

В. И. ГЕРАСИМОВСКИЙ, С. Я. КУЗНЕЦОВА

О ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ СЕРЫ В ЭФФУЗИВНЫХ ПОРОДАХ РИФТОВЫХ ЗОН ВОСТОЧНОЙ АФРИКИ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 1 VI 1971)

Сера, как известно, находится в породах в форме сернистых соединений (S^{2-}), сульфатных соединений (S^{6+}), в свободном состоянии (самородная сера) и в виде серусодержащих органических соединений. Серу в виде S^{2-} обычно подразделяют на так называемую сульфидную, которая выделяется при разложении пород разбавленной соляной кислотой и связана с сульфидами, растворимыми в HCl, и силикатами, содержащими анион S^{2-} в боковой цепи (минералы группы содалита), и так называемую пиритную, связанную с сульфидами, нерастворимыми в разбавленной соляной кислоте.

Сульфатная сера может присутствовать в породах: 1) в виде сульфатных минералов (барит, ангидрит) и силикатов, содержащих анион SO_4^{2-} в боковой цепи (нозеан, гаюин); 2) изоморфно замещая кремний в большинстве породообразующих силикатных минералов (¹); 3) растворенная в составе газовой-жидких включений различных минералов.

Сера, присутствующая в породах в виде серусодержащих органических соединений, может быть как биогенного, так и абиогенного происхождения. Соединения такого типа довольно широко распространены в природе. Так, в битуминозном веществе углистых хондритов среди прочих органических соединений обнаружены гетероциклические серусодержащие соединения — тиофены. В настоящее время установлено, что они образовались в результате радиогенного синтеза, т. е. имеют химическое происхождение (²).

Все органические соединения, идентифицированные в метеоритах, известны и в земных условиях. Разнообразные сернистые органические соединения определены в нефтях (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены, тиофаны), в осадочных горных породах (^{3, 4}). Есть обширные данные о присутствии органического вещества в горных породах эндогенного происхождения (⁵⁻⁹). Изучению химического состава и геологических условий проявлений битумоидов в эндогенных породах посвящен ряд работ; в частности, детальное изучение органического вещества изверженных и метаморфических пород Кольского полуострова и других районов провел И. А. Петерсилье (¹⁰⁻¹²). Битумоиды этих пород содержат парафиновые и ароматические углеводороды, а также органические соединения, в которые входят кислород, азот и сера. В карбонатах из Ковдорского массива ультраосновных и щелочных пород Кольского полуострова органические соединения составляют 0,004—0,02%; битуминозное вещество содержит маслянистые и осмоленные группы (¹³). Органические соединения сходного состава найдены в вулканических трубках Сибирской платформы (^{14, 15}). Опубликованы результаты изучения органических минералов, возможно, эндогенного происхождения, встреченные на Южном Урале, в Закарпатье и в других местах (^{16, 17}). В колчеданных рудах Урала содержание битумоидов достигает 0,2%. Они представлены главным образом парафиновыми углеводородами; кроме того, в них есть и ароматические структуры, алифатические и ароматические эфиры. По элементарному составу эти битумоиды содержат (%): С 62,74—75,56, Н 8,30—9,25, золь 3,2—8,16 (¹⁸).

Битумоиды отмечены и в эффузивных породах (сотые и тысячные доли процента). По Н. А. Кудрявцеву (¹⁹), битумоиды эффузивных пород Армении состоят главным образом из парафиновых и нафтенно-ароматических углеводородов. Их элементарный состав (%): С 75,8, Н 11,17, N + S + O 13,03. Эти органические соединения сходны с битумами современных осадков.

Данных о количественных соотношениях различных форм нахождения серы в магматических породах очень мало. Обычно определяют лишь общее содержание серы и значительно реже — отдельно сульфатную и сульфидную серу. По данным Рикке (⁴), в эффузивных породах сульфатной серы гораздо больше, чем сульфидной; например, в кислых интрузивных породах на долю сульфатной серы приходится около 28%, сульфидной 72%, а в кислых эффузивных породах соответственно 89 и 11%. Высокое содержание сульфатной серы (около 74%) отмечается им и в эффузивных основных щелочных породах, содержащих нефелин и лейцит.

