

УДК 553.664:551.453

ГЕОХИМИЯ

Б. И. СРЕБРОДОЛЬСКИЙ
О СВОЕОБРАЗНЫХ УСЛОВИЯХ НАКОПЛЕНИЯ
САМОРОДНОЙ СЕРЫ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 19 VII 1974)

Ниже приведены сведения об условиях нахождения и генезисе необычных выделений серы из Гаурдакского, Гниксалганского и других месторождений, находящихся в условиях пустынного и сухого климата.

На Гаурдаке необычными, не имеющими себе аналогов среди других агрегатов серы, являются радиально-волокнистые выделения серы светложелтого до белесого цвета с длиной волокон до 6 см и шириной в десятые доли миллиметра. Кроме радиально-волокнистого, агрегаты характеризуются концентрически-зональным строением, выражающимся в ритмическом чередовании узких (1–2 мм) полосок различной окрашенной серы. Волокнистость связана с расщеплением параллельноволокнистых агрегатов во время роста.

Расщепление можно объяснить двумя причинами. Во-первых, наличием перед фронтом кристаллизации слоя, обогащенного примесями. Ими могут быть не только посторонние вещества (обычно глинистые частицы), но и небольшие кристаллики серы. Примеси захватываются растущим агрегатом серы и действуют как клин, расщепляющий его на отдельные индивиды и изгибающий под различными углами вследствие пластических деформаций. Во-вторых, причиной расщепления может быть различие в ретикулярных плотностях растущих волокнистых кристалликов серы. При росте происходит постепенное искривление решетки, сопровождающееся уменьшением относительной доли боковой поверхности, которая имеет максимальное поверхностное натяжение, и увеличением доли поверхности с минимальным поверхностным натяжением.

Химический состав волокнистой серы (%): SiO_2 0,24; Fe_2O_3 0,34; CaO 0,34; H_2O 4,84; SO_3 0,64; $\text{S}_{\text{вл}}$ 94,00; Σ 100,40.

Вместе с волокнистой отмечена мелкозернистая сера шоколадного цвета, а также кристаллики и зернистые агрегаты лимонно-желтой серы.

Описанные разности обогащены серной кислотой (pH 1–0,5), в связи с чем ассоциирующийся с серой гипс перешел в ангидрит.

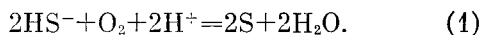
На Гник-Салгане (Предгорный Дагестан) в окисленных рудах с заметным количеством свободной серной кислоты встречены оригинальные сталактитоподобные выделения кристаллически-зернистой серы длиной до 3 и шириной до 0,5 см. Местами они покрыты мелкими дипирамидальными кристалликами серы. Кристаллы свободны от аксессуаров роста, обычных на многогранниках серы других месторождений, ребра их закруглены, грани испещрены концентрическими и спиралевидными впадинами, указывающими на то, что сера возникла при окислении свободного сероводорода в газовой фазе.

На других месторождениях в условиях пустынного климата серообразование в нижних участках зоны окисления также характеризовалось кислой средой минералообразования (pH $\leq$ 1). Как и в аналогичной зоне Гаурдака, кальцит в серных рудах отсутствует. Кристалломорфология серы существенно отличается от таковой в рудах серно-кальцитового состава. Рост кристаллов серы в сильно кислой среде сказался не только на их окантовке,

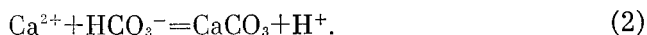
но и на скульптуре граней. Среди скульптурных узоров отмечены круглые и эллипсоидальные углубления с концентрическим и спиральным положением слоев роста. На кристаллических плоскостях встречены правоспиральные скульптуры роста. Вторичный гипс в нижних участках зоны окисления отчетливо замещается скрытокристаллической и мелкозернистой серой коричневого цвета, очень похожей на таковую Гаурдака.

Самородная сера образуется в значительном интервале рН. На месторождениях среди осадочных пород она обычно сопровождается кальцитом. Работами М. Ф. Стащука доказано, что совместное выпадение этих минералов начинается с $pH > 4$ (рис. 1). Начиная с этого рубежа содержание серы, выпавшей из сероводородной воды, которая находится в равновесии с кальцитом, составит 24–25 %.

