

Изучение взаимодействий «порода-газ» в системе [SO₂–(алюмо)силикаты]: эксперимент и термодинамическая модель

Е. Ю. Ли¹, Д. В. Гричук¹, С. Н. Шилобреева², Д. А. Чареев³

¹Московский государственный университет им М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

²Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В. И.Вернадского, Москва

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва
greenjane@yandex.ru, тел.: 8 (495) 939 4962

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, SO₂, взаимодействие газ-порода.

Ссылка: Ли Е.Ю., Д. В. Гричук, С. Н. Шилобреева, Д. А. Чареев (2011), Изучение взаимодействий «порода-газ» в системе [SO₂–(алюмо)силикаты]: эксперимент и термодинамическая модель, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6064, doi:10.2205/2011NZ000194.

Исследование системы SO₂–горная порода важно для решения одной из задач геохимии – изменения силикатных пород под воздействием газов состава C–O–H–S. Сернистый газ – один из главных компонентов газовой фазы, выделяющейся на стадии вулканической активности. При взаимодействии флюида, содержащего SO₂, с породами последние претерпевают сильные метасоматические изменения («сернокислотное выщелачивание»), приводящие в пределе к образованию вторичных кварцитов. Изучение таких процессов на природных объектах (фумаролах, сольфатарах) представляет большие трудности вследствие многообразия физико-химических условий и наложения образующихся минеральных ассоциаций, сменяющих друг друга при изменении температуры.

В планетологии вопрос вулканической эмиссии SO₂ вызывает огромный интерес в связи с обнаружением больших концентраций соединений серы в атмосферах Венеры и спутника Юпитера Ио. Поверхность таких тел Солнечной системы, как Венера, Марс и Ио слагают породы, аналогичные основным. Например, на поверхности Ио обнаружены фазы, содержащие Na и S. На Ио такие фазы могут быть образованы при взаимодействии SO₂ или S₂ с силикатными лавами или в вулканических каналах. Природа процесса, приведшего к тому, что «Na-S» фазы оказались на поверхности Ио, активно дискутируется [Kargel, et al, 1999 и др.]. В работе [Johnson, Burnett, 1993] экспериментально доказано, что сульфат Na может образовываться при взаимодействии SO₂ с альбитом и вулканическими стеклами, различных составов (при 850°C). В свою очередь одним из ключевых открытых вопросов о Венере остается явление «супер-парникового» эффекта [Fegley, 2003]. SO₂ является одним из главных парниковых газов в Венерианской атмосфере, и особый интерес представляет его взаимодействие с Ca-содержащими породами поверхности [Fegley, Treiman 1992 и др.].

В прикладных геолого-геохимических исследованиях задача взаимодействия серосодержащих газов с породами рассматривается в связи с проблемой захоронения парниковых газов в геологических формациях [Palandri, et al, 2005 и др.]. Основные и ультраосновные породы считаются благоприятными для захоронения парниковых газов из-за высокого содержания Ca и Mg, образующих с CO₂ и SO₂ устойчивые карбонаты и сульфаты [Goldberg, et al., 2008 и др.]. Например, закачка парниковых газов в толщи трапповых базальтов уже проводится в Исландии (проект CarbFix). Исследований, касающихся аналогичной технологии по утилизации чистого SO₂, к данному моменту не проведено. Существует ряд работ, в которых выполнено моделирование совместной закачки CO₂ и SO₂, где последнего около 5-10% [Xu, et al., 2007 и др.]. Показано, что присутствие серосодержащих газов во флюиде приводит к образованию таких минералов как пирит и алунит. Однако выполненных к настоящему времени экспериментальных и теоретических исследований еще недостаточно для получения полного представления о процессах взаимодействия SO₂ с горными породами.

