ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРО-ЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С СИЛИКАТАМИ НА ПРИМЕРЕ АЛЬБИТА И ДИОПСИДА

Ли Е.Ю. (геол.ф-т МГУ), Чареев Д.А. (ИЭМ РАН), Шилобреева С.Н. (ГЕОХИ РАН), Гричук Д.В. (геол. ф-т МГУ), Тютюник О.А. (ГЕОХИ РАН)

greenjane@yandex.ru; тел.: (495) 939-49-62

Ключевые слова: *сернистый ангидрит, сульфаты, поглощение, захоронение, термодинамическое моде*лирование

Изучение природы взаимодействия сернистого ангидрида с горными породами является одной из важных фундаментальных задач для космохимии Ио (спутник Юпитера). С другой стороны, результаты этих исследований могут быть использованы также и для решения проблемы, связанной с захоронением парниковых газов в геологических формациях при котором происходит его преобразование в устойчивые твердые соединения (например, сульфаты).

Цель данной работы заключалась в изучении взаимодействия диоксида серы с альбитом и диопсидом при температуре 850°С и давлении SO₂+O₂ около 1-3 атм. При экспериментальном и термодинамическом моделировании исследовались следующие реакции:

$$\begin{split} 6NaAlSi_{3}O_{8 \text{ (anboun)}} + 3SO_{2} + 3/2O_{2} &= 3Na_{2}SO_{4} + Al_{6}Si_{2}O_{13} + 16SiO_{2} \\ (Ca,Mg)Si_{2}O_{6 \text{ (duoncud)}} + 2SO_{2} + O_{2} &= CaSO_{4} + 2SiO_{2} + MgSO_{4} \end{split}$$

Экспериментальное исследование заключалось в проведении реакции взаимодействия между чистыми природными минералами (альбит, диопсид) и базальтом и смесью газов: сернистый ангидрид и кислород, получающихся при разложении пероксодисульфата калия ($K_2S_2O_8$). Приготовленные фазы были помещены в ампулы из кварцевого стекла. Причем источник газа всегда помещался отдельно в меньшую внутреннюю открытую ампулу во избежание контакта сухого остатка разложения с минеральной фазой (рис.1). Далее из каждой ампулы откачивался воздух до давления 10⁻⁴ атм, после чего проводилось запаивание большой капсулы на кислородной горелке. Общее давление в ампулах создавалось газами, образующими при разложении пероксодисульфата калия при нагреве в печи:

Рис.1. Схема загрузки капсул

Приготовленные для отжига ампулы помещались в керамический цилиндр, наполненный каолиновой ватой. Для визуального контроля та часть ампулы, которая являлась местом запаивания и, следовательно, находилась на максимальном расстоянии до силиката, оставалась на поверхности, и не была скрыта каолиновой ватой. Отжиг проводился в горизонтальных трубчатых печах в диапазоне температур от 400 до 850 °C с точностью $\pm 1^{\circ}$ C, которая поддерживалась при помощи терморегулятора O1T-4 в течение одной-двух недель. Закалка осуществ-

2

лялась путем погружения ампулы в воду (t =25 °C). Вскрытие ампул и подготовка вещества к анализам производились непосредственно перед исследованиями.

С альбитом, диопсидом и базальтом была проведена серия экспериментов (27 экспериментов) с разным соотношением силикат – газ и с разной дисперсностью минеральной фазы. При вскрытии ампул запах сернистого ангидрида либо отсутствовал, либо был слабым. реакции были изучены при помощи рентгенофазового, локального Продукты рентгеноспектрального, атомно-эмиссионного спектрального анализов и метода электронной микроскопии.

Электронное изображение

Сульфат натрия

Муллит



Кристобалит

Рис.2. Электронное изображение зерен продуктов эксперимента JL-7(альбит)





Рис.3. Электронное изображение зерен продуктов эксперимента JL-11(диопсид)

Сульфаты кальция и магния

Сульфат кальция

Измененный базальт



Рис.4. Электронное изображение зерен продуктов эксперимента JL-21(базальт)

Данные, полученные при анализах продуктов взаимодействия (РЭМ, РФА), свидетельствуют о том, что в результате протекания реакций обнаруживаются сульфаты (сульфаты Na, Ca, Mg) и SiO₂ в форме кристобалита, а в продуктах взаимодействия альбита с SO₂ еще и алюмосиликат - Al₆Si₂O₁₃(муллит).

