

Использование неидеальных термодинамических моделей сфалерита и пирротина в компьютерном моделировании гидротермальных систем

Ю. В. Лаптев¹, Ю. В. Шваров²

¹Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск

²Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва
laptev@igm.nsc.ru, факс: 8 (383) 335 6458, тел.: 8 (383) 333 3026

Ключевые слова: сфалерит, пирротин, твердые растворы, компьютерное моделирование.

Ссылка: Аксюк, А. М, А. А. Конышев (2011), Использование неидеальных термодинамических моделей сфалерита и пирротина в компьютерном моделировании гидротермальных систем, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6062, doi:10.2205/2011NZ000192.

Сфалерит, кубическая форма твердого раствора ZnS–FeS, является важнейшим минералом сульфидных полиметаллических руд гидротермального происхождения. Широко известны предложения по использованию состава этого твердого раствора как индикатора физико-химических условий рудообразования (температура, давление, фугитивность серы). Надежность решения этих задач в первую очередь определяется изученностью термодинамических свойств этого раствора. Варианты построения термодинамической модели твердого раствора ZnS–FeS изложены в статье Дельгадо и Солера [Delgado and Soler, 2005]. Первые классические экспериментальные данные Бартона и Тулмина [Barton and Toulmin, 1966] по исследованию тройной системы Zn–Fe–S легли в основу регулярной симметричной модели с максимумом положительной избыточной энергии смешения ZnS и FeS при мольной доле $x_{\text{FeS}} = 0.5$ [Fleet, 1975], построенной только для 850 °C и P = 1 бар. Данные Бартона и Тулмина [Barton and Toulmin, 1966] в полном объеме ($T = 580\text{--}850$ °C), а также результаты опытов Скотта и Барнса [Scott and Barnes, 1971] при более низких температурах ($T = 331\text{--}524$ °C) были использованы для построения асимметричной модели смешения ZnS и FeS [Hutcheon, 1978]. В приложении к сфалеритовому твердому раствору Балабиным и Саком [Balabin and Sack, 2000] реализован также метод вариации кластеров (CVM), требующий детализации структуры вещества и сложного численного подхода.

Наиболее удобной для применения представляется интегрированная модель смешения сфалерита, построенная Дельгадо и Солером [Delgado and Soler, 2005]. На основе большой экспериментальной базы (279 опытов по опубликованным данным) ими проведен экспертный анализ результатов в пространстве $P\text{--}T$ переменных для буферных ассоциаций пирит–пирротин–сфалерит и троилит–сфалерит. Построена асимметричная модель с вычисленными значениями коэффициентов активности FeS ($\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$) и ZnS ($\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}}$), избыточной энергии Гиббса (G_{ex}) и смешения (G_{mix}), которая по утверждению авторов обладает предсказательными свойствами в диапазоне температур 300–850 °C и давлений 1–10000 бар.

Если исследователь не располагает моделью неидеальности сфалерита, он вынужден при компьютерном моделировании равновесий в гидротермальных системах использовать модель идеального твердого раствора ZnS–FeS ($\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$ и $\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}}$ равны 1), что, как показано ниже, дает неадекватные результаты. Для учета неидеальности сфалерита создан внешний модуль “ZnS_FeS”, работающий совместно с программным комплексом HCh и базой термодинамических данных Unitherm [Шваров, 2008]. В его основу положены функциональные зависимости коэффициентов активности $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$ и $\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}}$ от состава сфалерита по данным Дельгадо и Солера [Delgado and Soler, 2005]. Целью наших расчетов с использованием модуля “ZnS_FeS” являлись демонстрация его методических возможностей и проверка соответствия имеющимся в литературе экспериментальным данным. Полученные результаты позволили спрогнозировать изменение состава сфалерита в ряду его ассоциаций с пиритом и пирротинном, пиритом и магнетитом, пиритом и баритом при температурах 200–350 °C как функцию фугитивности серы.

Методическая основа модуля “ZnS_FeS”

Пользовательский модуль “ZnS_FeS” предназначен исключительно для расчета свойств сфалерита – твердого раствора ZnS–FeS. Он динамически подключается к программе Gibbs пакета

