

УДК 543.51:549.0

ПІРОЛІЗ МІНЕРАЛІВ

Г. Кульчицька, Д. Возняк

*Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України
03680 м. Київ, просп. акад. Палладіна, 34
E-mail: annk@viptelecom.net*

Склад газоподібних продуктів піролізу мінералів і порід повинен відображати ті умови, в яких вони утворені (перетворені). Спектр виділення летких компонентів з мінеральної проби залежно від температури належить до типоморфних ознак проби. Завдання полягає в тому, щоб виявити закономірності зміни складу продуктів піролізу залежно від умов утворення мінералів. Продукти піролізу не відповідають складу летких компонентів у середовищі мінералоутворення, їх можна використати лише для відтворення відмінностей в умовах утворення мінералів і порід.

Ключові слова: піролітична газова хроматографія, мінерал, леткі компоненти, продукти піролізу, умови утворення.

Головна мета публікації – привернути увагу дослідників до продуктів піролізу мінералів, зокрема, до результатів піролітичної газової хроматографії. За тривалий час роботи на газовому хроматографі з оригінальною приставкою [3] ми створили банк даних, до якого занесено декілька тисяч хроматографічних аналізів газоподібних продуктів піролізу мінеральної речовини. Всі аналізи виконані за однією методикою, в однакових умовах. Це дуже важливо, оскільки експерименти засвідчили, що такі параметри, як температура і час нагрівання, а також розмір мінеральних частинок, які нагрівають, і навіть їхній об'єм можуть суттєво впливати на склад продуктів піролізу.

Суть методики така. Мінеральну пробу засипають у реактор із кварцового скла, розміщений у пічці. Реактор герметично з'єднаний з робочою колонкою хроматографа, його безперервно продувають гелієм. Отже, піроліз відбувається в інертній атмосфері під невеликим тиском (0,2 МПа) проточного гелію. Утворені в процесі нагрівання сполуки не утримуються в гарячій зоні реактора, а одразу надходять до колонки з полісорбом, зануреної в рідкий азот, – у кріопастку, розміщену між реактором і робочою колонкою хроматографа. Це дає змогу уникнути високотемпературної взаємодії між компонентами. Кріопастка одночасно відіграє роль запірної вентиля. В ній міцно утримуються всі сполуки піролізної суміші, лише водень повільно мігрує. Плавне нагрівання кріопастки спрацьовує як зворотне повертання крана. Разом з розмороженням відбувається попереднє розділення газової суміші за температурою відтаювання складників. Завершується розділення в робочій колонці хроматографа за сорбційними властивостями компонентів.

Час нагрівання проби в реакторі обмежений 5 хв через міграцію водню в кріопастці. Вибір наважки (0,5–0,8 г) зумовлений конструктивними параметрами реактора і пічки, зокрема, об'ємом робочої зони реактора, де різниця температури не

перевищує 10°C. Для аналізів використана фракція 0,5–1,0 мм подрібненого чистого зразка. З одного боку, вона має велику поверхню зерен, що необхідно для максимальної десорбції зв'язаних летких компонентів, з іншого, – у ній ще збережена велика частка флюїдних включень. Відквартовану фракцію нічим не промивають, лише детально очищають під лупою від уламків матеріалу ступки та іншого можливого забруднення.

Тривалим був шлях вибору температури піролізу. Спроби використати нагрівання мінералів (до 300–400°C) суто для екстракції флюїдів включень не можна вважати вдалимими, оскільки компоненти включень – це лише невелика частка піролізної суміші. Стало зрозумілим, що результати аналізів ліпше використовувати як інформацію для порівняння продуктивних і непродуктивних об'єктів [1]. Не знайшла підтримки пропозиція [4] нагрівати проби до орієнтовної температури утворення порід. Такий підхід ще більше ускладнював визначення джерела флюїдів, а різна температура нагрівання не давала змоги порівнювати об'єкти між собою.