Цель данной работы – определить, какие твердые фазы могут образовываться в результате взаимодействий в системе SO₂–(алюмо)силикаты, как меняется состав газовой фазы и есть ли зависимости фазового состава от температуры. Одна из задач заключалась в экспериментальном изучении взаимодействия SO₂ с пороодообразующими минералами (Ab, An, Ol, Px) и природным

базальтом при $T = 450\text{--}850^\circ\text{C}$ и $P_{\text{общ}} (\text{SO}_2+\text{O}_2) \approx 3\text{--}10$ атм. Проведение экспериментов в сложных системах в широком интервале условий представляет весьма трудоемкую задачу. Эффективный дополняющий метод – термодинамическое моделирование равновесного состава многокомпонентной системы SO₂–(алюмо)силикаты. Поэтому, вторым этапом работы явилась разработка и верификация термодинамической модели подобных процессов. Для решения этой задачи проведены серии расчетов в широком интервале T (100–850°C), проведена их верификация по высокотемпературным экспериментам и дан прогноз поведения SO₂ при более низких температурах в условиях, приближенных к приповерхностным геологическим формациям основного состава.

Методика экспериментов, по которым выполнялась верификация термодинамической модели, подробно описана в работе [Ли и др., 2010]. Опыты проводились по схеме «ампула в ампуле», давление газовой фазы (SO₂+O₂) создавалось путем разложения пероксодисульфата калия (K₂S₂O₈) при нагреве его выше 100°C. В опытах без избытка кислорода во внешнюю ампулу дополнительно помещалась открытая ампула с избыточным количеством элементарной серы. Продукты взаимодействия были проанализированы с помощью рентгенофазового (МГУ, каф. кристаллографии, STOE Stadi MP и ДРОН УМ-1) и микронзондового анализов (ГЕОХИ РАН, CAMECA SX100). Показано, что при взаимодействии SO₂ с (алюмо)силикатами сера из газовой фазы переходит в твердую; образуются сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca, Mg), алюминий остается в алюмосиликатах (рис.1).

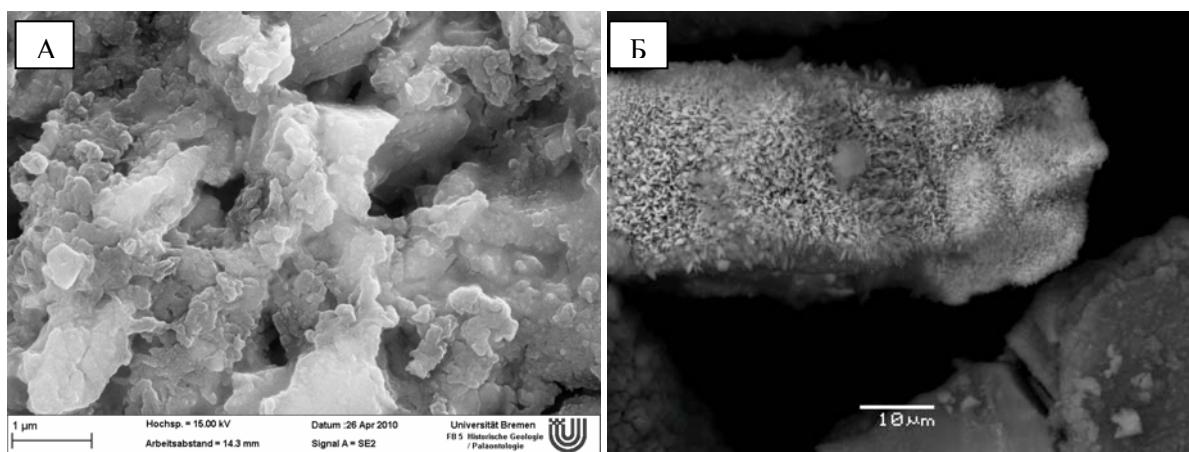


Рис.1. А – Новообразованный CaSO₄ на зерне базальта (электронная фотография продуктов эксперимента при 650°C); Б – Морфология кристаллов MgSO₄, растущих на зерне оливина (электронная фотография продуктов эксперимента при 650°C).

Исследованы факторы, влияющие на полноту связывания SO₂: состав исходной твердой фазы, размер частиц и T . Из рис.2 видно, что со временем система выходит на стационарное состояние и, по всей вероятности, достигается насыщение породы сульфатами.

