



УДК 523.26

Кинетика газофазных химических реакций во время извержений вулканов Ио

А.А. Бережной

Advanced Research Institute for Science and Engineering, Waseda University, Tokyo, Japan

Исследована кинетика химических реакций в системе O–S при извержениях вулканов на Ио. Разработан кинетический метод определения условий прекращения химических реакций на Ио. Показано, что содержание S₂ замораживается при более высоких температурах и давлениях, чем содержание S, SO, SO₂. Для более глубокого исследования кинетики химических реакций при извержениях вулканов Ио необходимо построение физико-химической модели, позволяющей оценить скорость подъема вулканических газов во время извержений вулканов.

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНИХ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ПІД ЧАС ВИБЕРЖЕНЬ ВУЛКАНІВ ІО, Бережної О.О. — Досліджено кінетику хімічних реакцій у системі O–S при виверженнях вулканів на Іо. Розроблено кінетичний метод визначення умов припинення хімічних реакцій на Іо. Показано, що вміст S₂ заморожується при більш високих температурах і тисках, ніж вміст S, SO, SO₂. Для більш глибокого дослідження кінетики хімічних реакцій при виверженнях вулканів Іо необхідно побудувати фізико-хімічну модель, що дозволяє оцінити швидкість підйому вулканічних газів під час вивержень вулканів.

KINETICS GAS PHASE CHEMICAL REACTIONS DURING ERUPTIONS OF VOLCANOES ON IO, by Berezhnoy A.A. — Kinetics of chemical reactions in the O–S system in the course of eruptions of on Io's volcanoes is investigated. A kinetic method of conditions determination of the cessation of chemical reactions on Io is developed. It is shown that the S₂ abundance is frozen at higher temperatures and pressures, than S, SO, SO₂ abundances. For profound study of chemical reactions kinetic in the course of the Io volcanoes eruptions a physical-chemical model is needed to built. It allows to estimate a velocity of outflow of volcanic gases during volcanoes eruptions.

1. ВВЕДЕНИЕ

Атмосфера Ио чрезвычайно разрежена, давление газов вблизи поверхности не превышает 10^{-4} Па. В атмосфере Ио в настоящее время обнаружены следующие соединения S, S₂, SO и SO₂. Основным компонентом атмосферы ближайшего крупного спутника Юпитера является диоксид серы, а содержание SO — третьего по обилию компонента атмосферы — не превышает 3–10% [3]. На Ио обнаружено несколько активных вулканов, поставляющих в атмосферу значительные количества газа и пыли. Давление газов над вулканом Пеле значительно превышает давление газа над остальной поверхностью Ио и достигает 10^{-2} Па. В работах [10, 11, 12] рассмотрена гипотеза вулканического происхождения S₂O и SO в атмосфере Ио. Содержание SO в атмосфере Ио можно объяснить протеканием фотохимических процессов [9].

Авторы работы [6] сообщили об определении содержания S, SO и SO₂ над вулканом Пеле при спектральных исследованиях атмосферы Ио с помощью Космического Телескопа имени Хаббла. По данным этой работы, отношение S : SO : SO₂ равно (0.003–0.007) : (0.03–0.21) : 1. [8] впервые оценили содержание диатомной серы во время извержения вулкана Пеле в 1999 году. Отношение обилий S₂/SO₂ равно 0.08–0.33; таким образом, диатомная сера является вторым по обилию компонентом вулканических газов.

Новые данные о составе атмосферы Ио позволяют провести детальный анализ химических процессов во время извержений вулканов Ио.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ МАГМЫ ПО ТЕРМОХИМИЧЕСКОМУ МЕТОДУ

Рассмотрим гипотезу вулканического происхождения атмосферы Ио. Во время извержения вулкана происходит подъем магмы со значительных глубин на поверхность спутника Юпитера. При высоких температурах и давлениях, характерных для вулканических газов перед выходом на поверхность, характерное время протекания химических процессов значительно меньше характерного времени остывания газов, поэтому химический состав вулканических газов соответствует равновесному химическому составу. После извержения вулкана температура и давление в веществе выброса резко падает, характерное время протекания химических процессов растет. Когда характерное время протекания химических процессов становится сравнимым со временем охлаждения вещества выброса, химические реакции прекращаются (момент закалки), и в дальнейшем химический состав вулканических газов не меняется, соответствуя химическому составу во время закалки.