Перша спроба застосувати ступінчасте нагрівання, розділити продукти піролізу на низькотемпературні (до 450°C), певна частка яких представлена продуктами декрепітації флюїдних включень, і високотемпературні (450–750°C) суто продукти піролізу з метою простежити еволюцію складу від хемосорбованих компонентів до вільних флюїдів довела перспективність такого підходу [3]. Надалі виконано трудомісткі дослідження мінералів з хроматографічним аналізом піролізної суміші через 50°C підвищення температури. Отримані спектри виділення окремих сполук залежно від температури піролізу дали змогу вирішити низку мінералогічних завдань – про природу води й органічних сполук в опалах, двооксиду вуглецю в глауконітах, метильних груп у кварці, що висвітлено у відповідних публікаціях. Паралельно одержано інформацію про можливі джерела летких компонентів у мінералах і переважну температуру їхнього виділення. З'ясовано, що фізично сорбовані гази практично видаляються до 250°C; максимальна декрепітація флюїдних включень у силікатних мінералах відбувається між 250 і 450°C; між 450 і 650°C декрепітують дуже дрібні флюїдні включення, розмір яких наближається до молекули, а також руйнуються леткі комплекси, зв'язані з атомами кремнію; понад 650°C домінує дисоціація груп і комплексів з леткими елементами, що є в структурі мінералу, мінеральних включень у ньому або розміщених на поверхні різноманітних дефектів.

Таким способом визначено ступені для експресного дослідження мінеральних проб на цій установці: 250; 450; 650; 850 та 1050°C, п'ять температурних інтервалів у 200°C кожний. Продування проби (заміна повітряної атмосфери на гелієву) відбувається досить близько до кімнатної температури (близько 50°C); сорбовані у порах гази не видаляються, а діагностуються так само, як інші флюїдні компоненти, оскільки вони є характерною ознакою деяких мінералів. Поступово підвищуючи температуру, ми втягуємо в процес піролізу компоненти, які сильніше утримуються в мінералі і для руйнування яких необхідна більша енергія: спочатку з поверхні уламків, а потім з глибших шарів; спочатку фізично, потім хімічно сорбовані. Можна було б продовжити ряд інтервалів до 1450°C, щоб охопити майже всі хімічно сорбовані компоненти мінералів, але висока температура породжує проблему взаємодії мінеральної речовини з кварцовим склом реактора. Це змусило нас відмовитися від нагрівання понад 850°C зразків деяких порід.

Отже, отримано послідовний ряд дискретних порцій газу, кожна з яких характеризує склад летких компонентів у різних шарах мінерального уламка від поверхні до середини. Склад цих порцій газу є досить стабільним для зразка мінералу чи породи, про що вже зазначено [2]. Чим рівномірніший склад породи, тим стабільніший склад піролізної суміші. Це свого роду “паспорт”, притаманний тільки цій породі, – типоморфна ознака мінералу чи породи, що утворилися в певних фізико-хімічних умовах. Склад піролізного газу не відповідає складу летких продуктів у середовищі мінералоутворення; він певним чином відображає умови формування породи, тому може бути використаним лише для порівняння. Застосована методика дає змогу порівнювати склад продуктів, сумарний для всіх температурних інтервалів, а також для кожного зокрема. Об’єднавши дані для окремих інтервалів, можна простежити зміну складу продуктів піролізу в будь-якому напрямі – від високо- до низькотемпературних, від внутрішніх шарів назовні, і навпаки.

Інформативним є наведення результату аналізу у вигляді графіків. Зазвичай п’ять летких елементів – H, N, C, O, S – втягуються в процес піролізу. Проте лише сполуки вуглецю (CO, CH₄, CO₂) і водню (H₂, CH₄, H₂O) виявлені в усіх без винятку пробах і практично в усіх температурних інтервалах. Для кожної проби побудовано графіки співвідношень H₂O/H₂; CO₂/CO; CO₂/H₂O; (CO₂×H₂)/(H₂O×CO) тощо з використанням атомних кількостей. З них найважливішими, на базі яких виконують інші розрахунки, є два перші співвідношення або обернені – H₂/H₂O і CO/CO₂. Наскільки відрізняються за цими характеристиками мінерали, утворені в різних умовах, видно з рис. 1.

