуканское озеро и его лечебная грязь. Ставрополь, 1954 а.
- Шинкаренко А.Л. Физико-химия донных отложений. - В кн.: Тамбуканское озеро и его лечебная грязь. Ставрополь, 1954 б.
- Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: ИЛ, 1958.
- Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М.: Атомиздат, 1965.
- Энтин А.Р. Основные закономерности размещения флюопитовых и магнетитовых месторождений в Центрально-Алданской флюопитоносной и железорудной провинции. - В кн.: Геология и петрология докембрия Алданского шита. М.: Наука, 1966.
- Яншин А.Л. Дискуссионные вопросы развития геологических наук. - Сов. геол., 1961, № 4.
- Ященко М.Л., Варшавская Э.С., Горюхов И.М. Об аномальном изотопном составе стронция в минералах из метаморфизованных пород. - Геохимия, 1951, № 5.
- Anderson R.N. Petrologic significance of low heat flow on the flanks of Slow-spreading mid-ocean ridges. - Bull. Geol. Soc. Amer., 1972, vol. 83.
- Anger G., Nielsen H., Puchelt H., Rieke W. Sulfur isotopes in the Rammelsberg ore deposit. (Germany). - Econ. Geol., 1966, vol. 61, N 3.
- Ault W.H., Kulp J.L. Isotope geochemistry of Sulfur. - Geochim. et cosmochim. acta, 1959, vol. 16, N 4.
- Barth T. Volcanic geology, hot springs and geysers of Iceland, 1950.
- Bastin E.S. Contributions to a knowledge of the lead and zinc deposits of the Mississippi Valley Region. - Geol. Soc. Amer. Spec. Pap., 1939, N 24.
- Beales F.W., Jackson S.A. Pine Point - a stratigraphical approach. - Can. Mining and Met. Bull., 1968, vol. 61, N 675.
- Berkner L.V., Marshall L.C. History of major atmospheric components. - Proc. Natl. Acad. Sci., 53, 1965a.
- Berkner L.V., Marshall L.C. On the origin and rise of oxygen concentration in the earth's atmosphere. - J. Atmos. Sci., 1965b, vol. 22.
- Berkner L.V., Marshall L.C. Limitation of oxygen concentration in a primitive plane-

