

М. Ф. СТАЩУК, Э. М. ДОРФМАН, Н. П. СЕРОВА

**ПРИМЕНИМОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА
СУЛЬФАТ-ИОНОМ ПРИ ОБЪЯСНЕНИИ ГЕНЕЗИСА
СЕРНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ**

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 17 XI 1970)

Серные месторождения осадочного генезиса тесно связаны с гипсоангидритовыми толщами. Поэтому такая генетическая связь используется во всех гипотезах серообразования.

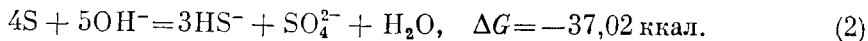
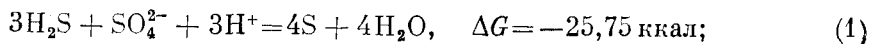
Широко распространенным в настоящее время является представление о метасоматическом образовании серных месторождений. Суть его в следующем: гипсы сульфатных толщ редуцируются органическим веществом — при этом образуется углекислый газ, сероводород и кальцит; кислородом воздуха (или поверхностных вод) сероводород окисляется до серы, которая откладывается совместно с кальцитом.

В связи с обнаружением серы на больших глубинах (более 2000 м) процесс окисления сероводорода кислородом для гипотезы метасоматоза оказался трудно объяснимым звеном. Поэтому сторонниками этой гипотезы ведутся интенсивные поиски процессов, которыми можно было бы объяснить окисление сероводорода без участия кислорода. В этом смысле больше других привлекает к себе внимание реакция окисления сероводорода сульфат-ионом.

Для геологических целей возможность протекания такой реакции при нормальных температурах исследована Г. Фили и И. Калпом ⁽¹⁾. Эксперименты были поставлены в условиях контакта реагирующих веществ с кислородом воздуха. Для контроля ставились холостые опыты, позволявшие выяснить скорость приращения серы при окислении сероводорода кислородом воздуха в дистиллированной воде или растворе поваренной соли. При скорости образования сероводорода в холостых опытах 3—4 мг/день скорость образования серы в аналогичных опытах с солями сульфатов составляла 11—26 мг/день. При этом, как указывают исследователи, количество серы увеличивалось с увеличением концентрации сульфат-иона в растворе. Из этого был сделан вывод, что приращение скорости образования серы связано с дополнительным влиянием реакции окисления сероводорода до серы сульфат-ионом.

К сожалению, в этих экспериментах однозначность полученных выводов вызывает сомнение. Окисление сероводорода кислородом воздуха зависит от чрезвычайно большого числа факторов каталитического характера.

Термодинамические расчеты окисления сероводорода сульфат-ионом также свидетельствуют не в пользу выводов, полученных Г. Фили и И. Калпом. Для кислых и щелочных условий можно написать следующие реакции:



Реакция (1), протекающая в кислой среде, направлена в сторону образования серы. В реакции (2), протекающей в щелочной среде, идет обрат-

ный процесс: сера диспропорционирует на сульфат и сероводород. Таким образом, даже формальные предпосылки не позволяют предполагать, что реакция окисления сероводорода сульфатом протекает во всем диапазоне рН. Опыты Г. Фили и И. Калпа проходили в нейтральной среде, и уже этот факт вызывает сомнение относительно того, что авторы действительно имели дело с восстановлением сульфат-иона сероводородом и что приращение серы связано именно с этим процессом.

Фактические данные усиливают это сомнение. Процесс образования серы в сильноокислой среде по реакции (1) описан в литературе (2). Были попытки использования этого процесса в промышленных целях (3). Влияние восстановления сульфата сероводородом учитывается в аппарате для генерации сероводорода (4).

Вместе с тем, диспропорционирование серы в сильно щелочной среде также не вызывает сомнений (5). При взаимодействии серы со щелочью образуются полисульфидные растворы. Это значит, что идет реакция образования сероводорода и сульфата (или сульфита) и дальнейшее взаимодействие сульфидного иона с серой с образованием полисульфидов.

Таким образом, мы имеем два крайних случая, соответствующих теоретическим представлениям, которые описываются реакциями (1) и (2). В соответствии с указанными реакциями можно построить диаграмму термодинамических полей устойчивости соединений серы. Диаграмма приобретает достаточно наглядный вид, если воспользоваться координатами Eh — рН. Для 25° поля устойчивости соединений серы имеют расположение, показанное на рис. 1 (6).

В соответствии с этой диаграммой в кислой среде поля устойчивости сероводорода и сульфата не контактируют между собой. Между ними находится поле устойчивости серы. В то же время в щелочной среде нет места для стабильной серы. Если она и появляется, то вполне допустимо ее превращение в сульфат и сероводород.

Задаваясь целью выяснить возможности протекания этих реакций в зависимости от среды, мы предприняли следующие эксперименты.

