

Трансформация битумоиды – графит (по экспериментальным данным)

Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

makarovo38@mail.ru

Изучено влияние температуры на поведение модельного углеродистого вещества (УВ) в гидротермальной среде. Описана эволюция двух типов УВ системы в ходе графитизации. Процесс благоприятен для накопления металлов при формировании месторождений.

Ключевые слова: эксперимент, углеродистое вещество, графит, битумоиды, золото

Ссылка: Плюснина, Л. П., Т. В. Кузьмина, Г. Г. Лихойдов (2012), Трансформация битумоиды – графит (по экспериментальным данным), *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Цель работы – изучение влияния метаморфизма на состав и структуру углеродистого вещества (УВ). В качестве модельного вещества выбраны асфальтены (Ас) и асфальтеновые кислоты (Ак), выделенные из бурых углей Павловского месторождения (Приморье). Составы исходных Ас и Ак близки, отличаясь лишь повышенным количеством кислорода в первом из них (мас.%): Ас: С – 75.13, О – 18.10, Н – 6.54, Ак: С – 72.58, О – 9.98, Н – 6.87.

Эксперименты выполнены ампульно-автоклавым методом при 200, 300, 400 и 500°C, $P_{H_2O} = 1$ кбар. Для контроля служили опыты в комнатных условиях под давлением насыщенного пара воды. Бидистиллированная вода и навеска УВ (50 мг) помещались в золотую ампулу (10x100x0,2 мм), служившую в ходе опыта источником золота при растворении. Длительность опытов варьировала от 30 дней до 7 суток при 200 и 500°C, соответственно. Продукты опытов разделяли на фракции водную, растворимую при 50°C в спирто-бензольной смеси (РФ) и нерастворимый остаток (НО) [Плюснина и др., 2004, Плюснина и др., 2009].

РФ представляет собой желтую маслянистую жидкость с характерным запахом нефти. Концентрация золота в ней достигала $nx10^{-5}$ моль/кг при 200, 300°C и $nx10^{-4}$ при 400, 500°C. Нерастворимый остаток (НО), называемый обычно керогеном, представлял собой тонкодисперсное сажеподобное вещество. Содержание золота в керогене существенно возрастало в сравнении с РФ, достигая $nx10^{-3}$ при 200, 300°C и $nx10^{-2}$ при 400, 500°C.

В керогене, синтезированном при 400°C, С–О связи карбонильных и карбоксильных кислот (1340 и 1460 cm^{-1}) становятся менее интенсивными, тогда как интенсивность хорошо разрешенных полос ароматических групп (750, 800, 850 и 1630 cm^{-1}) достигает максимума. ИК-спектры керогена, синтезированного при 500°C, характеризует повышенный фон и отличает плохое разрешение почти всех полос поглощения. Отсутствуют полосы поглощения групп С–Н, СН= и =СН₂, что говорит о реакциях карбонизации УВ. Преобладают полосы поглощения (650–1000, 1250, 2000–1600 cm^{-1}), связанные с замещениями в ароматических соединениях, что благоприятствует хемосорбции металлов. Полоса поглощения в области 1574 cm^{-1} фиксирует процесс графитизации аморфного УВ.

Кероген в продуктах опытов при 500°C представлен черными блестящими чешуйками графитового облика. На его дифрактограммах присутствует пик главного межплоскостного отражения графита ($d/n = 3,36 \text{ \AA}$). При 500°C наблюдается, таким образом, формирование слабо структурированного неупорядоченного графита. На электронном микроскопе этот графит обнаруживает глобулярную микроструктуру (глобули 200–500 мкм). В глобулях присутствуют округлые микропоры сечением 1–25 мкм (Рис.1).