Отношение содержания кислорода и серы O/S является критическим параметром, влияющим на равновесный химический состав. Если отношение O/S близко к двум, то диоксид серы является основным компонентом вулканических газов. При постоянных температуре и давлении с возрастанием отношения O/S увеличивается содержание O и O₂, а содержание S и S₂ уменьшается. В работе [13] на основании данных по содержанию S₂ и SO₂ во время извержения вулкана Пеле [8] получено, что отношение O/S в вулканических газах равно 1.2–1.7. Также на основании данных о содержании S, SO и SO₂ по константе равновесия реакции (8) определены температура (1440 К) и давление (1 Па) закалки химического состава вулканических газов. Из-за погрешностей в определении термодинамических свойств газов и их относительных обилий над вулканом Пеле точность определения температуры закалки составляет 150 К, давления закалки — полпорядка.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ЗАКАЛКИ ПО КИНЕТИЧЕСКОМУ МЕТОДУ

Определим условия закалки химического состава вулканических газов, сравнивая характерное время протекания химических и гидродинамических процессов. Кинетика химических процессов при вулканических явлениях на Ио в литературе освещена недостаточно подробно. [10] оценили характерное время протекания химических процессов в вулканических газах Ио по скорости реакции $\text{SO} + \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{S}$ (8). На основании зависимости характерного времени протекания этой реакции от температуры и давления авторы этой работы приходят к выводу о низком давлении закалки (1 Па) химического состава вулканических газов Ио.

Характерное время протекания химических процессов определим как промежуток времени, по истечении которого разница между расчетным содержанием вулканических газов и их квазистационарным содержанием уменьшается в e раз. Для проведения кинетических расчетов использовалась оригинальная программа, написанная на языке FORTRAN. В кинетических расчетах использовалось 17 химических реакций с участием S, S₂, SO, SO₂, O и O₂ (см. таблицу 1). Реакции с участием S₂O не были рассмотрены из-за их недостаточной изученности. Точность определения констант скоростей химических реакций оценивалась сравнением стационарного химического состава вулканических газов с результатами термохимических расчетов при одинаковых начальных условиях (P, T, O/S). Начальная концентрация вулканических газов соответствовала равновесному химическому составу при заданных P, T, O/S. Отличие равновесной концентрации от квазистационарных концентраций вулканических газов не превышает 100–300% (см. рис. 1), что свидетельствует о степени изученности кинетики химических реакций между O, S-содержащими соединениями. Разница в относительных содержаниях находится в пределах погрешности измерения констант скоростей газозависимых реакций с участием O, S-содержащих соединений.

Предположим, что химический состав вулканических газов соответствует равновесному. Тогда, сравнивая скорости протекания химических реакций, можно определить основные реакции, контролирующие химический состав. При температуре и давлении, характерных для извержений вулкана Пеле, основными химическими реакциями, контролирующими содержание SO₂, SO и S, являются

реакции $\text{SO} + \text{SO} = \text{SO}_2 + \text{S}$ (8) и обратная реакция $\text{S} + \text{SO}_2 = \text{SO} + \text{SO}$ (17). Основными реакциями, контролирующими содержание S_2 , являются более медленные реакция $\text{S} + \text{SO} = \text{S}_2 + \text{O}$ (3) и обратная реакция $\text{O} + \text{S}_2 = \text{SO} + \text{S}$ (10). Расчеты характерного времени протекания реакций (3), (8), (10) и (17) приведены на рис. 2 при таких температурах и давлениях, при которых равновесный химический состав соответствует наблюдаемым обилиям вулканических газов по результатам работ [13] и [14].

