

УДК 549.514.87:548.74

ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДОГО БИТУМА В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАСТУРАНА И НЕФТИ ПРИ 300°C

© 2002 г. Ю. М. Дымков, А. Ф. Кунц, О. А. Дойникова

Представлено академиком Н.П. Лаверовым 08.04.2002 г.

Поступило 12.04.2002 г.

На основе изученных примеров активного метасоматического вытеснения настурана антраксолитом на Пршибрамском урановом месторождении в Чехии (участок Битиз) [1, 2] ранее предполагали [2, 3], что первоначально битумы были жидкими и вязкими, но затем со временем под влиянием температуры и радиоактивного облучения они полимеризовались и перешли в твердый битум. Там же обнаружены некоторые признаки облучения антраксолита и керита настураном. Возникло предположение, что источником битумов послужила нефть, как это представлял, например, А.И. Зубов [4] для урановых месторождений Воркуты.

Представление о том, что твердые битумы образуются из сырой нефти в виде непрерывного ряда от нефти до антраксолита или графита, существует более 100 лет, однако В.Г. Мелков и А.М. Сергеева [5] считают образование битумов (твердых углеродистых веществ) из нефти маловероятным. Вместе с тем они допускают, что при контакте с радиоактивными минералами появляются необходимые для возникновения битумов условия: возникают макромолекулы свободных радикалов и низкомолекулярные вещества как катализаторы ионной полимеризации. Вопрос этот, по их мнению, требует экспериментального изучения.

Экспериментальные исследования взаимодействия минералов урана с нефтью проводили в лаборатории экспериментальной минералогии Института геологии Коми НЦ Уральского отделения РАН. Основной их целью было изучение характера преобразований жидких углеводоро-

дов в гидротермальном процессе, возможности образования твердых битумов на контакте с радиоактивными минералами и поведения урановых минералов в этих условиях.

В экспериментах использовали автоклавы большой емкости (LAM-101, Венгрия, объемом 1.0 л). Исходные минералы урана и нефть помещали во вкладыши с внутренним диаметром 12 мм и высотой 60 мм, изготовленные из коррозионно-устойчивого сплава ЭИ-437. Коэффициент заполнения составлял 0.6 объема. Использовали тяжелую нефть с плотностью 0.885–0.945 г/см³ [6] из нефтешахты № 2 Ярегского месторождения (Республика Коми), полученную из музея Института геологии. Время ввода автоклавов в температурный режим и их охлаждение после завершения опытов составляло по 6 ч, а их работа в заданном режиме (300 ± 5°C) – 72 ч. Давление в автоклаве при 300°C составляло 195 ± 10 кгс/см².

Вскрытие вкладыша проведено в ВИМСе, в лаборатории К.Г. Королева. При вскрытии появился газ с резким неприятным запахом, вызвавший головную боль у окружающих. Материал освобождали от остатков нефти бензином, затем готовили препараты для микроскопического, микрорентгенографического и рентгенографического изучения.

В эксперименте использован настуран из месторождения Шлема-Альберода, Германия, полученный от Б.Н. Ачсеева. Образец представлен кальцитом с густой вкрапленностью мелких (1–2 мм) сферолитов настурана. Матовая поверхность сферолитов образована за счет тонкой корки мельчайших кристаллов более позднего оксида урана, многократно увеличивших реакционную поверхность настурана. Настуран предварительно был освобожден от остатков кальцита раствором соляной кислоты. Первичные битумы в настуране отсутствуют, хотя на месторождении Шлема их изредка наблюдали совместно с настураном и пиритом в виде редких включений каплевидных форм изотропного керита.