ЛАПТЕВ И ШВАРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

НСн и вызывается при необходимости выполнения расчетов. По текущим параметрам твердого раствора (состав, температура, давление) в нем по принятым уравнениям вычисляются коэффициенты активности FeS и ZnS с их последующим возвращением программе Gibbs. Метод Дельгадо и Солера [Delgado and Soler, 2005] использует субрегулярную модель твердого раствора, в котором избыточная энергия смешения Гиббса (G_{ex} , J/mol) задается уравнением

$$\overline{G}_{ex} = x_1 x_2 (x_1 W_1 + x_2 W_2),$$

где x_1 и x_2 – мольная доля FeS и ZnS в сфалерите, W_1 и W_2 – энергии взаимодействия мишалов FeS и ZnS. Значения этих параметров рассчитываются по формулам, предложенными авторами модели (J/mol):

$$W_1 = -641.280 + 0.572 \cdot P + 12.118 \cdot T,$$

$$W_2 = -3326.356 - 0.052 \cdot P + 1.769 \cdot T.$$

В субрегулярной модели коэффициенты активности компонентов определяются выражениями:

$$RT \ln \gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}} = x_2^2 [x_1 (2W_1 - W_2) + x_2 W_2],$$

$$RT \ln \gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}} = x_1^2 [x_1 W_1 + x_2 (2W_2 - W_1)].$$

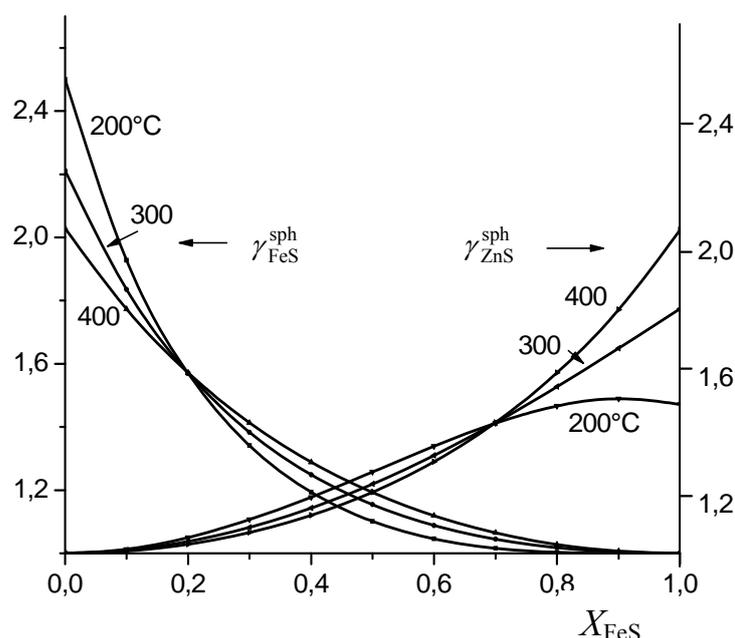


Рис.1. Зависимости $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$ и $\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}}$ от величины X_{FeS} в сфалерите для температур 200, 300 и 400 °C ($P = 1$ бар)

Вычисленные по этим выражениям зависимости $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$ и $\gamma_{\text{ZnS}}^{\text{sph}}$ от X_{FeS} для температур 200–400 °C и давления 1 бар приведены на рис. 1.

Результаты расчетов

Компьютерное моделирование проведено для гидротермальных систем с подбором условий, при которых происходило образование пирита и сфалерита, ассоциирующих или с пирротинном (1), или с магнетитом (2), или с баритом (3). В варианте идеальной модели за стандартное состояние крайних членов твердого раствора ZnS-FeS были приняты кубическая модификация чистого сфалерита ZnS и троилит FeS с гексагональной структурой. В неидеальной модели сфалерита твердого раствора троилитовый член был заменен на FeS с формально принятой сфалеритовой структурой. Такой подход является принятым при описании моделей твердого раствора по типу замещения [Hutcheon, 1978; Delgado and Soler, 2005]. Этим самым в системе с двумя твердыми растворами (сфалеритовым и пирротинным) предполагается равновесие реакции $\text{FeS}_{\text{po}} \leftrightarrow \text{FeS}_{\text{sph}}$ с константой $K_1 = a_{\text{FeS}}^{\text{sph}} / a_{\text{FeS}}^{\text{po}}$. Стандартная свободная энергия этой реакции равна $\Delta G_R = 2226.696 + 0.288 \cdot P + 1.434 \cdot T$, J/mol [Delgado and Soler, 2005].

ЛАПТЕВ И ШВАРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Базовое равновесие, определяющее состав сфалерита, имеет вид $\text{FeS}_{\text{sph}} + 0.5\text{S}_{2(\text{gas})} \leftrightarrow \text{FeS}_2$ с константой $K_2 = 1/[X_{\text{FeS}}^{\text{sph}} \times \gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}} \times (f_{\text{S}_2})^{0.5}]$. Изменение фугитивности серы в ряду указанных ассоциаций позволило продемонстрировать влияние неидеальности модели твердого раствора ZnS-FeS (коэффициента активности $\gamma_{\text{FeS}}^{\text{sph}}$ в записи константы равновесия 2) на его состав. Расчеты проведены для температур 200, 250, 300 ($P = 100$ бар) и 350 °C ($P = 150$ бар).