Под микроскопом многочисленные поры и каналы между плоскостями спайности графита образуют мелкоячеистый каркас, играющий роль молекулярного сита аналогично каналам в цеолитах. Эта особенность свойственна, по-видимому, графиту возникшему путем термолиза битумоидов. Микропористая текстура графита связана с реакциями дегазации в ходе термолиза Ас, что подтверждает большая потеря массы УВ в ходе опытов (Рис. 2). Рост

ПЛУСНИНА И ДР.: ТРАНСФОРМАЦИЯ БИТУМОИДЫ – ГРАФИТ

температуры сопровождается уменьшением его исходной массы (на 10–90% в интервале 200–500°C).

Отношение масс НО/РФ зависит, кроме того, от температуры и длительности опытов. Увеличение этого отношения связано, как правило, с уменьшением массы РФ. Отношение масс $m_{\text{но}}/m_{\text{рф}}$ мы приняли за условный коэффициент ароматизации, обозначив его символом K_a на рис. 3. ИК-спектры говорят о том, что практически полная ароматизация алифатического скелета УВ происходит при 500°C. Но слабые полосы поглощения ароматических групп СО и СООН все же сохраняются. Столь значительное выделение летучих компонентов (СО, СН₄, СО₂, О₂, Н₂ и др.) в ходе термолиза УВ определяет восстановительный редокс-потенциал среды.

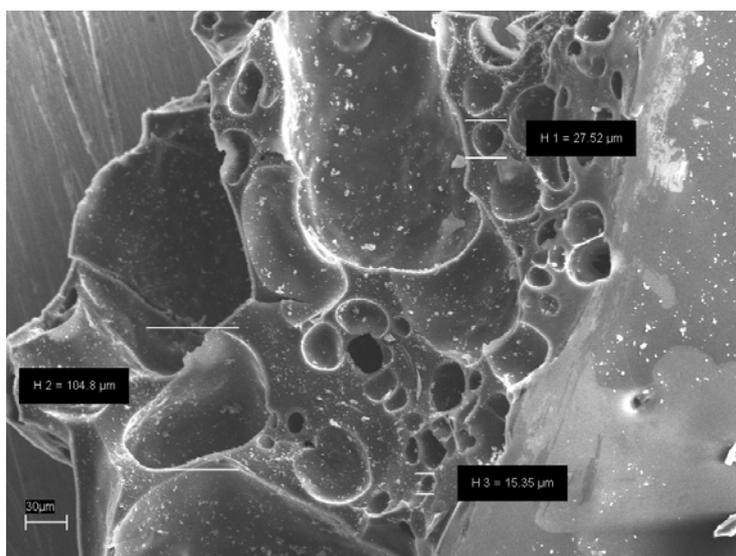


Рис. 1. Глобулярная микропористая текстура апоасфальтенового графита

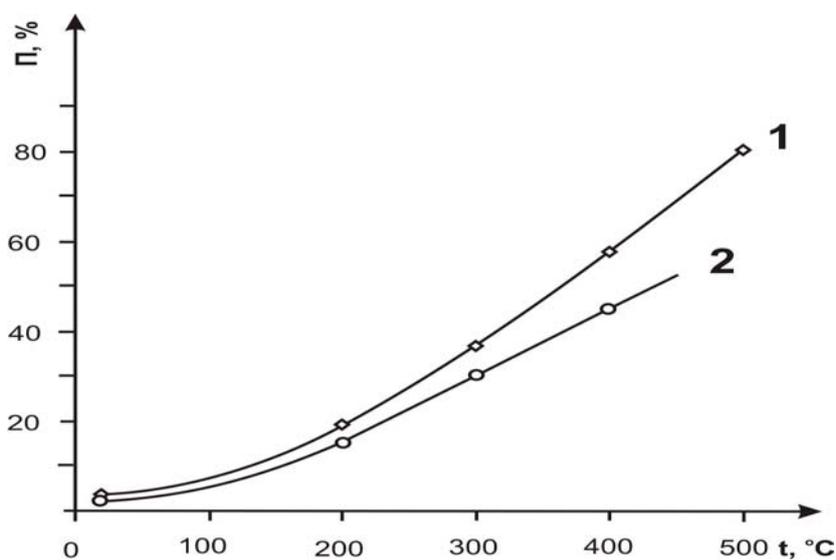


Рис. 2. Потери массы УВ как функция температуры

1 – Ас, 2 - Ак ; $\Pi = (m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}/m_{\text{исх}}) \times 100$; m – масса: исх – исходная, кон – конечная