Оценим характерное время протекания гидродинамических процессов τ_{hd} как l/v , где l — глубина нахождения газовых пузырьков, v — скорость их подъема на поверхность в данный момент времени. Давление газов в пузырьках оценим как $P \sim \rho al$, где $\rho \sim 3000 \text{ кг/м}^3$, $a = 1.81 \text{ м/с}^2$ — ускорение свободного падения на поверхности Ио. Магма Ио обладает низкой вязкостью ($\eta \sim 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$ по оценке [5]), для такой магмы радиус пузырьков не превышает 1–3 см. На основании закона Стокса получим, что скорость всплытия пузырьков — порядка 0.1–1 м/с, что значительно меньше скорости подъема магмы ([1] оценили скорость подъема магмы при извержении вулкана Пеле на уровне 30–150 м/с). Отметим, что мы пренебрегаем изменением плотности и вязкости магмы при образовании газовых пузырьков и уменьшении содержания летучих соединений в магме. Результаты расчетов характерного времени изменения давления в газовых пузырьках также представлены на рис. 2. Сравнение характерных времен протекания химических и гидродинамических процессов позволяет оценить давление закалки вулканических газов. А именно, химические реакции с участием двухатомной серы прекращаются при 0.1–1 бар, а химические реакции, контролирующие содержание SO_2 , SO и S , прекращаются при более низких давлениях $10^{-2} - 10^{-4}$ бар, что соответствует температуре закалки 1550–1800 К. Итак, закалка содержания двухатомной серы наступает раньше, чем закалка содержания других соединений. Данный эффект слишком тонок, чтобы быть обнаруженным при современном уровне ошибок определения химического состава вулканических газов над вулканом Пеле. Для более точного определения давления закалки необходимо точнее определить скорость подъема газа на поверхность.

Отметим, что после всплытия пузырьков на поверхность $\tau_{hd} \sim r/c$, где $r \sim 0.01 - 0.03 \text{ м}$ — средний радиус пузырей, $c \sim 500 \text{ м/с}$ — скорость звука. Итак, характерное гидродинамическое время после всплытия пузырьков на поверхность составит 0.1 мс. Так как характерное время падения давления и температуры газа после всплытия пузырьков на поверхность очень мало, то мы можем пренебречь изменением химического состава газов после момента закалки. Однако затем характерное гидродинамическое время снова начинает возрастать. Допустим, что радиус вулканического жерла составляет 500 м, тогда при скорости звука 500 м/с характерное гидродинамическое время

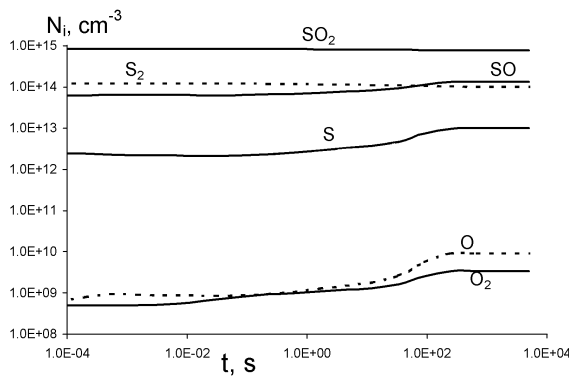


Рис. 1. Химический состав смеси O, S-содержащих газов в зависимости от времени при $T = 1620 \text{ К}$, $P = 20 \text{ Па}$, $\text{O/S} = 1.5$.

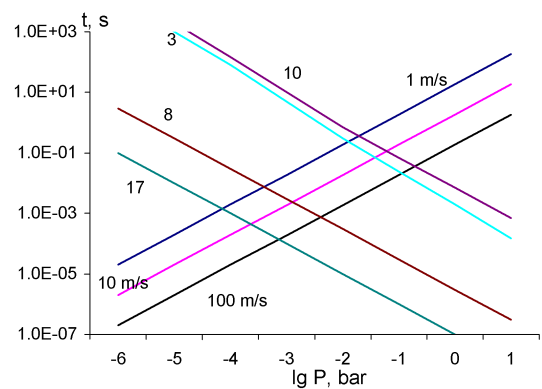


Рис. 2. Характерное время протекания химических реакций (3), (8), (10), (17) и гидродинамических процессов при скорости поднятия газа, равной 1 м/с, 10 м/с и 100 м/с

Таблица 1. Константы скоростей химических реакций с участием SO₂, SO, S₂, S, O и O₂.