- tary atmosphere. — *J. Atmos. Sci.*, 1966, vol. 23.
- Boyle R.W. The Source of metals and gangue elements in epigenetic deposits. — *Miner. deposita*, 1968, vol. 3, N 2.
- Brown J.S. Sulfur isotopes of Precambrian sulfates and sulfides in the Grenville of New York and Ontario. — *Econ. Geol.*, 1973, vol. 68, N 3.
- Burrie S.W., Schwarz H.P., Crockett J.H. A sulfur isotopic study of the White Pine Mine, Michigan. — *Econ. Geol.*, 1972, vol. 67.
- Buschendorf F., Nielsen H., Puschelt H., Ricke W. Schwefel-Isotopen-Untersuchungen am Pyrit-Sphalerit-Baryt-Lager Meggen Lenne (Deutschland) und an verschiedenen Devon-Evaporiten. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, vol. 27, N 5.
- Butlin K.R. The bacterial sulfur cycle. — *Research*, 1953, vol. 6, N 5.
- Cataldi R. Remarks of the geothermal research in the region of Monte-Amiata (Toskany-Italy). — *Bull. vulcanol.*, 1967, vol. 30.
- Cheney E.S., Jensen M.L. Stable isotopic geology of the Gas Hills, Wyoming Uranium district. — *Econ. Geol.*, 1966, vol. 61, N 1.
- Cheney E.S., Trammel J.W. Isotopic evidence for inorganic precipitation of uranium roll ore bodies. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1975, vol. 57, N 7.
- Cloud P. Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth. — *Science*, 1968, vol. 160.
- Cloud P. A working model of the primitive earth. — *Amer. J. Sci.*, 1972, vol. 272.
- Cloud P. Evolution of Ecosystems. — *Amer. Sci.*, 1974, vol. 62, N 1.
- Creigh H.B., Boato G., White D.E. Isotopic geochemistry of thermal water. — *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1954, vol. 65, N 12, pt 3.
- Creigh H. The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. — In: *Nuclear geology on geothermal areas*. Spoleto, Pisa, 1963.
- Davidson C.F. Some genetic relationships between ore deposits and evaporites. — *Inst. Mining and Met. Sec. B*, 1966, vol. 75, Bull. 717.
- Dechow E.W., Jensen M.L. Sulfur isotopes of some central African sulfide deposits. — *Econ. Geol.*, 1965, vol. 60, N 5.
- Dechow E.W., Jensen M.L. Sulfur isotopes and the origin of the Heath Steel ore deposits, New Brunswick, Canada. — *Econ. Geol.*, 1959, vol. 54, N 7.
- Deevey B.S., Nakai N. Fractionation of sulfur isotopes in lake waters. — In: *Bio-geochemistry of sulfur isotopes*. Proc. Natur. Sci. Found. Symposium Yale. Univ. New Haven, 1962.
- Deevey E.S., Nakai N., Stui ven M. Fractionation of sulfur and carbon isotopes in meromictic lake. — *Science*, 1963, vol. 139, N 3553.