Середні значення H₂/H₂O для природних об’єктів змінюються в межах кількох десяткових порядків. У низькотемпературних продуктах частка води більша, ніж у високотемпературних, що цілком зрозуміло. З підвищенням температури піролізу частка водню зростає, досягаючи певного максимуму в одному з температурних інтервалів. Можна стверджувати, що положення цього максимуму є типоморфною ознакою мінералу з заданої геологічної асоціації. На рис. 2 зображені типові криві зміни H₂/H₂O для трьох морфологічних типів жильного кварцу із зеленокам’яної товщі Придніпровського блока, що відрізняються також рудною спеціалізацією. Очевидно, що геологічна історія цих кварцових жил дещо різна попри те, що розміщені вони зовсім поряд.

З аналізу банку даних також можна зробити висновок, що значення H₂/H₂O корелює з температурними умовами кристалізації мінералів. Для цього досить зіставити типові криві для опалу, кременю і кварцу на рис. 1. Стрімке зменшення цього показника в напрямі низькотемпературних продуктів для опалу, а також для вулканічного скла та інших загартованих утворень підтверджує зроблений висновок. На жаль, до прямих вимірювань температури утворення мінералів за значенням H₂/H₂O ще далеко, оскільки на співвідношення H₂/H₂O впливають кислотно-основні властивості ОН-груп, що дисоціюють. У лужних породах порівняно з кислотними рівновага дисоціації помітно зміщена в бік утворення води, тому ці породи мають дещо нижчі значення H₂/H₂O. Навіть у кварці, залежно від типу домішок, ОН-групи можуть дисоціювати різним способом. Необхідно шукати поправкові коефіцієнти, щоби скорелювати значення H₂/H₂O відповідно до геохімічного складу порід. Те саме стосується окисно-відновних процесів, хоча їхній зв’язок з температурою тісніший.