В ходе исследования на сферолитах настурана в нефти образовалась пленка пиробитумов толщиной до 80–110 мкм. Внешняя поверхность

Всероссийский научно-исследовательский институт химической технологии, Москва

Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения Российской Академии наук, Сыктывкар

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

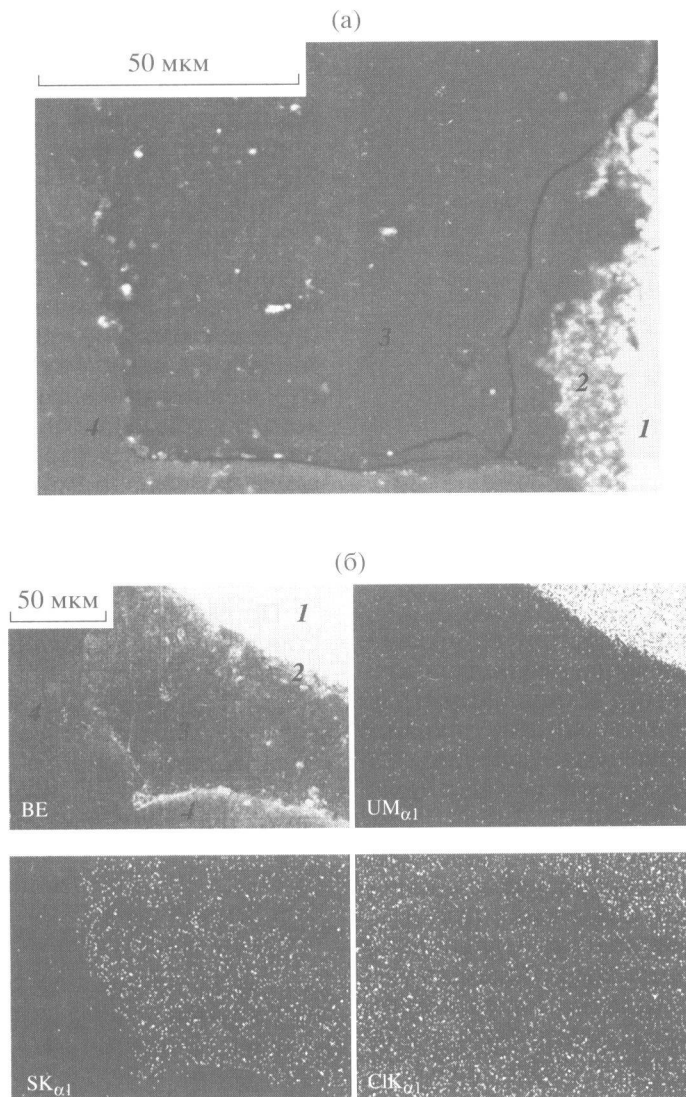


Рис. 1. Зона диспергации настурана в основании корки пиробитума. 1 – сферолит настурана; 2 – зона диспергации; 3 – корка пиробитума; 4 – эпоксидная смола. Картины распределения элементов (б) в характеристическом излучении серы $S_{K\alpha}$, хлора $Cl_{K\alpha1}$ и урана $U_{M\alpha1}$.

Здесь и на рис. 2, 3 изображения в отраженных электронах.

пленки пиробитумов гладкая, участками на ней виден микроглобулярный агрегат битума, сложенный мельчайшими частично сросшимися глобулами (макромолекулами?) равного диаметра (~1 мкм). В аншлифах новообразованный пиробитум основной пленки анизотропен с волнистым угасанием по типу антракосолита. Микроглобулярный битум имеет более низкое отражение, близкое к отражению керитов, изотропен. Под бинокляром при определенном косом освещении можно видеть тончайшие слои роста корки пиробитума, параллельные поверхности сферокристалла настурана. В участках расширения корки до 120 мкм видно, что слои в них росли также и вокруг посторонних включений. При другом освещении в корке пиробитума выявляется тон-

чайшее поперечно-волоконное строение. Таким образом, пиробитум сохранил информацию о первичном росте. Под микроскопом в поляризованном свете отдельные части корки пиробитума отличаются степенью анизотропности: зерна слабоанизотропного пиробитума окружены более сильно анизотропным. Картина осложняется рельефом, образовавшимся при полировке – битумная кайма вокруг настурана плавно вогнута. Тем не менее по анизотропии отчетливо видна зернистость, не учитывающая (нарушающая) тонкослоистое и поперечно-волоконное строение пиробитума, что служит прямым указанием на фазовые превращения при последующей полимеризации. При больших увеличениях в поляризованном свете угасающие и просветляющиеся блоки имеют