- Dessau G., Jensen M.L., Nakai N. Geology and isotopic studies of sicilian sulfur deposits. — *Econ. Geol.*, 1962, vol. 57, N 3.
- Doe B.K., Hedge C.E., White D.E. Preliminary investigation of the source of lead and strontium in deep geothermal brines underlying the Salton Sea geothermal area. — *Econ. Geol.*, 1966, vol. 61, N 3.
- Donnelly T.H., Lambert I.B., Dale D.H. Sulfur isotope studies of the Mount Gunson copper deposits Pematty Lagoon, South Australia. — *Miner. deposita*, 1972, vol. 7, N 3.
- Ellis A.J. Volcanic hydrothermal area, and the interpretation of thermal water compositions. — In: *Symposium Volcanology: abstracts*. New Zealand, 1965.
- Evans T.L., Campbell D.A., Krouse H.R. A reconnaissance study of some Western Canadian lead-zinc deposits. — *Econ. Geol.*, 1968, vol. 63, N 4.
- Feely H.W., Kulp J.L. Origin of Gulf Coast salt dome sulfur deposits. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1957, vol. 41, N 8.
- Field C.W., Dymond J.R., Heath G.R., Corliss J.B., Dasch E.J. Sulfur isotope reconnaissance of epigenetic pyrite in ocean-floor basalts, Leg 34. — In: *Initial Reports of the Sea Drilling Project*. Washington: U.S. Government Print Office, 1976, vol. 34.
- Friedman I., Hardcastle K. Deuterium in interstitial waters from Reed See cores. — In: *Initial Reports of the Sea Drilling Project*. 1974, Washington: U.S. Government Print Office, vol. 23.
- Gehlen K. Schwefel-Isotope und die Genese von Erzlagerstätten. — *Geol. Rdsch.*, 1965, Bd. 55.
- Grinenko V.A., Thode H.G. Sulfur isotope effects in volcanic gas mixtures. — *Can. J. Earth Sci.*, 1970, N 5.
- Gross W.H., Thode H.G. Ore and the source of acid intrusives using sulfur isotopes. — *Econ. Geol.*, 1965, vol. 60, N 3.
- Harrison A.G., Thode H.G. Mechanism of the bacterial reduction of sulfate from isotope fractionation studies. — *Trans. Faraday Soc.*, 1958a, vol. 54, pt 1, (N 421).
- Harrison A.G., Thode H.G. Sulfur isotope abundances in hydrocarbons and source rocks of Uinta Basin, Utah. — *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1958b, vol. 42, N 11.
- Hartmann M., Nielsen H. Sulfur isotopes in the hot brine and sediment of Atlantic II deep (Red Sea). — *Marine Geol.*, 1966, vol. 4.
- Hartmann M., Nielsen H. δS^{34} — Werte in rezentan Meersedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der Westlichen Ostsee. — *Geol. Rdsch.*, 1969, Bd. 58, N 3.