Нами выполнены исследования по изучению форм нахождения серы в эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африки — в нефелините из вулкана Хананг (Танзания) и лейцитите из вулкана Високе (Руанда). Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание различных форм серы в породах

Форма нахождения серы	Обр. № 11001, нефелинит		Обр. № 11643, лейцитит	
	% от веса породы	% от общ. содерж. серы	% от веса породы	% от общ. содерж. серы
Сульфидная сера	0,0256	13,34	0,0086	23,12
Пиритная сера	0,0564	29,39	0,0044	11,83
Сульфатная сера	0,0716	37,31	0,0080	21,50
Свободная (самородная) сера	0,0085	4,43	0,0067	18,01
Органическая сера	0,0298	15,53	0,0095	25,54
Σ S	0,1919	100,00	0,0372	100,00
Общая сера (из отдельных навесок)	0,2198		0,0359	

Определение различных форм соединений серы (сульфидной, сульфатной, свободной, пиритной и органической) производилось из одной навески по методу, разработанному Э. А. Остроумовым и усовершенствованному И. И. Волковым (²⁰).

Для определения сульфидной серы навеску породы 0,5—1,0 г обрабатывали в колбе прибора разбавленной HCl (1:3) при нагревании в токе CO₂. Выделяющийся при разложении сульфидов сероводород отгоняли и поглощали следующим раствором: 50 г ацетата цинка, 10 г ацетата натрия и 0,05 г хлористого натрия в 1 л раствора. Непосредственное определение проводили колориметрическим методом, основанным на реакции Каро — Фишера (образование метиленовой сини при взаимодействии сульфид-иона с диметилпарафенилендиаминном в присутствии Fe³⁺ (^{21, 22})). Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре ФЭКН-57 с желтым светофильтром. Метод позволяет определять 1 мкг серы в 50 мл раствора. Относительная ошибка составляет 5% для содержаний серы порядка десятых долей процента, 10% — для сотых и тысячных и 20% — для десятитысячных долей процента.

После определения сульфидной серы раствор с осадком фильтровали. В фильтрате содержится сульфатная сера, в осадке — свободная, пиритная и органическая. Сульфатную серу восстанавливали специально приготовленным реактивом двуххлористое олово — фосфорная кислота в квар-

цевом приборе в токе CO_2 ; выделяющийся при этой реакции сероводород поглощали раствором ацетата цинка. Закачивалось определение колориметрически.

Определение остальных форм соединений серы сводилось к их последовательному извлечению, переводению в сульфаты, восстановлению сульфатов до сероводорода и, наконец, колориметрированию.

Элементарную серу извлекали экстракцией ацетоном в экстракционном аппарате системы Н. И. Червякова с последующим окислением ее до сульфатной обработкой раствором брома в четыреххлористом углероде и концентрированной азотной кислотой. Остаток, содержащий пиритную и органическую серу, обрабатывали разбавленной азотной кислотой (уд. вес 1,20) в толстостенной колбе с припаянной пробкой емкостью 100 мл, в которую помещали 40—50 стеклянных бус. Для извлечения пиритной серы содержимое колбы оставляли стоять при комнатной температуре в течение 5 дней, тщательно взбалтывая по нескольку раз в день, затем фильтровали; фильтрат выпаривали досуха на водяной бане и обрабатывали 2—3 раза конц. HCl для полного удаления HNO_3 . Остаток растворяли в HCl , в растворе определяли содержание пиритной серы.

Остающуюся в осадке серу органических соединений извлекали двукратной обработкой конц. HNO_3 и KMnO_4 с последующим выпариванием досуха, затем обработкой раствором брома в CCl_4 и концентрированной азотной кислотой, потом снова HNO_3 и KMnO_4 и, наконец, 2—3 раза HCl для полного удаления HNO_3 .