Результаты проведенных экспериментов показывают:

1) При температурах 650 и 850°С и давлении 3 атм происходит взаимодействие диоксида серы с силикатами (альбитом, диопсидом, базальтом). Сера из газовой фазы переходит в твердужделочные и щелочноземельные металлы (натрий, кальций, магний) связываются в сульфаты, алюминий остается в форме алюмосиликатов.

3) Скорость протекания реакции уменьшается с понижением температуры.

С помощью термодинамического моделирования (программный пакет HCh) подтверждено наличие этих фаз в системах.



Рис.5. Результаты взаимодействия минералов с сернистым ангидридом. Термодинамический расчет, 850°С, 3 бара. *а*) альбит; *б*) диопсид

На рис.5 представлены результаты расчета равновесий в системах с мономинеральной фазой. В целом результаты моделирования оказались близки к эксперименту по набору минеральных фаз. Вместе с тем полного совпадения не получилось. В расчете для альбита, как и в эксперименте, получены оксид кремния (кварц, кристобалит) и сульфат натрия, но в качестве силиката алюминия в опытах установлен муллит, а в результатах моделирования силлиманит. В системе [диопсид - SO₂ - O₂] при моделировании, как и в эксперименте, получены кремнезем и ангидрит, но нет сульфата магния – весь магний в расчете связан в Эти энстатите. отличия. по-видимому, связаны с недостаточной точностью термодинамического описания свойств муллита и сульфата магния.



Рис.6. Результаты взаимодействия базальта с сернистым ангидридом. Термодинамический расчет, 850°С, 3 бара

На рис.6 представлен результат расчета системы [базальт - $SO_2 - O_2$] при температуре 850°С. Видно, что после добавления 3,2 моль ангидрида система выходит на стационарное состояние, и продуктами взаимодействия является следующая ассоциация: сульфаты магния, кальция и натрия, калиево-алюминиевые квасцы, силлиманит, гематит и кварц. Сравнивая полученный фазовый состав с соответствующими экспериментами можно увидеть, что отличие заключается в том, что в продуктах наблюдаются различные силикаты алюминия (как в случаях с альбитом и диопсидом), но помимо обнаруженных с помощью РФА фаз расчет дает также сульфат натрия и двойной сульфат калия и алюминия. Можно заметить, что суммарное количественное содержание NaSO₄ и KAl(SO₄)₂ составляет не более 10%, поэтому вполне допустимо, что они не были идентифицированы при расшифровке рентгеновских спектров продуктов экспериментов.

Таким образом, результаты моделирования взаимодействия базальта с избытком флюидной фазы в целом согласуются с данными эксперимента, также поставленного с условием избытка флюида.

При выполнении расчетов в системе [базальт - SO₂ - O₂] при 800°С, конечная ассоциация оказалась аналогична составу продуктов взаимодействия при температуре 850°С. Однако в стационарное состояние система пришла при добавлении 2,9 моль SO₂.

В интервале температур от 750°С до 550°С фазовый состав продуктов реакции изменяется. На момент окончания расчетов (добавление в систему 10 моль сернистого ангидрида) мы наблюдаем следующие минеральные фазы: сульфаты магния, натрия и кальция, двойной сульфат алюминия с калием, кварц и гематит, а также сульфат алюминия вместо полученного при более высоких температурах силлиманита.

При расчете системы [базальт - SO₂ - O₂] при температурах от 500 до 100°С количество гематита в продуктах реакции уменьшается и вместо него появляется сульфат железа. В итоге мы получили 6 сульфатов (магния, железа, натрия, кальция, алюминия и калиево-алюминиевые квасцы) и кварц с небольшим количеством гематита.