- Harzer D., Pilot J., Starke R. Schwefel und Sauerstoffisotopen-verhältnisse von Baryten des sächsischen Erzgebirges. - Bergakademie 1964, Bd. 16, N 12.
- Heinrichs T.K., Reimer T.O. A sedimentary barite deposits from the archean Fig Tree group of the Barberton Mountain Land (South Africa). - Econ. Geol., 1977, vol. 72.
- Hitchon B., Krouse H.R. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada - III. Stable isotope of oxygen, carbon and sulfur. - Geochim. et cosmochim. acta, 1972, vol. 36.
- Holland H.D. Systematics of the isotopic composition of sulfur in the oceans during the Phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. - Geochim. et Cosmochim. acta, 1973, vol. 37.
- Holser W.T., Kaplan I.R. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. - Chem. Geol., 1966, vol. 1, N 2.
- Hulston J.R., Thode H.G. Variations in the ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S contents of meteorites and their relation to chemical and nuclear effects. - J. Geophys. Res., 1965, vol. 70, N 14.
- Jensen M.L. Bacteriogenic sulfur isotopic ratios in geology. - Beitr. miner. und petrogr., 1965, Bd. 11.
- Jones G.E., Starkey R.L. Fractionation of stable isotopes of sulfur by microorganisms and the role in deposition of native sulfur. - Appl. Microbiol., 1957, vol. 5, N 2.
- Jones G.E., Starkey R.L. Some necessary conditions for fractionation of stable isotopes of sulfur by desulfovibrio desulfuricans. - In: Biogeochemistry of sulfur isotopes. Proc. Nation. Sci. Found. Symposium Yale Univ. New Haven, 1962.
- Kajiwara Y., Krouse H.R., Sasaki A. Experimente study of sulfur isotope fractionation between coexistent sulfide minerals. - Earth and Planet. Sci. Lett., 1969, vol. 7.
- Kaplan I.R., Emery K.O., Rittenberg S.C. The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California. - Geochim. et cosmochim. acta, 1963, vol. 27, N 4.
- Kaplan I.R., Hulston J.R. The isotopic abundance and content of Sulfur in meteorites. - Geochim. et cosmochim. acta, 1966, vol. 30, N 5.
- Kaplan I.R., Petrowsky C. Carbon and Sulfur isotopic studies in Apollo 12 Luna Samples. - Geochim. et cosmochim. acta, 1971, vol. 35.
- Kaplan I.R., Rafter T.A., Hulston J.R. Sulfur isotopic variations in nature. Part 8. - Application to some biogeochemical problems. - N.Z.I. Sci., 1960, vol. 3, N 2.
- Kaplan I.R., Rittenberg S.C. Fractionation of isotopes in relation to the problem of elemental sulfur transport by microorganisms. - Nature, 1962a, vol. 194, N 4833.
- Kaplan I.R., Rittenberg S.C. The microbiological fractionation of sulfur isotopes. - In: Biogeochemistry of sulfur isotopes. Proc. Natur. Sci. Found. Symposium Yale Univ. New Haven, 1962b.
- Kaplan I.R., Rittenberg S.C. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. - J. Gen. and Appl. Microbiol., 1964, vol. 34, N 2.
- Kaplan I.R., Smith J.W. Concentration und isotopic composition of carbon and sulfur in Apollo 11 Lunar samples. - Science, 1970, vol. 167, N 3918.
- Kemp A.L., Thode H.G. The mechanism of the bacterial reduction of sulfate and of sulfite from isotope fractionation studies. - Geochim. et cosmochim. Acta, 1968, vol. 32, N 1.
- Krouse H.R., McCready R.G.L., Husain S.A., Campbell J.N. Sulfurisotope fractionation by salmonella species. - Can. J. Microbiol., 1967, vol. 13.
- Krouse H.R., Brown H.M., Farquharson B.B. Sulfur isotopic composition in DSDP Leg 37 cores. - Initial Report of Deep. Sea Drilling Project. Washington: U.S. Government Print Office, 1977, vol. 37.
- Kulke H.G. Metamorphism of evaporitic carbonate rocks (N W Afric Afganistan) and the formatin of lapis lazuli. - In: Proc. 25th International Geol. Congress. Australia: Abstracts, 1976, vol. 1.
- Kulp J.L., Ault W.H., Feely H.W. Sulfur isotope abundances in sulfide minerals. - Econ. Geol., 1956, vol. 5, N 2.
- Lister C.R.B. On the thermal balance of midocean ridge. - Geophys. J., 1972, vol. 26.
- Lawrence J.R. Stable oxygen and carbon isotope variations in the pore waters, carbonates and silicates. Sites 225 and 228, Red Sea. - In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. Washington: U.S. Government Print Office, 1974, vol. 23.
- Macnamara J., Thode H.G. Comparison of the isotope constitution of terrestrial and meteoritic sulfur. - Phys. Rev., 1950, vol. 78.
- Macnamara J., Thode H.G. The distribution of sulfur 34 in nature and the origin of native sulfur deposits. - Research, 1951, N 4.
- Marowsky G. Schwefel-Kohlenstoff und Sauerstoff-Isotopen untersuchung am Kupferschieferals Beitrag zur Genetischen Deutung. - Contribs. Miner. Petrol., 1969, vol. 22, N 4.
- Marshall L.C., George N.F. The evolution of oxygen and nitrogen in the Earth's atmosphere: with notes on the evolution of life on Earth, and the Martian atmosphere. - Sch. Sci. and Math., 1969, vol. 69, N 1.
- Mazor E., Wasserburg G.I. Helium, neon, argon, krypton and xenon in gas enations from Yellowstone and Lassen volcanic Na-