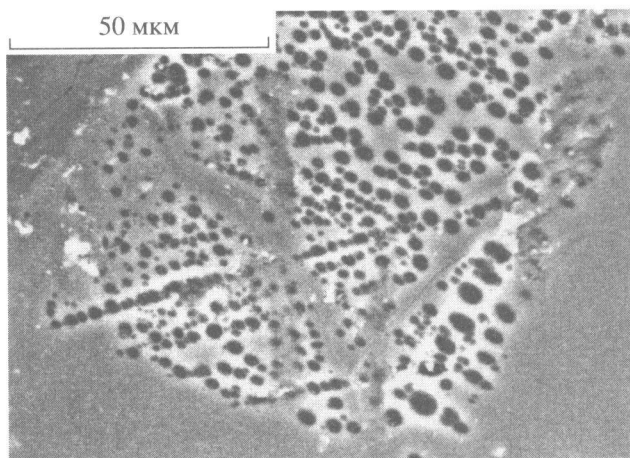


Рис. 2. Кристалл неопределенного органического минерала с включениями пузырьков.

меры выделений минералов внутренней зоны пиробитума – от 0,1 до 1,5 мкм.

В битуме, не содержащем железа, постоянно присутствуют 2,1% S, (рис. 1), в то время как в приконтактной внутренней зоне есть Fe, а также Si, Ca, S, Cl, Cr и U. (Не исключено, что Fe и Cr выщелочены из стенок стального вкладыша.)

На границе с эпоксидной матрицей запрессованного образца на поверхности внешней зоны пиробитума образовались кубические кристаллы (в ребре около 100 мкм) прозрачного бесцветного минерала, заметного при изучении аншлифов в отраженном свете с темнопольным эпиобъективом. В отраженных электронах в них отчетливо различимы системы темных включений нефти или пузырьков (рис. 2). Вещество кристаллов содержит C, O, Cl (~1%), следы Si. Остаток в одной из пустот содержал ~1% Ti, около 0,5% Zn, Cl, S, Si, несколько процентов кальция.

По данным шести анализов, кристаллы представляют собой соединения углерода и кислорода; можно предположить, что в них содержится вода и гидроксил (или водород в другом виде) и, возможно, азот. К сожалению, аналитические возможности прибора не допускают количественную оценку содержания углерода и кислорода. В качестве постоянных примесей в кристалле присутствуют кремний (~0,20–0,70%) и хлор (0,80–1,21%), содержание которого увеличивается в темной фазе (1,05–2,45%). Сера в кристалле практически отсутствует (0–0,1%).

Эти кристаллы по составу близки окружающей их эпоксидной смоле. Они содержат два основных элемента C и O, составляющих ~90% общей массы, и почти такое же количество примесей: Cl (1,67%), Si (0,22%). Вероятно, кристаллы образовались на поверхности битума в процессе препарирования: в результате взаимодействия затвердителя, эпоксидной смолы, газов, из них выделявшихся, с минералами и битумом. Это подтверждается хорошей сохранностью более мягких и хрупких по сравнению с эпоксидной смолой кубических кристаллов. Кроме того, все, что связано с битумами и нефтью, содержит серу. В кристаллах и в эпоксидной смоле сера практически отсутствует.

В настуране в результате воздействия нефти местами появились коррозионные заливы (рис. 3). Факт коррозии настурана непосредственно нефтью или продуктами ее крекинга указывает на необходимость присутствия углекислых пленочных растворов на границе настуран–битум, в отличие от предположения авторов [3]. Диспергации при взаимодействии образца с нефтью в автоклаве подвергалась лишь краевая зона сферолита, обросшая коркой мелких кристаллов уранинита. Сферолиты настурана претерпели интенсивные внутренние изменения. Прежде всего, из значи-

извилистые границы, и сами состоят из мозаики более мелких блоков. При вращении поляризатора виден эффект облачного угасания. Отдельные блоки имеют неясные признаки глобулярного строения, но наряду с округлыми глобулами выявляются контуры каких-то исчезнувших кристаллов.

