Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН» №1(22)'2004 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h dgggms/1-2004/informbul-1/term-17.pdf

ДИНАМИКА КОНВЕРСИИ СМЕСИ ВОССТАНОВЛЕННЫХ ГАЗОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МИНЕРАЛАМИ МАНТИЙНЫХ ПОРОД Мазуров М.П.*, Мысов В.М.**, Шарапов В.Н.*

 *) Институт геологии ОИГГМ СО РАН, г. Новосибирск
**) Филиал "Цеосит" Института катализа СО РАН, г. Новосибирск mik@uiggm.nsc.ru; тел.:(3832)33-30-86

Ключевые слова: восстановленные газы, конверсия, графит, базальты, ксенолиты, мантия

Для целей установления природы пузыристых графитовых образований, драгированных в трёх различных точках Срединно-Атлантического хребта (САХ) [1], проведено физическое и физико-химическое моделирование процесса конденсации углерода из газовой фазы, отделяющейся от базитового расплава. В физическом эксперименте изучалась динамика конверсии смеси восстановленных газов при её взаимодействии с рудными и нерудными минералами мантийных пород. В этих экспериментах применялась установка, созданная в филиале "Цеосит" Института катализа СО РАН, для исследования каталитической конверсии потока синтезгаза [2]. В нашем случае в качестве катализаторов использовались непромотированные образцы гранатового и шпинелевого лерцолита, дунита, горнблендита, хромита, магнетита. Эксперименты проводились в интервале температуры 250-550 °С и давления 30-40 бар с газовой смесью состава $H_2 = 65\%$, CO = 34,8%, $N_2 = 0,2\%$ объёмных, время взаимодействия от 4 до 40 часов. Физико-химическое численное моделирование выполнено с помощью программного комплекса СелекторWin [3] для интервала температуры 200 – 1200 °С и давления от 40 бар до 45 кбар. Рассмотрены две схемы. Первая – фиксированная, т.е. моделирование гетерофазных равновесий при фиксированных Т и Р в указанных интервалах варьирования для мольных количеств С (0,1-10), H (1,5-15), Cl (0,05-0,5), F (0,01-1), S (0,01-0,1), n (0,02-0,1) и 1 кг лерцолита. Вторая - "проточная", когда поток газов указанного состава проходит из магматического резервуара через 38 реакторных ступени типа "массив породы – трещина – массив породы" или через проницаемый массив ультрабазитовых пород в интервале давления от 45 -10 кбар до 30 -100 бар и температуры от 1200 °C до 200 °C. Интервал условных временных шагов от 5 до 50.

Исследованные образцы природного углерода представляют собой пемзовидную серебристо-чёрную массу, количество пор и пузырей в которой превышает 80%. Отмечается большое разнообразие текстурных форм и облика агрегатов. В основном это мономинеральные массы. Количество примесных силикатных частиц составляет не более первых процентов. Преобладают агрегаты гексагональных пластинок, упакованных в ряды, петли размером от десятых долей микрона до миллиметра. Они образуют каркас с многочисленными расширениями и горловинами. Вблизи горловин на углеродистую массу нарастают кристаллы кальцита, галита, хлорита, а местами и многочисленные скелетные микроорганизмы. Отмечаются мелкие частицы самородного железа, сульфидов. Вторая разновидность – это агрегаты плотно упакованных микросфер, формирующих корки на базальте. Их поверхность также неровная, бугорчатая, с многочисленными воронками и новообразованиями кальцита и хлоридов натрия, калия, магния и кальция. Третья разновидность – это плотные скопления однородного углерода с раковистым изломом или редкой сетью микротрещин, на стенках которых нарастают отдельные пластинки графита, микрокристаллы галита и кальцита.