- tional Parks. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, vol. 29, N 5.
- McDonald M.C. Hydrogen and oxygen isotopic ratios in the waters of the Ngawa Geothermal Region, North Auckland, New Zealand. — In: Intern. Symposium on volcanology: Abstracts. New Zealand, 1969.
- Miller A., Densmore C., Degens E. et al. Hot brines and recent iron deposits in deeps of the Red Sea. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1966, vol. 30, N 3.
- Monster J., Andress E., Thode H.G. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios for the different forms of sulfur in the Orqueil meteorite and their mode of formation. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1965, vol. 29, N 7.
- Nakai N., Jensen M.L. Biogeochemistry of sulfur isotopes. — *J. Earth Sci.*, 1960, vol. 8.
- Nakai N., Jensen M. The kinetic isotope effect in the bacterial reduction and oxidation of sulfur. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1964, vol. 28, N 12.
- Naldrett A.J. The role of sulfurization in the genesis of ironnickel sulfide deposits of the Porcupine district, Ontario. — *Can. Mining. and Mett. Bull.*, 1966, vol. 59, N 648.
- Naldrett A.J., Goodwin A.M., Fischer T.L. Sulfur in Leg 37 basalts. — Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, 1977, vol. 37.
- Nielsen H. Schwefelisotope in marinen Kleislauf und des $\delta^{34}\text{S}$ der frieren Meere. — *Geol. Rdsch.*, 1966, Bd. 55.
- Nielsen H. Sulfur isotopes in the Rhinegraben evaporite sulfates. — *Abh. Geol. Landesamt, Baden - Württemberg*, 1967, N 6.
- Nissenbaum A., Presley B.J., Kaplan I.R. Early diagenesis in a reducing-fjord Saanlich Inlet, British Columbia. — 1. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1972, vol. 36, N 9.
- Ohle E.L. Some considerations in determining the origin of ore deposits of the Mississippi Valley type. — *Econ. Geol.*, 1959, vol. 54, N 5.
- Ohmoto H. Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. — *Econ. Geol.*, 1972, vol. 7, N 5.
- Ozerova N.A., Vinogradov V.I. Certain aspects of the genesis of mercury deposits. — In: I Congresso internazionale del mercurio, Barcelona, 1974, t. 1.
- Pálmasson G. On heat flow in Iceland in relation on the Mid-Atlantic ridge. In: Iceland and Mid-ocean ridges. *Vis. Isl. Björnsson-Ed. Reykjavik*, 1967.
- Pauly H. Igdlukúngvaug nickeliferous pyrrhotite texture and composition a contribution to the genesis of the ore type. København, 1958.
- Pinkney D.M., Rafter T.A. Fractionation of sulfur isotope during ore deposition in the Mississippi Valley zinc-lead district. — *Econ. Geol.*, 1972, vol. 67, N 3.
- Rees C.E. A steady-state model for sulfur isotope fractionation in bacterial reduction processes. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1973, vol. 37.
- Rees C.E. The sulfur isotope balance of the ocean: an improved model. — *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1970, vol. 7.
- Roedder E. Temperature, salinity and origin of the ore-forming fluids at Pine Point, Northwest Territories, Canada, from fluid inclusions studies. — *Econ. Geol.*, 1968, vol. 63, N 5.
- Sakai H. Fractionation of Sulfur isotopes in nature. — *Geochim. et Cosmochim. acta*, 1957, vol. 14, N 12.
- Sakai H. Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes. — *Geochim. J.*, 1968, vol. 2, N 1.
- Sakai H., Nagasawa H. Fractination of Sulfur isotopes in volcanic gases. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1958, vol. 15, N 1/2.
- Sasaki A. Sulfur isotope Study of the Muskox intrusion district of Mackenzie. — *Dep. Energy, Mines and Resour. Ottawa: Geol. Surv. Can.*, 1969, pap. 68-46.
- Sasaki A., Krouse H.R. Sulfur isotopes and the Pine Point lead-zinc mineralisation. — *Econ. Geol.*, 1969, vol. 64, N 7.
- Schneider A. The sulfur isotope composition of basaltic rocks. — *Contribs. Mineral. and Petrol.*, 1970, vol. 25.
- Seifried W.E., Shanks W.S., Bischoff J.H. Alteration and Vein formation in site 321 basalts. — Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Washington: U.S. Government Print Office, 1976, vol. 34.
- Shanks W.S., Bischoff J.L., Kaplan I.R. Sulfur isotope studies of evaporites and shales from sites 225, 227 and 228 in the Red Sea. — In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Washington: U.S. Government Print Office, 1974, vol. 23.
- Shima M., Grose W.H., Thode H.G. Sulfur isotope abundance in basic sills differentiated granites and meteorites. — *J. Geophys. Res.*, 1963, vol. 68, N 9.
- Smith J.W., Batts B.D. The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1974, vol. 38, N 1.
- Smitheringale W.G., Jensen M.L. Sulfur isotopic composition of the Triassic igneous rocks of eastern United States. — *Geochim. et cosmochim. acta*, 1963, vol. 27, N 12.
- Solomon M., Rafter T.A., Jensen M.L. Isotope studies on the Rosebery, Mount Farrell and Mount Lyell ares, Tasmania. — *Miner. deposita*, 1969, vol. 4, N 2.