При исследовании на микрозонде “Камебакс” аншлифов настурана с битумной каймой напыленная на образец графитовая пленка над битумом “кипит”. Качественные концентрационные профили и картины распределения показали, что новообразованный пиробитум не содержит урана. Настоящие исследования проведены на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 с энергодисперсионным спектрометром Link ISIS.

На изображении в отраженных электронах в корке пиробитумов становятся заметными две зоны: внутренняя, примыкающая к сферолиту настурана, и внешняя. Внутренняя зона вокруг некоторых сферолитов содержит включения, которые представляют собой частицы диспергированной микрокристаллической корки оксида урана, первоначально обраставшей сферолит настурана (рис. 1). Вокруг сферолитов с гладкой поверхностью наблюдаются зоны мельчайших включений: неидентифицированные минералы, которые слабо различимы в темно-серой матрице битума рядом с ярко-белым настураном (в режиме отраженных электронов), и округлые включения сульфидов Fe. Сульфиды железа диагностированы по атомным соотношениям Fe/S как пирротин ($Fe_{4,87}S_{4,74}$), пирит ($Fe_{0,70}S_{1,34}$) и соединения, близкие по составу к FeS_3 и Fe_2S ($Fe_{0,79}S_{2,91}$, $Fe_{0,44}S_{1,20}$, $Fe_{0,30}S_{1,10}$, $Fe_{0,94}S_{0,53}$). Встречены дендритовидные агрегаты призматических кристаллов низкоотражающего недиагностированного минерала. Раз-

тельной части настурана был удален свинец, на что указывают отдельные локальные концентрации его до 4.5% Pb. Удаление свинца из кристаллической решетки настурана с параметром $a_0 = 0.542$ нм привело к уменьшению параметра решетки до $a_0 = 0.540$ нм, согласно измерениям Н.Г. Назаренко (ВНИИХТ). Это, как известно [7], характерно для прогрева природных диоксидов урана в восстановительной среде.

Заметные изменения происходили в текстуре сферолитов настурана. Прежде всего увеличались поры и исчезли признаки радиально-лучистого строения. Появились признаки фазовых превращений: гомогенный оксид урана превратился в нанозернистый агрегат, состоящий из светлых и темных в отраженных электронах нанозерен. Сгущения нанозерен светлой фазы начинали создавать внутренние петельчатые и округлые диффузионные текстуры, часть которых по форме близка к квадратам и ромбам. Появились одиночные кубические кристаллы уранинита до 1 мкм в ребре, ориентированные в сферолитах таким образом, что их диагонали совпадают с радиусом сферолита (перпендикуляр к сферической поверхности), подчеркивая исчезнувшие радиальные элементы (рис. 3). Вокруг таких кристаллов (бластокристаллов) заметна отчетливая канавка, свидетельствующая об объемных изменениях вещества – один из признаков сжатия. Ориентировка бластокристаллов подчеркивает наследуемую ориентацию радиальных элементов. До прогрева при 300°C сферолиты настурана представляли собой классические сферокристаллы, с кристаллическими волокнами, вытянутыми перпендикулярно сферическим граням октаэдра, по оси третьего порядка [8].

Одновременно проводили опыты с ранее детально изученным [9] молибдатом урана(IV) – моуритом (образец В.В. Казанцева) с месторождения Кызыл-сай, Казахстан. Корка битума на этом минерале урана образовалась лишь на одной стороне образца. Ее толщина на порядок тоньше, чем на более мелких сферолитах настурана. Моурит $(U^{4+}O_2)5Mo^{6+}O_2(OH)_2$ в процессе опыта претерпел сложные фазовые превращения, его исследование еще не закончено.