Для выяснения количества серы, редуцирующейся из сульфата при его взаимодействии с сероводородом, использовался меченный S^{35} сульфат кальция. Через растворы с меченым по сере сульфатом в течение нескольких часов пропускался сероводород до полного насыщения. Контролем служила величина рН, которая при полном насыщении сероводородом опускалась примерно до 4,1. Затем пробы из реакционного сосуда переливались в склянки темного цвета и оставлялись на длительное время. Естественно, при такой постановке опытов мы не старались избегать контакта реакционной смеси с воздухом в связи с тем, что мерой редуцированной серы окажется только меченая сера. По истечении определенного времени выпавшая из раствора сера экстрагировалась бензолом. Бензольный экстракт тщательно промывался водой до того момента, пока в промывных водах число импульсов не превышало фонового содержания.

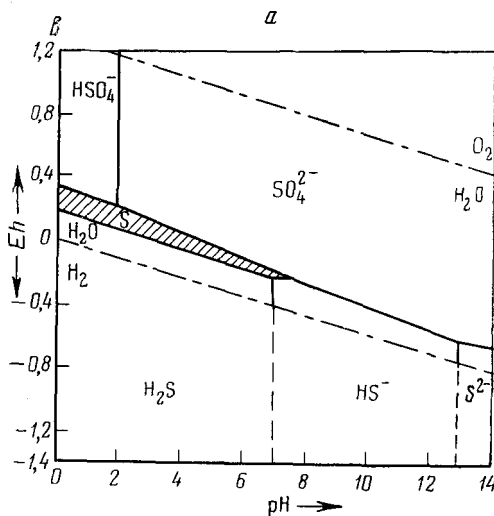


Рис. 1. Поля устойчивости различных форм серы при $\Sigma S = 10^{-1}$ мол/л при 25°

Промытый бензольный экстракт высушивался, и сухой остаток исследовался на радиоактивность на приборе ПП-16. Количество серы определялось по градуировочному графику. Для проверки возможности протекания реакции изотопного обмена $S^{35}O_4^{2-} \rightleftharpoons H_2S^{35}$, равно как и для оценки влияния сульфатредуцирующих бактерий, была исследована радиоактивность осадка CdS, которым связывался остаточный сероводород реакционной смеси. Радиоактивность осадка CdS оказалась равной фону, что свидетельствует об отсутствии как изотопного обмена, так и участия микробиологических сульфатредуцирующих процессов. Отсюда можно было сделать заключение, что радиоактивность серы, которая экстрагируется бензолом, обусловлена только реакцией (1).

Как показали эксперименты, в течение первого месяца радиоактивность серы соответствует фону. За 3 месяца восстанавливается $3,9 \cdot 10^{-5}\%$ сульфата; за 6 месяцев $6,2 \cdot 10^{-3}\%$ сульфата.

Таким образом, если в серной кислоте процесс взаимодействия сероводорода с сульфатом идет достаточно интенсивно, то с увеличением pH до 4,1 скорость этого взаимодействия резко снижается. Экстраполяция процесса до нейтральных pH позволяет предполагать еще более резкое снижение скорости.

Эксперимент по диспропорционированию серы состоял в том, что тонкомолотую серу квалификации х. ч. кипятили в воде при продувке аргоном. Отходящие газы проходили через обратный холодильник и поступали в раствор уксуснокислого кадмия. Сероводород, образовавшийся при диспропорционировании, связывался в сульфид кадмия, давая оранжевый осадок.

Постановка эксперимента при 100° обуславливалась следующими причинами. Во-первых, при повышении температуры скорость реакции увеличивается. Во-вторых, термодинамическое поле устойчивости серы с повышением температуры сдвигается в кислую область, как это показано (⁶). Поэтому экспериментом при 100° и нейтральной среде мы добивались того же эффекта, который должен был бы иметь место при 25° и слабощелочной среде. Но в наших условиях скорость реакции диспропорционирования значительно возрастала, и окрашивание раствора сульфида кадмия наступало уже через несколько часов.

В подтверждение теоретической возможности направления реакций по уравнениям (1) и (2) проведенными опытами, по крайней мере качественно, выясняется, что по направлению от сильно кислой и сильно щелочной среды к нейтральным условиям скорость обоих процессов резко замедляется и вблизи нейтральных условий реакции практически прекращаются.

Поэтому попытки объяснения метасоматоза в серных месторождениях с применением реакции (1) должны быть ограничены только кислой областью природных сред. Они, следовательно, могут быть приемлемы лишь для частных случаев и локальных участков. Возможность, по распространенному мнению, формирования всего серного месторождения при помощи окисления сероводорода сульфат-ионом нам кажется нереальной в связи с буферным влиянием всегда сопутствующих сере карбонатов кальция, благодаря которым нельзя ожидать значительного понижения pH.

Поступило
10 XI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Feely, I. L. Kulp, Bull. Assoc. Petrol. Geol., 41, № 8, 1802 (1957).
² Г. Реми, Курс неорганической химии, 1, М., 1963. ³ А. П. Скурников, В. Ф. Ларин, Т. Г. Тимофеева. ЖПХ, 40, № 1, 16 (1967). ⁴ Р. М. Левит, Зав. лаб., 27, № 3, 352 (1961). ⁵ E. Schulek et al., A. Magyar tud. akad. Kem. tud. oszt. körl., 7, № 1, 91 (1956). ⁶ И. Б. Дьячкова, И. Л. Ходаковский, Геохимия № 11, 1358 (1968).