- Stanton R.L., Rafter T.A. The isotopic constitution of sulfur in some stratiform lead-zinc sulfide ores. - *Miner. deposits*, 1966, vol. 1, N 1.
- Taylor R.E. Origin of the cap rock Louisiana salt domes. - *Bull. Louis. Geol. Surv.*, 1938, N 11.
- Thode H.G. Sulfur isotope geochemistry. - In: *Studies in Analytical Geochemistry*. Toronto: Univ. Toronto press, 1963.
- Thode H.G., Cragg C.B., Hulston J.R., Rees C.E. Sulfur isotope exchange between sulfur dioxide and hydrogen sulfide. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1971, vol. 35.
- Thode H.G., Kleerkoper H., McElchere n. Isotope fractionation in the bacterial reduction of sulfate. - *Research*, 1951, vol. 4, N 12.
- Thode H.G., Macnamara J., Collins C.B. Natural variations in the isotopic content of sulfur and their significance. - *Can. J. Res., Sec. B*, 1949, vol. 27, N 4.
- Thode H.G., Monster J., Dunford H.B. Sulfur isotope geochemistry. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1961, vol. 25, N 3.
- Thode H.G., Monster J. Sulfur isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. - *Mem. Amer. Assoc. Petrol. Geol.*, 1965, N 4.
- Thode H.G., Rees C.E. Measurement of Sulphure concentration and isotope ratios $^{33}\text{S}/^{32}\text{S}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ and $^{36}\text{S}/^{32}\text{S}$ in Apollo 12 samples. - *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 1971, vol. 12, N 4.
- Thode H.G., Wanless R.K., Wallouch R. The origin of nativ sulfur deposits from isotope fractionation studies. - *Geochim. et cosmochim. acta*, 1954, vol. 5, N 6.
- Tomasson J. The origin of sedimentary water beneath Vestmann Islands. - *Jökull*, 1967, vol. 17.
- Tudge A.P., Thode H.G. Thermodynamic properties of isotopic compounds of sulfur. - *Can. J. Res. Sec. B*, 1950, vol. 28.
- Vinogradov V.I. [Виноградов В.И.]. The isotopic composition of sulfur as a factor indicating of its cyclic circulation in time. - *Chem. Geol.*, 1972, vol. 10.
- Warren C.G. Sulfur isotopes as a clue to the genetic geochemistry of a roll-type uranium deposit. - *Econ. Geol.*, 1972, vol. 67.
- White D.E. Thermal waters of volcanic origin. - *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 1967, vol. 68, N 12, pt 1.
- Wilson S.H. Sulfur isotope ratios in relation to volcanological and geothermal problems. - *Bull. volcanol.*, 1966, vol. 29.
- Winoogradov W.I., Schanin L.L. Zur Frage Variationen der Schwefelisotopen - Zusammensetzung in den alten Ozeanen. - *Z. angew. Geol.*, 1969, Bd. 15, H. 1.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Природная распространенность изотопов серы, выражение результатов анализа	4
Средний состав серы Земли	5
Глава первая	
Особенности поведения изотопов серы в осадочном цикле	9
Основной геохимический цикл серы	9
Изотопное фракционирование серы при бактериальном восстановлении сульфатов	11
Особенности проявления изотопного эффекта в условиях неограниченного и ограниченного запаса сульфатов	13
Изотопный состав серы в сульфидах современных илов и молодых осадков	16
Заключение	28
Глава вторая	
Распределение изотопов серы в диагенетических образованиях осадочных пород	31
Сульфиды нижнепалеозойских отложений Прибалтики	31
Пиритные конкреции из различных осадочных пород	35
Заключение	38
Глава третья	
Фракционирование изотопов серы на стадии катагенеза осадочных пород	39
Основной источник серы и главная причина фракционирования ее изотопов	39
Изотопный состав серы эвапоритов и проблема постоянства состава океанической воды в фанерозое	44
Изотопный состав серы сероводородных газов	52
Заключение	54
Глава четвертая	
Участие серы осадочного цикла в экзогенно-эпигенетическом рудообразовании	56
Экзогенно-эпигенетические месторождения урановых руд и медистых песчаников	56
Стратиформные месторождения свинца и цинка	65
Современные металлоносные гидротермы	79
Месторождение Майданшах – модельный пример участия пластовых вод в эпиптермальном рудообразовании	89
Эпиптермальные месторождения барита	92
Месторождения самородной серы в породах осадочного чехла	98
Заключение	112
Глава пятая	
Изотопные признаки участия серы осадочного цикла в гидротермальном и магматическом процессах	114
Рудные месторождения Северного Кармазара	116
Изотопный состав серы в магматических породах и магматогенных рудах	118
О причинах изотопного фракционирования серы в гидротермальном и магматическом процессах	122
Заключение	127