Собственно радиационное воздействие минералов урана на нефть во время эксперимента было очень коротким, поэтому можно говорить лишь об их каталитической роли.

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждена возможность образования пиробитумов из нефти на природном оксиде урана при температуре 300°C.

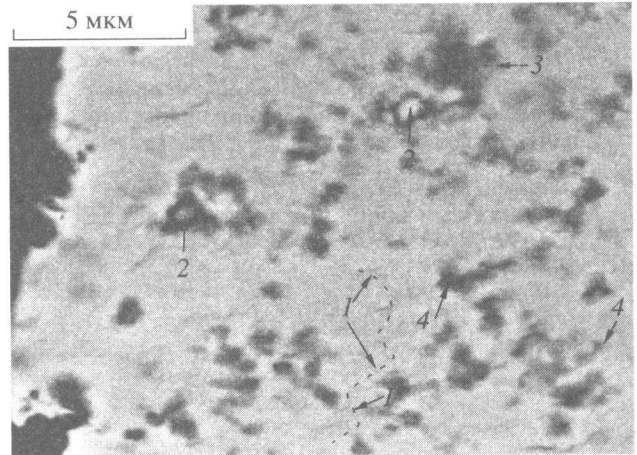


Рис. 3. Край сферолита настурана, претерпевшего метаморфизм, и коррозия сферолита настурана битумом (черный). 1 – настуран с диффузионными микротекстурами изменения; 2 – бластокристаллы уранинита; 3 – поры; 4 – следы ориентации кристаллических волокон в первичном сферокристалле настурана.

Показано, что при образовании битума из нефти происходит локальная диспергация и метасоматическое вытеснение настурана.

В процессе образования пиробитумов оксиды урана претерпевают термический метаморфизм в восстановительной обстановке, в результате чего в них происходят фазовые превращения, диффузионное перераспределение образующихся фаз и зарождение микротекстур преобразования сферолитов, сходных с природными текстурными рисунками изменений.

В равных условиях эксперимента на настуране более интенсивно идет образование битума, чем на другом урановом минерале – моурите. Толщина корок битума и количество битума вокруг зерен настурана на порядок выше по сравнению с более крупным кусочком молибдата U^{4+} – моурита. Этот факт, возможно, подтверждает представление о каталитической активности природных оксидов урана при образовании битумов.

Авторы выражают благодарность А.В. Мохову за ценные методические указания и участие в обсуждении материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродин Б.В., Дымков Ю.М. // Атом. энергия. 1964. Т. 16. В. 5. С. 432–437.
2. Дымков Ю.М., Успенский В.А., Бродин Б.В., Солнцева Л.С. Коффинитсодержащие антраксолиты в ураноносных гидротермальных жилах. В кн. Вопросы прикладной радиогеологии. М.: Атомиздат, 1967. В. 2. С. 122–149.
3. Дымков Ю.М. Парагенезис минералов ураноносных жил. М.: Недра, 1985. 206 с.

4. *Зубов А.И.* // Геология руд. месторождений. 1960. № 5. С. 7–24.
5. *Мелков В.Г., Сергеева А.М.* Роль твердых углеродистых веществ в формировании эндогенного уранового оруденения. М.: Недра, 1990. 167 с.
6. *Игнатьев В.Д., Бурцев И.Н.* Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии. СПб.: Наука, 1997. 215 с.
7. *Дымков Ю.М., Дымкова Г.А., Назаренко Н.Г., Прибытков П.В.* В кн.: Месторождения урана: Зональность и парагенезисы. М.: Атомиздат, 1970. С. 274–291.
8. *Павлов Е.Г., Дымков Ю.М., Дымкова Г.А.* В кн.: Текстуры и структуры урановых руд эндогенных месторождений. М.: Атомиздат, 1977. С. 17–28.
9. *Осипов Б.С., Назаренко Н.Г., Шиялова И.И. и др.* В кн.: Химия урана. М.: Наука, 1981. С. 21–36.