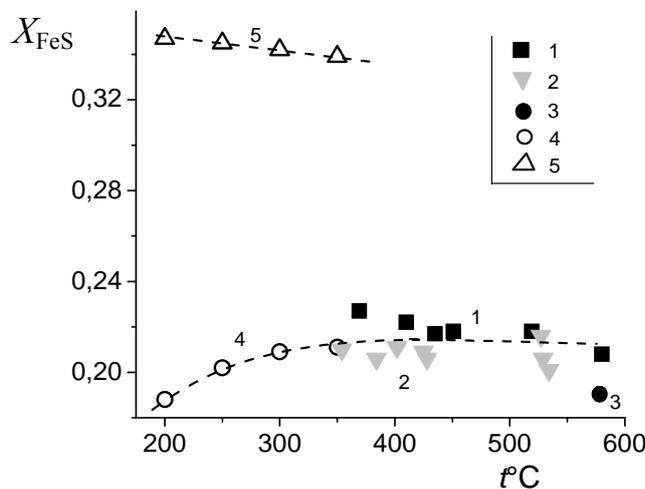


Рис.2. Экспериментальные данные по величине мольной доли X_{FeS} в твердом растворе ZnS-FeS в сопоставлении с результатами наших расчетов для равновесия сфалерит–пирит–пирротин в зависимости от температуры. Эксперимент: 1 – [Lusk and Calder, 2004]; 2 – [Scott and Barnes, 1971]; 3 – [Barton and Toulmin, 1966]. Наши расчеты: 4 – модуль “ZnS_FeS” с учетом коэффициентов активности FeS и ZnS; 5 – без их учета.

В системе со сфалеритом–пиритом–пирротинном в качестве исходных избыточных фаз были взяты чистый сфалерит ZnS, пирит FeS_2 и троилит FeS. Раствор отвечал составу: 0.1m H_2S и 0.17m NaCl. В этих расчетах задача определения состава сфалерита по модулю “ZnS_FeS” решалась совместно с учетом неидеальной модели пирротинового твердого раствора (Шваров, 2011). Для сопоставления результатов расчетов и опытов по составу сфалерита в присутствии пирита и пирротина были взяты имеющиеся экспериментальные данные в системе Zn-Fe-S для температур ниже 600 °C (рис. 2). Видно, что в варианте неидеальной модели твердого раствора ZnS-FeS расчетный состав сфалерита при температуре 350 °C хорошо совпадает с усредненными экспериментальными значениями в интервале 350–580 °C ($X_{\text{FeS}} = 0.215$). Снижение температуры от 350 до 200 °C при взятых параметрах модели [Delgado and Soler, 2005] должно приводить к уменьшению величины X_{FeS} до 0.19. Сравнительные расчеты, проведенные по идеальным моделям как сфалерита, так и пирротина, приводят к повышению мольной доли X_{FeS} в сфалерите до 0.34–0.345. Нереально высокие величины X_{FeS} по идеальной модели явным образом свидетельствуют о ее недостаточной адекватности экспериментальным данным.

В системе со сфалеритом, пиритом и магнетитом в хлоридно-сульфидных растворах (1 m NaCl, 10^{-2} – 10^{-4} m H_2S , pH 6–7) при температурах 200–350 °C создается более высокая (по сравнению с пирротинной ассоциацией) фугитивность серы. В соответствии с уравнением для константы K_2 повышение f_{S_2} в расчетах по неидеальной модели приводит к уменьшению X_{FeS} до значений 0.08–0.11. По расчетам для идеальной модели наблюдается значительное приращение X_{FeS} , вплоть до максимальных значений 0.31. Это почти в 3 раза выше результатов по неидеальной модели.

Равновесие сфалерита с пиритом и баритом реализуется в близнейтральных сульфидно-сульфатных растворах (0.17 m NaCl, 0.1 m H_2S , 0.01 m H_2SO_4 , pH 6–7) с максимальной фугитивностью серы. По равновесию 2 это приводит к низким величинам X_{FeS} в сфалерите, которые по неидеальной модели возрастают с ростом температуры от 200 к 300 °C в интервале $10^{-4.5}$ ÷ $10^{-2.5}$. По идеальной модели наблюдается трехкратное увеличение этих значений.

Общие функциональные зависимости величины $\lg X_{\text{FeS}}$ от $\lg f_{\text{S}_2}$, построенные с учетом данных расчетов для идеальной и неидеальной модели сфалерита для всех трех рассмотренных ассоциаций при $T = 300$ °C, приведены на рис. 3. По идеальной модели (линия 1) данные соответствуют строго линейной зависимости как следствие записи этой функции через константу

равновесия 2: $\lg a_{\text{FeS}} = \lg X_{\text{FeS}} + \lg \gamma_{\text{FeS}} = -\lg K_2 + \lg a_{\text{FeS}_2} - 0.5 \lg f_{\text{S}_2}$, где $a_{\text{FeS}_2} = 1$, а $\lg X_{\text{FeS}}$ при $\gamma_{\text{FeS}} = 1$ равен $\lg a_{\text{FeS}}$. По неидеальной модели (кривая 2) зависимость отличается от линейной из-за изменения коэффициента активности при разной мольной доле FeS в сфалерите (см. рис.1). За счет значения γ_{FeS} больше 1 положение кривой 2 ниже линии 1, что соответствует меньшим X_{FeS} по неидеальной модели.