В пробах, использованных при физическом моделировании, содержалось всё минеральное разнообразие лерцолита и пикробазальта, что дало возможность проследить изменение поверхности и межзерновых границ всей ассоциации при разных режимах экспериментов, оценить условия синтеза свободного углерода. Установлено, что в экспериментах идёт каталитический синтез из газов углеводородов, в том числе метана, н-парафинов, нафтенов C_6 - C_8 и ароматических соединений, CH_3OH , CH_3OCH_3 . На минералах-природных катализаторах отлагается высоко конденсированная углеродная фаза. Каталитическая активность исследованных сред существенно различается при более низкой температуре. При 350 °С происходит частичное восстановление железа в межзерновых плёнках, корродируется поверхность отдельных участков зёрен орто – и клинопироксена, базальтового стекла, появляются единичные частицы свободного углерода размером в доли микрона. При 400 °С образуются плоские дендриты никелистого железа на ортопироксене, увеличивается количество углерода, причём не только вблизи межзер-

новых плёнок, но и на свежих поверхностях силикатов. Частицы углерода концентрируются в порах пузыристого базальтового стекла, в дефектных участках межзернового пространства. При 450 °C тонко распылённые частицы углерода адсорбируются на поверхности всех минералов, в том числе и шпинели, которая во всех предыдущих случаях оставалась "гладкой". На гранях ортопироксена и оливина, на многочисленных отрицательных вициналях (фигурах травления) локализуются биоморфные агрегаты углерода с отходящими от них тонкими ветвями самородного железа.

В пробах, подвергнутых воздействию газов при 500 °C, все минералы покрыты слоем углерода, местами содержатся тонкие игольчатые и пластинчатые частицы вторичных минералов. По данным фазового рентгеноструктурного анализа, вместе со слабо упорядоченным графитом (пористым углеродом) присутствуют кристаллы магнезиального хлорита, серпентина, магнетита, шпинели, пироксенов, полевого шпата, флогопита, доломита, кальцита и амфиболов. Это означает, что при этих параметрах происходит разрушение структуры первичных минералов лерцолитов и базальтов, зарождение вторичных минералов. При исследовании на сканирующем электронном микроскопе LEO 1430VP, снабжённом EDX спектрометром OXFORD, частиц сажи, образующейся на стенках реактора, кроме пористого углерода обнаружены наночастицы силикатов и оксидов железа, самородного хромистого железа, карбида железа (когенита). В EDX- спектре этих частиц фиксируется примесь цинка, серы, ванадия, титана, что обусловлено совместным выносом этих элементов вместе с железом из реакционных участков взаимодействия минералов с синтез – газом. Таким образом, при физическом моделировании в твердой фазе получены аналоги соединений, содержащихся в природных образцах углерода. Они сходны также по текстурным особенностям, размеру и форме минеральных индивидов и агрегатов. Аналогичен у них и набор минеральных ассоциаций.

В численных экспериментах решения поставленной задачи детализированы и уточнены результаты термодинамического моделирования возможных составов мантийных флюидов в разрезе литосферы [5 и др.]. Получено правдоподобное истолкование наблюдённым соотношениям составов углеводородов в перидотитах офиолитов и в мантийных ксенолитах, а также в базальтах и габброидах [6]. Для астеносферной мантии и океанической коры схема конверсии магматогенного газа, отделяющегося от базитового расплава, качественно аналогична в любой точке литосферы (в интервале давления от десятков килобар до десятков атмосфер) при фильтрации восстановленных флюидов, как в неизменённых, так и в метасоматически преобразованных ультрабазитах и базитах. Судя по данным физических экспериментов, при этом составы углеводородов мало различаются. При конденсации сопутствующая отложению углерода минерализация существенно зависит от соотношения концентрации С, H, Cl, F и S в отделяющемся магматическом флюиде.

Работа выполнена при поддержке проекта СО РАН № 6.1.1. и гранта РФФИ № 04-05-64107

Литература

- 1. Шарапов В.Н., Акимцев В.А., Доровский В.Н. и др. Динамика развития рудно-магматических систем зон спрединга // Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1999, 414 с.
- 2. Ионе К.Г., Мысов В.М. и др. О возможности каталитического абиогенного синтеза углеводородов в Земной Коре // Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9, СС. 129-143.
- 3. Патент 2180651 РФ, 2002.
- Karpov I.K., Chudnenko K.V., Kulik D.A., Bychinskii V.A. The convex programming minimization of five thermodynamic potentials other then Gibbs energy in geochemical modeling // Amer. J. Sci., 2002, v. 302, № 4. PP. 281-311.
- 5. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы С H N O S в PT условиях верхней мантии // Геохимия, 2001, № 2. СС. 131-145.
- 6. Sugisaki R., Mimura K. Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic? // Geochim. Cosmochim Acta, 1994, v. 58, № 11. PP. 2527-2542.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) '2004 Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004) URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-17.pdf Опубликовано 1 июля 2004 г © Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004 При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,