Общее содержание серы определяли из отдельной навески окислением всей серы породы до сульфатов по методу Аллена и Бишофа ⁽²³⁾ (обработкой раствором брома в CCl_4 и азотной кислотой), восстановлением сульфатов до сероводорода и колориметрическим определением его по реакции образования метиленовой сини.

Табл. 1 показывает, что в эффузивных породах рифтовых зон Восточной Африки — нефелините и лейцитите — формы нахождения серы различны: сульфатная, сульфидная, пиритная, свободная и органическая. В нефелините из общей суммы серы на долю сульфатной приходится 37,31%, а сернистых соединений (сульфидная и пиритная сера) 42,73%; в лейцитите же соответственно 21,50 и 34,95%. Эти результаты противоречат данным Рикке ⁽¹⁾, согласно которым в эффузивных породах сульфатная сера преобладает над сульфидной и пиритной. Количественное определение свободной и органической серы в нефелините и лейцитите представляет большой интерес, поскольку такие данные для магматических пород отсутствуют. Установлено довольно высокое относительное содержание органической серы в нефелините, 15,53% от суммы содержания серы в породе, а в лейцитите ее еще больше, 25,54%.

Отсутствие сведений о содержании свободной и органической серы в эффузивных породах, несоответствие наших данных по этой группе пород с результатами Рикке показывают, что геохимия серы в эффузивных породах изучена недостаточно. Необходимы дальнейшие исследования в различных регионах мира.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
18 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Rieke. *Geochim. et cosmochim. acta*, **21**, № 1/2, 35 (1960). ² Г. П. Вдовыкин, Углеродистое вещество метеоритов, «Наука», 1967. ³ А. Ф. Добрянский, Геохимия нефти, 1948. ⁴ А. Ф. Добрянский, Химия нефти, 1961. ⁵ Н. А. Кудрявцев, Нефть, газ и твердые битумы в изверженных и метаморфических породах, 1959. ⁶ П. Н. Кропоткин, К. А. Шахварстова, Проблема миграции нефти и формирования нефтяных и газовых скоплений, 1959. ⁷ Л. Н. Капченко, Тр. Всесоюз. нефт. н.-и. геол.-разв. инст., в. 212 (1963). ⁸ P. C. Sylvester-Bradley, R. J. King, *Nature*, **198**, № 4882 (1963). ⁹ Н. А. Орлов, В. А. Успен-

ский, Минералогия каустобиолитов, Изд. АН СССР, 1936. ¹⁰ И. А. Петерсилье, Сборн. Химия земной коры, 1, Изд. АН СССР, 1963. ¹¹ И. А. Петерсилье, Геология и геохимия природных газов и дисперсных битумов некоторых геологических формаций Кольского полуострова, «Наука», 1964. ¹² И. А. Петерсилье, Е. Д. Андреева, Е. В. Свешникова, ДАН, 161, № 3 (1965). ¹³ Н. С. Бескровный, Т. Э. Баранова, ДАН, 149, № 4 (1963). ¹⁴ Н. С. Бескровный, Тр. Всесоюз. нефт. н.-и. геол.-разв. инст., в. 163 (1960). ¹⁵ Ю. И. Пиковский, А. Н. Гусева, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1963). ¹⁶ В. Н. Флоровская, Г. П. Зарайский, Р. Б. Зезин, ДАН, 157, № 5 (1964). ¹⁷ И. В. Гринберг, Н. С. Бродова и др., Сборн. Геология и геохимия нефт. и газ. месторожд., III, Киев, 1965. ¹⁸ С. Н. Иванов, Г. А. Курицина, Е. А. Глебовская, Геохимия, № 3 (1964). ¹⁹ Н. А. Кудрявцев, ДАН, 119, № 6 (1958). ²⁰ Э. А. Остроумов, Б. Н. Иванов-Эмин, Методы определения серы, 1945. ²¹ J. K. Fogo, M. Rorowsky, Anal. Chem., 21, 732 (1949). ²² L. Gustafsson, Talanta, 4, № 4, 227 (1960). ²³ А. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород, Изд. АН СССР, 1961.