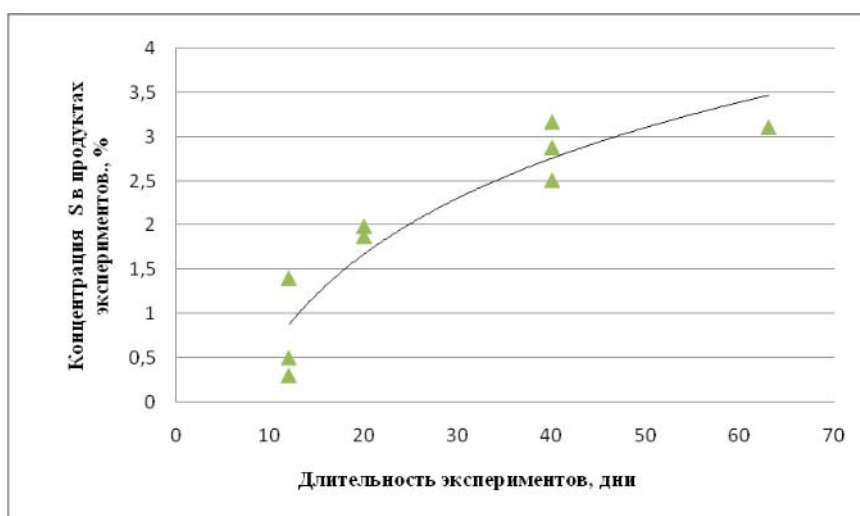
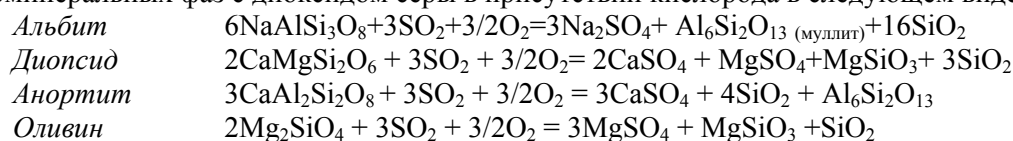


Рис.2. Зависимость содержания серы в продуктах экспериментов с базальтом при 650°C от времени (разные условные обозначения указывают на метод определения S)

Согласно полученным данным, можно записать предполагаемые реакции взаимодействия мономинеральных фаз с диоксидом серы в присутствии кислорода в следующем виде:



Термодинамическая модель разработана при помощи программного пакета HCh. Расчеты были проведены в широком диапазоне температур (от 100 до 850°C), давлений (1–1000 бар) и соотношений флюид/порода (от 0 до 12,5 кг (200 моль) SO₂ на 1 кг породы). Они выполнялись как для системы [базальт–SO₂–O₂ ± S₂] (при соотношении SO₂:O₂:S₂ = 2:1:1), так и для системы [базальт–SO₂–O₂ ± S₂–H₂O] для максимального приближения условий моделирования к природным. Сопоставление минеральных составов изучаемых систем, полученных в экспериментах и в модельных расчетах, показывает совпадение минеральных ассоциаций. Это доказывает хорошее качество разработанной модели.

Общая схема преобразования базальта при взаимодействии с газовой смесью (SO₂+O₂) по данным моделирования оказалась примерно одинаковой во всем изученном интервале температур (рис.3). Без добавки газовой фазы исходный базальт в расчетах представлен минеральной ассоциацией плагиоклаз (57 мол.%, миналы: анортит+альбит+микроклин) + диопсид (17 мол.%) + оливин (20 мол.%, миналы: форстерит+фаялит) +магнетит (6 мол.%) + пирротин (0.2 мол.%). При реакции с газовой фазой в первую очередь расходуется оливин, затем диопсид замещается на энстатит + ангидрит. При добавке 1,8-2,2 моль (SO₂+O₂) на 100 г породы начинается замещение анортитового минала плагиоклаза ассоциацией ангидрит + кварц + силлиманит/андалузит/дистен. Натриевый и калиевый миналы плагиоклаза замещаются на кварц + силлиманит/андалузит/дистен + сульфаты Na и K при добавке 4.5–8 моль (SO₂+O₂). В этом же интервале энстатит замещается кварцем и сульфатом магния.