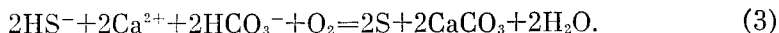
Образование серы в щелочных условиях можно выразить такой реакцией:



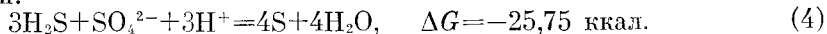
Окисление гидросульфидного иона требует расхода H -ионов и приводит в связи с этим к подщелачиванию среды. Если среда будет насыщена бикарбонатом кальция, то расход H -иона на окисление гидросульфидного иона будет компенсироваться переходом бикарбоната в карбонат по реакции:



Совместный ход обеих реакций выразится так:



Процесс образования серы в сильно кислой среде описан. Он проходит по реакции:



Однако поставленные М. Ф. Стащуком прецизионные эксперименты с экспозицией один год, при широком интервале рН (2–8,2), разной концентрации раствора в присутствии нейтральных солей (K_2SO_4), способствующих взаимодействию одноименных ионов (SO_4^{2-} и S^{2-}), показали невозможность протекания реакции (4) в указанном интервале рН.

При формировании скоплений серы в области низких значений рН может иметь место такая реакция:



Окисление сероводорода кислородом может произойти в водном растворе и в газовой фазе. В ходе первого процесса возникнут кристаллы серы, грани которых покрыты линиями слоев роста. Непосредственное окисление свободного сероводорода в газовой фазе кислородом будет способствовать возникновению кристаллов, грани которых росли спирально по винтовым дислокациям.

По расчетам М. Ф. Стащука, для начала окисления сероводорода при его парциальном давлении 1 атм. достаточно $P_{O_2 \text{ парц}} = 10^{-28}$ атм.

Однако в ходе реакции (5) из схемы серообразования совсем исключается вторичный гипс, повсеместно распространенный в зоне окисления месторождений. Гипс часто замещается скрытокристаллической и кристаллически-зернистой серой. Механизм этого процесса представляется нам таким образом.

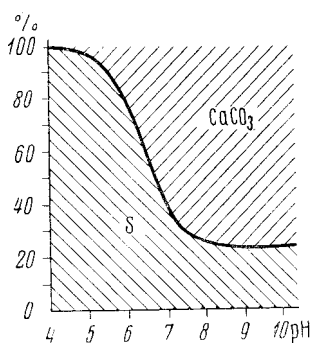
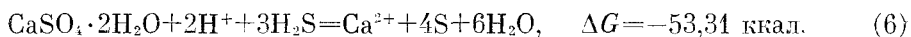


Рис. 1. Соотношение карбоната кальция и серы в твердой фазе при окислении сероводорода из раствора, насыщенного по отношению к карбонату кальция, при разных значениях рН (по данным М. Ф. Стащука)

При окислении серы и сажистых сульфидов железа в водных растворах образуется серная кислота. Отправные положения этого процесса в условиях пустыни, в которых находятся названные месторождения, даны в ряде работ (¹, ²) и др.). В нижней части зоны окисления, куда опускаются растворы с $pH \leq 1$, происходит взаимодействие растворов сульфата кальция с сероводородом, который периодически поступает из нижних горизонтов месторождения. Схематически это можно выразить реакцией:



Для протекания реакции в сторону образования серы (при условии, что кислая среда задана только серной кислотой с $pH \approx 1$) достаточно всего 0,02 мг/л H_2S . При меньшем количестве H_2S (и той же кислотности) сера будет окисляться до серной кислоты. Расчетная величина Eh реакции (6) равна +260 мв. Это довольно большое значение, но меньшее, чем известное (³) значение Eh (+700 мв) для измененных сероносных пород Гаурдака. При Eh больше +260 мв реакция (6) не будет протекать из-за недостатка сероводорода. Меньшее +260 значение Eh будет способствовать вынадеванию серы. Количество образующихся при этом ионов кальция не будет превышать $10^{-3,5}$ г-ион/л.

Результаты проделанной работы расширяют наши представления о минералообразующих процессах в пустыне и указывают на реальную возможность образования скоплений серы в очень кислой среде при взаимодействии раствора сульфата кальция с сероводородом.

Автор благодарен М. Ф. Стацуку за консультации при выполнении работы.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступило
16 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Е. Ферсман, Сера, т. 1, 1926. ² А. В. Сидоренко, Вопросы минералогии осадочных образований, кн. 3-4, Львов, 1956, стр. 516. ³ Г. М. Вдовиченко, И. С. Лазарев, Геохимия и минералогия серы, «Наука», 1972, стр. 163.