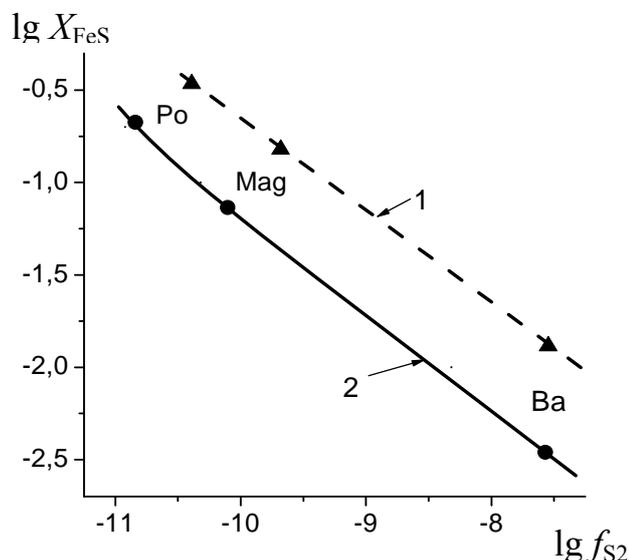


Рис.3. Расчетные зависимости величины логарифма мольной доли X_{FeS} в составе сфалерита, отвечающие его равновесиям с пиритом и пирротинном (Po), пиритом и магнетитом (Mag) и пиритом с баритом (Ba) от логарифма фугитивности серы при температуре 300 °С. Линия 1 и кривая 2 – наши расчеты по идеальной и неидеальной модели сфалерита, соответственно

Заключение

Показано существенное повышение надежности расчетно-термодинамического моделирования гидротермальных процессов с использованием неидеальной модели сфалеритового твердого раствора. В исследованном интервале температур (200–350 °С) и составов ($X_{\text{FeS}} = n \cdot 10^{-4} - 0.34$) отклонения от идеальной модели отвечают уменьшению до 3 раз содержания железа в «реальном» сфалерите. Предлагаемое на настоящем этапе вычислений использование модуля “ZnS-FeS” в варианте модели твердого раствора сфалерита по Дельгадо и Солеру [Delgado and Soler, 2005] может в последующем корректироваться на основе новых экспериментальных данных и теоретических построений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 09-05-00862, 10-05-00747, 11-05-00033.

Литература

- Шваров, Ю. В. (2008), HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических процессов, предоставляемые Windows, *Геохимия*, №. 8, сс. 898–903.
- Шваров, Ю. В. (2011), Гексагональный пирротин: модель твердого раствора, *ЕСЭМИГ-2011, Тезисы докладов, Москва, ГЕОХИ РАН*, сс. 87–88.
- Balabin, A. I., R. O. Sack (2000), Thermodynamics of (Zn, Fe)S sphalerite: A CVM approach with large basic clusters, *Min. Mag.*, v. 64, pp. 923–943.
- Barton, P. B. Jr., P. III. Toulmin (1966), Phase relations involving sphalerite in the Fe–Zn–S system, *Econ. Geol.*, v. 61, N. 5, pp. 815–849.
- Delgado, J., A. Soler (2005), An integrated thermodynamic mixing model for sphalerite geobarometry from 300 to 850 °C and up to 1 GPa, *Geoch. Cosmochim. Acta*, v. 69, N. 4, pp. 995–1006.
- Fleet, M. E. (1975), Thermodynamic properties of (Zn, Fe)S solid solution at 850 °C, *Am. Mineral.*, v. 60, pp. 466–470.
- Hutcheon, I. (1978), Calculation metamorphic pressure using the sphalerite–pyrrhotite–pyrite equilibrium, *Am. Mineral.*, v. 63, pp. 87–95.

ЛАПТЕВ И ШВАРОВ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМ

Lusk, J., V. Calder. (2004), The composition of sphalerite and associated sulfides in rescriptions of the Cu–Fe–Zn–S and Fe–Zn–S systems at 1 bar and temperatures between 259 and 535 °C, *Chemical Geology*, v. 203, pp. 319–345.

Scott, S. D., H. L. Barnes (1971), Sphalerite geothermometry and geobarometry, *Econ. Geol.*, v. 66, pp. 653–659.