Глава шестая

Изотопный состав серы областей активного вулканизма	130
Гидротермальные системы областей активного вулканизма	131
Кислые вулканические и фумарольные газы	140
Сера активных вулканических очагов	145
Вулканогенные серные руды	148
Заклучение	150

Глава седьмая

Участие серы осадочного цикла в метаморфических породах докембрия	152
Гренвилльская серия Северной Америки	153
Южное Прибайкалье	154
Юго-Западный Памир	160
Центральный Алдан	162
Южная Африка	166
Заклучение	166

Глава восьмая

О возрасте кислородной атмосферы Земли	168
Изотопный состав серы - показатель древности кислородной атмосферы	168
Гипотезы эволюционного развития кислородной атмосферы	171
Заклучение	176
Литература	178

CONTENTS

Introduction	3
Abundance of sulphur isotopes, presentation of results of the analysis	4
Average isotopic composition of the Earth sulphur	5

Chapter one

Peculiarities of behaviour of sulphur isotopes in the sedimentary cycle	9
Basic geochemical cycle of sulphur	9
Isotopic fractionation of sulphur in bacterial reduction of sulphates	11
Isotopic effect under conditions of unlimited and limited sulphur reserves	13
Isotopic composition of sulphur in sulphides of recent oozes and young sediments	16
Conclusion	28

Chapter two

Distribution of sulphur isotopes in diagenetic products of sedimentary rocks	31
Sulphides of Lower Paleozoic deposits in the Baltic region	31
Pyrite nodules of various sedimentary rocks	35
Conclusion	38

Chapter three

Fractionation of sulphur isotopes at the stage of catagenesis of sedimentary rocks	39
The main source of sulphur and the most important factor of isotopic fractionation.	39
Isotopic composition of evaporitic sulphur and problem of constancy of oceanic water composition in Phanerozoic	44
Isotopic composition of sulphur of hydrogen sulphide gases	52
Conclusion	54

Chapter four

Participation of sulphur of the sedimentary cycle in exogenic-epigenetic ore formation	56
Exogenic-epigenetic deposits of uranium ores and cupreous sandstones	56
Lead-zink stratiform deposits	65
Present metalliferous hydrothermal waters	79
Deposit Maidanshakh – a model example of stratal waters participation in epithermal ore-formation	89
Barite epithermal deposits	92
Natural sulphur deposits in the sedimentary rocks	98
Conclusion	112

Chapter five

Isotopic signs of participation of sulphur of the sedimentary cycle in hydrothermal and magmatic processes	114
Ore deposits of Northern Karamazar	116
Sulphur isotopic composition in magmatic rocks and magmatogenic ores	118
Fractionation of sulphur isotopes in hydrothermal and magmatic processes	122
Conclusion	127

Chapter six

Isotopic composition of sulphur of active volcanism areas	130
Hydrothermal systems of active volcanism areas	131
Acid volcanic and fumarol gases	140
Sulphur of active volcanic centres	145
Volcanic sulfur deposits	148
Conclusion	150

Chapter seven

Participation of sulphur of sedimentary cycle in Precambrian metamorphic rocks	152
Grenvil series of North America	153
South off Baikal region	154
South-Western Pamirs	160
Central Aldan	162
South Africa	166
Conclusion	166

Chapter eight

On age of oxygen atmosphere of the Earth	168
Isotopic composition of sulphur – an indication of the old age of oxygen atmosphere	168
Hypothesis of evolutionary development of oxygen atmosphere	171
Conclusion	176
Bibliography	178

Владимир Иванович Виноградов

РОЛЬ ОСАДОЧНОГО ЦИКЛА В ГЕОХИМИИ ИЗОТОПОВ СЕРЫ

*Утверждено к печати ордена Трудового Красного Знамени
Геологическим институтом АН СССР*

Редактор Л.А. Антоненко. Редактор издательства В.Я. Енюкова
Художник Л.С. Кассис. Художественный редактор И.Ю. Нестерова
Технический редактор Н.М. Петрякова
Корректоры Л.А. Агеева, Г.Б. Шишкова

ИБ № 17161

Подписано к печати 30.10.80. Т – 19306. Формат 70 x 108 1/16. Бумага офсетная № 1
Печать офсетная. Усл.печл. 16,8. Уч.-издл. 20,3. Тираж 750 экз. Тип. зак. 1602. Цена 3 р. 10 к.

Издательство "Наука", 117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., д. 90
Ордена Трудового Красного Знамени 1-я типография издательства "Наука",
199034, Ленинград, В-34, 9-я линия, 12

3 р. 10 к.