№	Реакция	Константа скорости (единицы — см, моль, с и К)	Ссылка
1	SO ₂ + M = SO + O + M	$10^{-11} \exp\left(-\frac{28000}{T}\right)$	[2]
2	O + SO = SO ₂ + hν	$3.2 \cdot 10^{-16} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.5}$	[4]
3	S + SO = O + S ₂	$1.73 \cdot 10^{-11} \left(\frac{T}{300}\right)^{0.50} \exp\left(-\frac{11500}{T}\right)$	[4]
4	O ₂ + SO = SO ₂ + O	$1.1 \cdot 10^{-14} \left(\frac{T}{300}\right)^{1.89} \exp\left(-\frac{1538}{T}\right)$	[4]
5	SO + M = S + O + M	$7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{53850}{T}\right)$	[7]
6	SO + O + M = SO ₂ + M	$9.1 \cdot 10^{-31} \left(\frac{T}{300}\right)^{-1.84}$	[4]
7	S + S + M = S ₂ + M	$2 \cdot 10^{-30}$	[2]
8	SO + SO = SO ₂ + S	$3 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{2000}{T}\right)$	[7]
9	O + SO = S + O ₂	$6.6 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{2760}{T}\right)$	[4]
10	O + S ₂ = SO + S	$1.73 \cdot 10^{-11}$	[7]
11	O + SO ₂ = SO + O ₂	$9 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{9837}{T}\right)$	[4]
12	O + O = O ₂ + hν	$4.9 \cdot 10^{-20} \left(\frac{T}{300}\right)^{1.58}$	[4]
13	O + O + M = O ₂ + M	$2 \cdot 10^{-34} \left(\frac{T}{300}\right)^{-0.48} \exp\left(\frac{564}{T}\right)$	[4]
14	O ₂ + M = O + O + M	$3 \cdot 10^{-6} T^{-1} \exp\left(-\frac{59380}{T}\right)$	[2]
15	S + O ₂ = SO + O	$4.74 \cdot 10^{-13} \left(\frac{T}{300}\right)^{1.41} \exp\left(\frac{439}{T}\right)$	[4]
16	S ₂ + M = S + S + M	$8 \cdot 10^{-11} \exp\left(-\frac{38750}{T}\right)$	[7]
17	S + SO ₂ = SO + SO	$7.3 \cdot 10^{-10} T^{-0.33} \exp\left(-\frac{5590}{T}\right)$	[7]

составляет ~ 1 с. Для наиболее быстрых реакций (8) и (17) характерное время протекания больше 1 с только при давлении меньше 10^{-7} бар. Таким образом, при давлении газа рядом с вулканами Ио, превышающем 0.01 Па, нельзя пренебрегать протеканием химических процессов при разлете газов в атмосфере Ио. Тогда необходимо построения адекватной физико-химической модели извержений вулканов Ио необходимо учитывать интенсивность газовой выделения во время извержения.

В рамках нашей модели температура закалки химического состава равна температуре магмы. Следовательно, определение условий закалки позволяет определить температуру магмы. Если же закалка химического состава наступает при разлете вулканических газов в атмосфере Ио, то температура закалки меньше температуры магмы.

4. ВЫВОДЫ

Показано, что исследование кинетики химических реакций во время извержений вулканов Ио позволяет получить дополнительную информацию о физических параметрах извержений по сравнению с традиционным термодинамическим подходом. В частности, установлено, что предположение об одновременности закалки химических реакций с участием всех O, S-содержащих соединений не соответствует действительности.