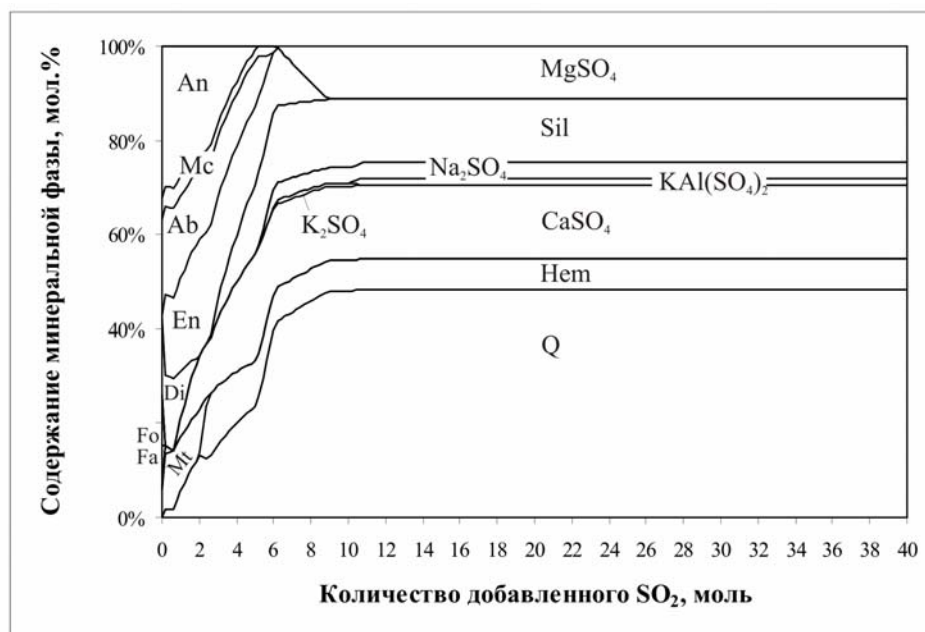


Рис.3. Результаты термодинамических расчетов в системе [базальт–SO₂–O₂]. T=850°C, P_{общ} = 3 бар. Масса исходной породы 100 г

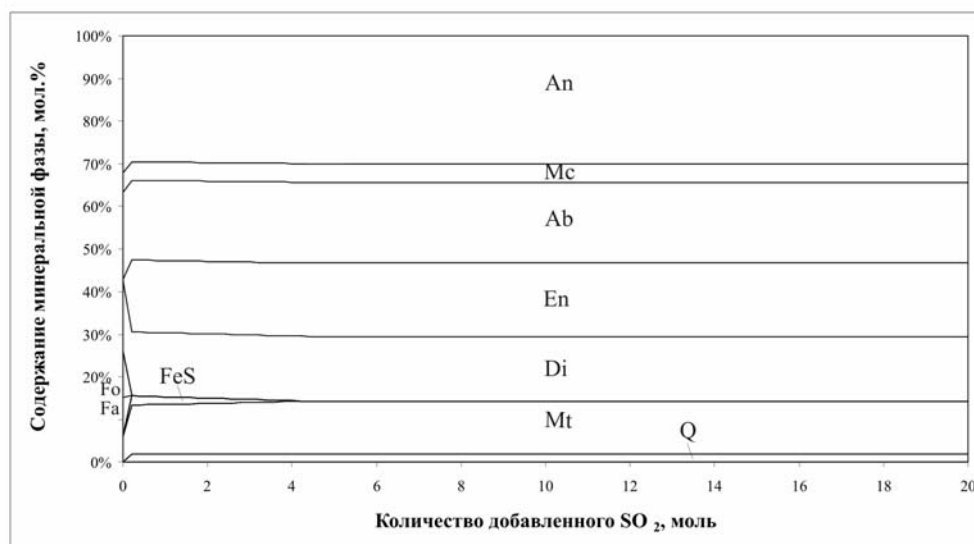


Рис.4. Результаты термодинамических расчетов в системе [базальт–SO₂–O₂–S₂]. T=850°C, P_{общ} = 3 бар. Масса исходной породы 100 г

Стабилизация состава продуктов взаимодействия при разных температурах достигается при разных добавках флюида (от 11 моль на 850°C до 22–24 моль при 500–100°C). Полученная конечная ассоциация включает кварц + гематит + силикаты Al + сульфаты. Она в целом отвечает минеральному составу, характерному для природных вторичных кварцитов (за вычетом фаз, хорошо растворимых в воде).