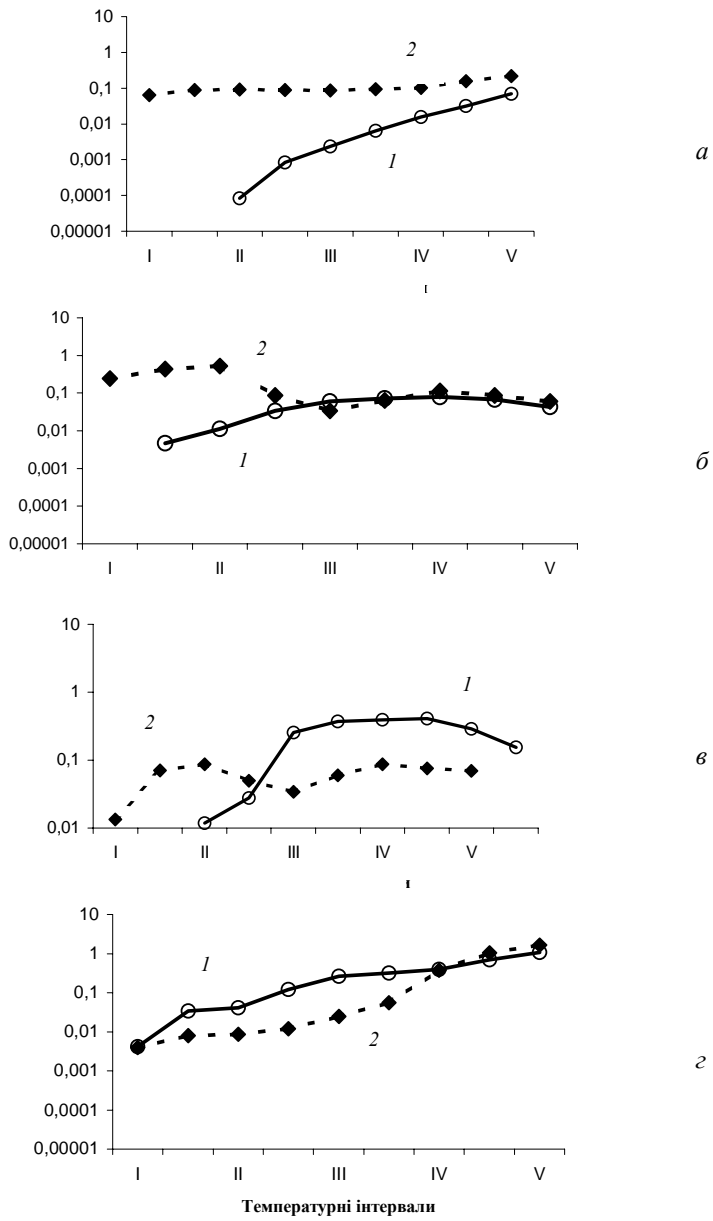


Рис. 1. Зміна H_2/H_2O (I) і CO/CO_2 (2) у продуктах піролізу опалу (а), кременю (б) та жильного кварцу (в – зернистого, г – масивного) з підвищенням температури. Температурні інтервали, °C: I – 50–250; II – 250–450; III – 450–650; IV – 650–850; V – 850–1050.

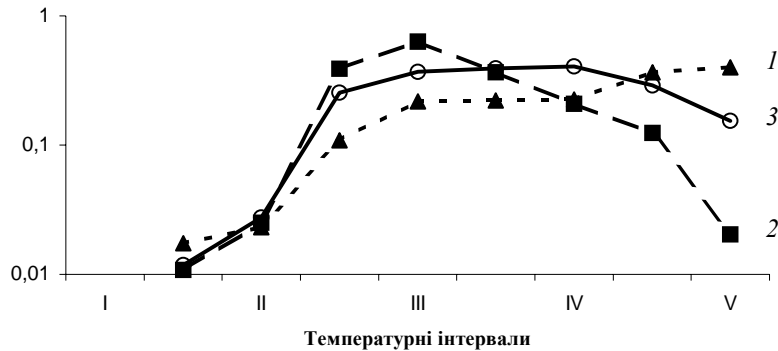


Рис. 2. Зміна H_2/H_2O в продуктах піролізу різних типів кварцу із збільшенням температури. Температурні інтервали, °С: I – 50–250; II – 250–450; III – 450–650; IV – 650–850; V – 850–1050. Кварц: 1 – масивний; 2 – гранульований; 3 – зернистий.

Значення CO/CO_2 змінюється у вузьких межах – на один–два порядки. Для багатьох геологічних утворень типовим є майже горизонтальне розміщення кривої CO/CO_2 на графіках. Чим більша глибина утворення порід, тим нижче розміщена крива на графіку, що означає зростання частки CO_2 під час дисоціації карбонатних комплексів. Можна лише припустити, що це пов'язане з баричними умовами мінералоутворення.

Співвідношення CO/CO_2 не так помітно, як H_2/H_2O , залежить від лужності, зате дуже сильно – від потенціалу кисню, що не дає змоги безпосередньо використовувати значення CO/CO_2 як геобарометр.

Проте деяку інформацію щодо умов мінералоутворення можна почерпнути вже нині. Кожному мінералу, як це видно з рис. 1, властиве особливе розташування кривих H_2/H_2O і CO/CO_2 . Для кварцу крива H_2/H_2O розміщена вище, ніж CO/CO_2 , з інверсією в полі низькотемпературних продуктів. Для опалу та інших некристалічних утворень характерне протилежне розташування кривих – H_2/H_2O під CO/CO_2 . В опалі це наслідок нагромадження води, спричиненого зниженням температури. Значення CO/CO_2 у цьому разі не змінюється або навіть зменшується, бо CO_2 , накопичення якого регулює тиск, у приповерхневих умовах вільно покидає мінерал. Отже, мінералоутворення відбувається тоді, коли H_2/H_2O перебиває CO/CO_2 . Інверсія кривих позначає кінець процесу мінералоутворення, коли зі зниженням температури конденсація ОН-груп і заліковування дефектів припиняються.