Возможности кинетического метода еще далеко не исчерпаны. Первоочередной задачей представляется моделирование химического состава вулканических газов в процессе их подъема на поверхность при уменьшающихся значениях температуры и давления. Желательно также учесть уменьшение скорости подъема газовых пузырьков при увеличении их размеров. В будущем плани-

руется включение в кинетическую схему реакций с участием других O, S-содержащих соединений (например, S₂O и O₃) и гетерофазных химических реакций.

Необходимо проведение дополнительных исследований физико-химических процессов при извержениях вулканов Ио с помощью космических аппаратов. Особенно важным представляется построение адекватной модели гидродинамических процессов при протекании вулканических явлений на Ио.

Благодарности. В заключение автор хотел бы выразить благодарность М.Ю.Золотову, А.Б.Макалкину и В.А.Дорофеевой за плодотворное обсуждение изложенных в статье результатов.

1. Head J.W., Wilson L., and the Galileo SSI team Modelling a candidate lava fountain fissure eruption on Io // 31th Lunar and Planetary Conference, Abstract № 1474, Abstract № 1367, Houston, March 2000.
2. Evaluated kinetic data for high temperature reactions: Homogeneous gas phase reactions of the O₂–O₃ system, the CO–O₂–H₂ system, and of sulphur-containing compounds / ed. by D.C. Baulch et al. — London–Boston, 1976. — **3**. — P. 593.
3. Lellouch E., Strobel D.F., Belton M.J.S., Summers M.E., Paubert G., Moreno R. Detection of Sulfur Monoxide in Io's atmosphere // *Astrophys. J.* — 1996. — **459**. — L107–L110.
4. Le Teuff Y.H., Millar T.J., Markwick A.J. The UMIST Database For Astrochemistry 1999 // *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* — 2000. — **146**. — P. 157–168.
5. McEwen A.S., Keszthelyi L., Spencer J.R., Schubert G., Matson D.L., Lopes-Gautier R., Klaasen K.P., Johnson T.V., Head J.W., Geissler P., Fagents S., Davies A.G., Car M.H., Breneman H.H., Belton M.J.S. High-Temperature Silicate Volcanism on Jupiter's Moon Io // *Science*. — 1998. — **281**. — P. 87.
6. McGrath M.A., Belton M.J., Spencer J.R., Sartoretti P. Spatially Resolved Spectroscopy of Io's Pele Plume and SO₂ Atmosphere // *Icarus*. — 2000. — **146**. — P. 476–493.
7. Nimmo W., Hampartsoumian E., Hughes K.J., Tomlin A.S. Experimental and Kinetic Studies on the Effect of Sulphur-Nitrogen Interactions on NO formation in Flames // 27th International Symposium on Combustion. — 1998. — **1**. — P. 1419–1426.
8. Spencer J.R., Jessup K.L., McGrath M.A., Ballester G.E., Yelle R. Discovery of gaseous S₂ in Io's Pele plume // *Science*. — 2000. — **288**. — P. 1208–1210.
9. Summers M.E., Strobel D.F. Photochemistry and vertical transport in Io's atmosphere and ionosphere // *Icarus*. — 1996. — **120**. — P. 290–316.
10. Zolotov M.Yu., Fegley Br. Volcanic Production of Sulfur Monoxide (SO) on Io // *Icarus*. — 1998a — **132**. — P. 431–434.
11. Zolotov M.Yu., Fegley Br. Volcanic Origin of Disulfur Monoxide (S₂O) on Io // *Icarus*. — 1998b. — **133**. — P. 293–297.
12. Zolotov M.Yu., Fegley Br. Oxidation State of Volcanic Gases and the Interior of Io // *Icarus*. — 1999. — **141**. — P. 40–52.
13. Zolotov M.Yu., Fegley Br. Eruption conditions of Pele volcano on Io inferred from chemistry of its volcanic plume // *Geophys. Res. Letters* — 2000. — **27**. — P. 2789–2792.
14. Zolotov M.Yu., Fegley Br. Chemistry and vent-pressure of very high temperature gas emitted from Pele volcano on Io // 32th Lunar and Planetary Conference, Abstract № 1474. — Houston, March 2001.

Поступила в редакцию 9.09.2004