В отличие от результатов расчетов в окислительных условиях, в системе базальт–SO₂–O₂–S₂] преобразование исходного состава породы имеют меньшие масштабы (рис.4). Образование вторичных сульфатов происходит только при температурах ниже 700°C, при этом температурная последовательность сохраняется: ангидрит (700°C) + сульфаты Na, K и Mg (500, 400 и 450°C соответственно) + сульфат Fe (II) (350°C) + сульфат Al (200°C). Во всем интервале отношений флюид/порода и температур (выше 200°C) устойчивы пирротин или пирит. При температуре 200°C и большом избытке флюида в устойчивой ассоциации появляется элементарная сера.

Подобные исследования могут служить инструментом для реконструкции некоторых природных метаморфических и гидротермальных процессов.

В результате проведенных исследований были получены следующие выводы:

- Экспериментально подтверждено взаимодействие SO₂ с силикатами в интервале T от 450 до 850°C с образованием сульфатов (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al).
- Предложены реакции взаимодействия основных породообразующих минералов с SO₂.
- Построена и верифицирована термодинамическая модель взаимодействия SO₂ с силикатами в изучаемых системах, которая правильно воспроизводит результаты экспериментов в температурном интервале от 450 до 850°C.
- На примере базальта показаны различия в составе минеральных ассоциаций, образующихся в условиях избытка и недостатка O₂ в системе. Связывание SO₂ происходит эффективнее при избытке O₂ в системе с образованием сульфатов уже при высоких T; при недостатке кислорода образование сульфатов затруднено и сера связывается в форме сульфидов.
- Характер взаимодействия сернистого газа с базальтом принципиально не меняется в широком интервале температур, приводя при избытке флюидной фазы к образованию в высокотемпературной области сульфатов металлов (Na, K, Ca, Mg), кварца и гематита (T=700-850°C), а при понижении температуры (до 650°C) – также сульфатов Al и Fe.
- По результатам расчетов ёмкость базальтов в отношении связывания SO₂ увеличивается с понижением температуры.
- Буферный эффект проявляется до исчезновения первичных минералов базальта, после чего количество SO₂ в газовой фазе неограниченно возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №09-05-00865.

Литература

Ли, Е. Ю., Д. А. Чареев, С. Н. Шилюбрева, Д. В. Гричук, О. А. Тютюнник (2010), Экспериментальное исследование взаимодействия сернистого ангидрида с силикатами и алюмосиликатами при температурах 650 и 850°C, *Геохимия*, №10, сс. 1105–1112.

Fegley, B. (2003), Venus, *Treatise on Geochemistry. Volume 1: Meteorites, Comets, and Planets*. Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier.

Fegley, B., A. H. Treiman (1992), Chemistry of atmosphere-surface interactions on Venus and Mars, *Venus and Mars: Atmospheres, Ionospheres, and Solar Wind Interactions. Geophysical Monograph 66*, Am. Geophysical Union, Washington, pp.7–71.

Goldberg, D. S., T. Takahashi, A. L. Slagle (2008), Carbon dioxide sequestration in deep-sea basalt, *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA. Vol.105(29)*, pp.9920–9925.

Johnson, M. L., D. S. Burnett (1993), SO₂-rock interaction on Io - Reaction under highly oxidizing conditions. *J. Geophys. Res.*, vol. 98, N E1, pp. 1223–1230.

Kargel, J. S., P. Delmelle, D. B. Nash (1999), Volcanogenic Sulfur on Earth and Io: Composition and Spectroscopy, *Icarus*, vol. 142, Issue 1, pp. 249–280.

Palandri, J. L., R. J. Rosenbauer, Y. K. Kharaka (2005), Ferric iron in sediments as a novel CO₂ mineral trap - CO₂-SO₂ reaction with hematite, *Appl. Geochem.*, vol. 20, N 11, pp. 2038–2048.

Xu, T., J. A. Apps, K. Pruess, H. Yamamoto (2007), Numerical modeling of injection and mineral trapping of CO₂ with H₂S and SO₂ in a sandstone formation, *Chem. Geol.*, v. 242, N 3, pp.319–346.