В заключение следует заметить, что графит путем водного термолиза битумоидов при 500°C был получен впервые. Ранее было показано, что в процессе сухого пиролиза, графитизация УВ имеет место при 1500°C [Fischbach, 1971]. Параметры, полученные нами по условиям графитизации УВ в водном флюиде, оказываются ближе к природным и отражают влияние на температуру графитизации. Следует отметить, что графитизация - процесс необратимый и графит в природных условиях обычно сохраняется, даже, в ходе диафореза.

ПЛЮСНИНА И ДР.: ТРАНСФОРМАЦИЯ БИТУМОИДЫ – ГРАФИТ

Принципиально возможны, таким образом, два механизма концентрирования металлов в ходе эволюции УВ: хемосорбция (1), выполнение пор и каналов в межплоскостном пространстве графита (2), скорости которых несопоставимы. Хемосорбция процесс высокоскоростной - концентрирование золота за время эксперимента (7 сут. при 500°C) измеримо в обеих фракциях УВ. Заполнение пор и каналов в синтезированном керогене нам не удалось измерить. Видимо, необходим более длительный эксперимент и модель проточного реактора, имея в виду то, что в природе просачивание рудоносных растворов длительный геологический процесс.

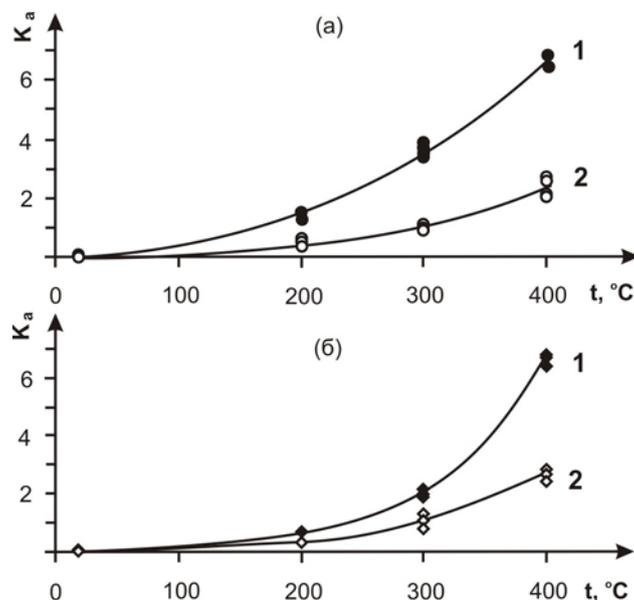


Рис. 3. Зависимость коэффициента ароматизации (K_a) от температуры

(а) – Ас, (б) – Ак; 1 – опыты длительностью более 400 час., 2 – менее 240 час. $K_a = mHO/mPФ$

Установленная впервые микропористая текстура апоасфальтенового графита представляет определенный интерес, поскольку отражает влияние метаморфизма на ход реакций дегазации и формирование неустойчивой системы в обстановке разуплотнения, благоприятной для притока рудоносных растворов и процессов метасоматоза.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 12-3-А-08-154, 12-2-СУ-08-011 Президиума ДВО РАН.

Литература

Плюснина, Л. П. и др. (2004). Моделирование сорбции золота на углеродистое вещество при 20–500°C, 1 кбар, *Геохимия*, №8, с. 864–873.

Плюснина, Л. П. и др. (2009). Трансформация битумоиды-графит (по экспериментальным данным), *ДАН*, т. 425, № 1, с. 94–97.

Fischbach, D. V. (1971). Dry pyrolyses of carbonaceous matter at high temperatures, *Chem. And Phys. Carbon*, v.7, p. 1–105.