Незначне або часткове перекриття, як це простежується для кременю, відображає неповноцінні умови для мінералоутворення. Значення перекриття зростає зі збільшенням глибини утворення порід. Його визначають за формулою

$$K_{PT} = (CO_2 \times H_2) / (H_2O \times CO);$$

ми назвали його термобаричним показником [2]. Ця величина відображає сумарну дію температурних і баричних чинників мінералоутворення.

Заслугує на увагу співвідношення $C/H = (CO_2 + CO + CH_4) / (H_2O + H_2 + CH_4)$ і його розташування на графіках. Показовим є коефіцієнт окиснення, який обчислюють як середнє геометричне між коефіцієнтами окиснення вуглецю й кисню.

Зовсім не опрацьовані дані про розподіл кисневих і водневих сполук сірки, не проаналізовані причини збагачення порід азотом. Аналіз наявного матеріалу засвідчує, що метод піролітичної газової хроматографії може дати дуже багато корисної інформації вже сьогодні. Леткі домішки у мінералах – це дуже слабо досліджена ніша мінералогії. Безмежний простір для досліджень розкритий перед петрологами і рудознавцями, бо леткі елементи та їхні сполуки – це саме ті компоненти, що спричинюють інтрузію порід і переміщення корисних елементів. Пошук універсального термометра і барометра на основі летких домішок у мінералах – також не безнадійна справа.

На жаль, впровадження результатів досліджень стримуване відсутністю реперного матеріалу. Характеристичні показники шукають здебільшого емпірично і методом заперечення. Далеко не всі мінеральні комплекси вивчені з цього боку, і роботи такого плану, наскільки нам відомо, більше ніде не ведуть.

Піролітична газова хроматографія – це та галузь геології, яка заслуговує на більшу увагу, і ми би дуже хотіли, щоб роботи в цьому напрямі розвивалися ширше.

-
1. *Возняк Д.К., Павлишин В.И., Горбачева Л.Н.* Использование газовой хроматографии при оценке продуктивности занорышевых пегматитов Украины // Прикладная термобарогеохимия. Ч. 2. Алма-Ата, 1988. С. 20–23.
 2. *Кульчицька Г., Возняк Д.* Оцінка параметрів мінералоутворення за леткими продуктами піролізу мінералів // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 41–48.
 3. *Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И.* Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. 1992. Т. 14. № 6. С. 88–98.
 4. *Летников Ф.А., Шкарупа Т.А.* Методическое руководство по хроматографическому анализу воды и газов в горных породах и минералах. Иркутск, 1977.

PYROLYSIS OF MINERALS**G. Kulchytska, D. Voznyak**

*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of NASU
Palladin Av. 34, UA – 03680 Kyiv, Ukraine
E-mail: annk@viptelecom.ne*

Data we gathered include several thousands of chromatographic analysis of gas pyrolysis products of mineral samples, conducted on one instrument, by one technique and in the same conditions. The method of step-up heating of mineral samples from 50 to 1050°C with stepwise analysis of pyrolysis gas in fixed temperature intervals seemed to be rather informative. Accumulated material proves that every mineral sample has a stable composition of volatile elements and their volatile compounds. Composition of pyrolysis products of minerals and rocks should reveal the conditions they were formed (transformed) in. Pyrolysis products of minerals do not correspond with the composition of volatile components in mineral-formation medium; they could only be used for comparison of mineral samples, formed in different conditions.

The problem is – to discover the regularity of composition change of pyrolysis products according to one or another formation condition. Pyrolysis products of all crystalline substances, we have researched, are notable for higher H₂/H₂O value against CO/CO₂. It has been also noted that deeper the rocks have been formed the higher this excess is.

Key words: pyrolytic gas chromatography, mineral, volatile compounds, pyrolysis products, formation condition.

Стаття надійшла до редколегії 03.09.2004

Прийнята до друку 15.11.2004