В результате моделирования взаимодействия в системе [базальт - $SO_2 - O_2 - H_2O$] мы имеем те же самые 3 разные ассоциации минеральных фаз, полученных в продуктах в различных температурных диапазонах, что и в безводной системе. Отличие заключается лишь в том, что на промежуточных этапах в расчетах появляются силикатные минералы с входящими в структуру молекулами воды (флогопит, мусковит, эпидот, тремолит и др.).

Результаты проведенных расчетов показывают:

1) Термодинамическая модель в целом правильно воспроизводит результаты экспериментов при 850°С.

2) По данным моделирования характер взаимодействия сернистого ангидрида с базальтом в целом не меняется в широком интервале температур, приводя при избытке флюидной фазы к образованию сульфатов металлов (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe), кварца и гематита.

3) Первая сульфатная фаза при взаимодействии во всех вариантах расчетов – сульфат кальция (ангидрит). Связывание серы в сульфатные фазы продолжается до достижения значительного избытка серосодержащего флюида.

4) В присутствии магнетита остаточная концентрация сернистого газа несущественно отличается от исходной. Образование сульфатов буферирует уровень содержания SO₂ во флюиде, причем этот уровень зависит от температуры (снижается с падением температуры). Буферный эффект проявляется до исчезновения первичных минералов базальта, и с этого момента количество SO₂ в системе уже неограниченно возрастает.

Таким образом, в работе экспериментально исследовано взаимодействие сернистого газа в присутствии избытка кислорода с альбитом, диопсидом и базальтом при температурах 650 и 850°С, давлении 3 бара и продолжительности опытов до 20 суток. С применением комплекса инструментальных методов идентифицированы продукты взаимодействия.

Разработана термодинамическая модель взаимодействий в системе [алюмосиликаты - SO₂ - O₂]. Модель верифицирована по данным экспериментов, и использована для прогноза поведения системы в широком диапазоне условий.

В результате проведенной работы получены следующие выводы:

1. Экспериментально доказана возможность взаимодействия диоксида серы с силикатными минералами (диопсид, альбит) и породами (базальт) при температуре 650 и 850°С и давлении 1-3 атм при избытке кислорода.

2. Подтверждена принципиальная возможность связывания SO₂ породами в твердую форму в виде сульфатов. Определены реакции взаимодействия диоксида серы с альбитом и диопсидом при температуре 850°С и давлении 1-3 атм.

3. Путем верификации по результатам опытов доказана работоспособность термодинамической модели взаимодействия в системе [алюмосиликаты - SO₂ - O₂].

4. Путем термодинамического моделирования определен диапазон соотношений флюид/порода, при котором порода эффективно связывает серу в виде сульфатов.

Литература

1. *Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971.

2. Трофимов В.Т., Зилинг Д.Г. Экологическая геология. М.: Геоинформмарк, 2002.

3. James L.Palandri et al. Applied Geochemistry, vol. 20, issue 11, November 2005, p. 2038-2048

4. James L.Palandri, Yousif K.Kharaka. Chemical Geology, vol. 217, 2005, p. 351-364

5. Johnson M.L., Burnett D.S. SO2-rock interaction on Io - Reaction under highly oxidizing conditions. // Journal of Geophysical Research, 1993, vol. 98, no. E1, p. 1223-1230.

6. *Murphy W.M., Bass D.S.* Greenhouse Gases and Gas-Water-Rock Interactions at the Surface of Early Mars. Southwest Research Institute, 1998.

7. *Nelli C.H.; Rochelle G.T.* Simultaneous sulfur dioxide and nitrogen dioxide removal by calcium hydroxide and calcium silicate solids // ETATS-UNIS, 1998, vol. 48, № 9, pp. 819-828

8. *Xu et al.* Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 1. Methodology. American Journal of Science, vol. 301, January 2001, p. 16–33

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(26) 2008

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2008 года (ЕСЭМПГ-2008)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/planet-21.pdf Опубликовано 1 сентября 2008 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2008

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна