

УДК 550.42+549.07

ТРАНСФОРМАЦИЯ БИТУМОИДЫ–ГРАФИТ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

© 2009 г. Л. П. Плюснина, Т. В. Кузьмина, П. П. Сафронов

Представлено академиком А.И. Ханчуком 04.03.2008 г.

Поступило 13.03.2008 г.

Проблема деструкции углеродистого вещества (УВ) в литературе обсуждалась неоднократно при изучении катагенеза углей и нефти. Было показано, что термолиз природного органического вещества приводит к образованию многочисленных продуктов изменения [1]: растворимых органических кислот, летучих газов, окисленных форм алканов, спиртов, эфиров, нафтенов и твердого компонента, называемого обычно керогеном. Экспериментальные данные показали, что реакции термального разложения УВ регулируют кислотность и низкий редокс-потенциал системы [2], что, по-видимому, способствует аккумуляции в углеродсодержащих породах благородных металлов (БМ). При этом оказалось, что метаморфическое преобразование УВ благоприятствует сорбции металлов. Так, среднее содержание платины в черных сланцах Онежской впадины составляет 9.5 мг/т, увеличиваясь до 3.2 г/т в графитизированных участках [3]. Другим примером могут служить зоны сильно измененных битуминозных углей Британской Колумбии (Канада), обогащенных платиной до 10 г/т при среднем ее содержании в неизменных углях менее 170 мг/т [4].

В связи с этим целью данной работы было изучение влияния метаморфизма на состав и структуру УВ. В качестве модельного вещества были выбраны асфальтены (Ас) и асфальтеновые кислоты (АК), фракционированные из бурых углей Павловского месторождения (Приморье). Выбор этих битумоидов связан с тем, что среди продуктов фракционирования бурых углей, включающих также масла и смолы, Ас и АК составляют до 70–80% от общей массы и обладают наиболее высокой сорбционной емкостью в отношении металлов [5]. Химический состав исходного Ас близок составу АК, отличаясь от последнего более низким содержанием кислорода: Ас – С 75.13, О

18.10, Н 6.54 мас. %, АК – С 72.58, О 19.98, Н 6.87 мас. %. Гидротермальные эксперименты проводились по ампульно-автоклавной методике на изотермах 200, 300, 400 и 500°C при $P_{H_2O} = 1000$ атм. Наряду с ними выполнены опыты в комнатных условиях при давлении насыщенного пара воды. Бидистиллят и навеска УВ массой 50 мг помещались в золотую ампулу (10 × 100 × 0.2 мм), служившую источником золота при растворении стенок ампул в РТ-условиях опыта. Длительность опытов варьировала от 30 дней при 200°C до 7 суток при 500°C. Продукты опытов фракционировали на водную, растворимую в спирто-бензоле при 50°C фракции и нерастворимый остаток [6, 7].

Водная фракция содержит некоторое количество растворимых органических кислот, спиртов и эфиров. Анализ концентрации золота в ней показал очень низкие значения на пределе чувствительности атомно-абсорбционного метода ($<10^{-8}$ моль/кг). Растворимая в спирто-бензоле фракция (РФ) представляет собой желтую маслянистую жидкость с характерным запахом нефти. Концентрация в ней золота составляет $n \cdot 10^{-5}$ моль/кг при 200, 300°C и $n \cdot 10^{-4}$ при 400, 500°C [7]. Нерастворимый остаток (НО), называемый обычно керогеном, представляет собой тонкодисперсное сажеподобное вещество. Содержание в керогене золота существенно возрастает по сравнению с РФ, составляя $n \cdot 10^{-3}$ при 200, 300°C и $n \cdot 10^{-2}$ при 400, 500°C. Аналогичные результаты были получены в платиновых ампулах, при этом содержание платины в керогене измеряется величинами одного порядка с золотом, что отражает зависимость хемосорбции металлов от структурного состояния УВ.

Асфальтены принято считать ключевым звеном в конверсии уголь–нефть [8]. В связи с этим их химическая структура является объектом многих исследований, в ходе которых показано, что степень ароматической конденсации в Ас много ниже, чем предполагалось ранее [9, 10]. ИК-спектры фракционированных нами Ас и АК отражают явное преобладание алифатических групп: полосы

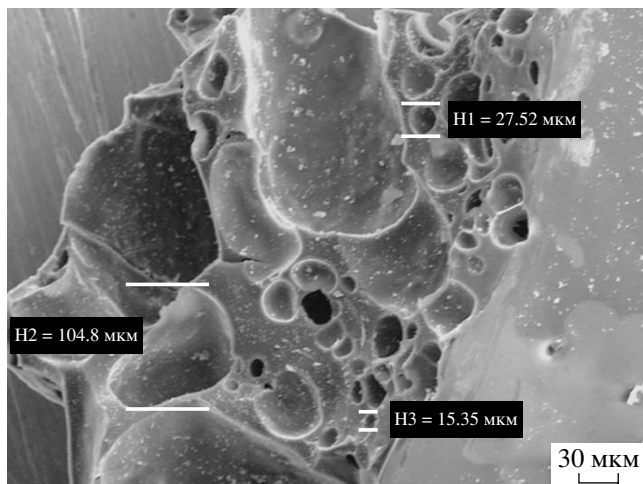


Рис. 1. Глобулярная микроструктура и микропористая текстура в апоасфальтеновом графите по данным съемки на трансмиссионном электронном микроскопе.

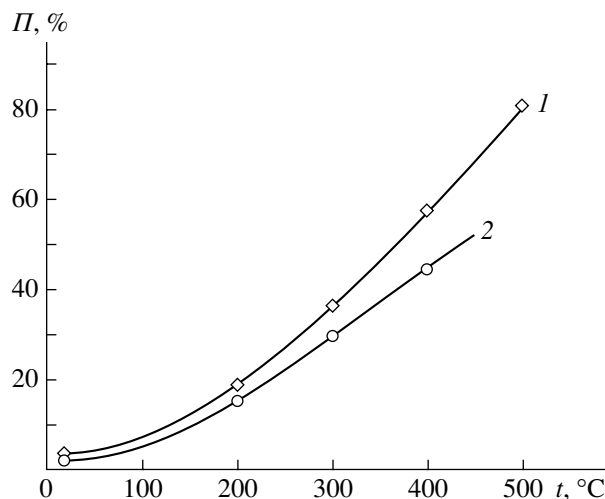


Рис. 2. Потери массы УВ (P) как функция температуры ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар). 1 – Ас, 2 – АК. $P = (m_{\text{исх}} - m_{\text{кон}}/m_{\text{исх}}) \cdot 100$ (m – масса, исх – исходная, кон – конечная после опытов).

поглощения 1220, 1300, 1460, 2900–2950 см^{-1} имеют максимальную интенсивность. Ароматические группы имеют слабую полосу поглощения 850 см^{-1} и несколько более интенсивную 1620–1640 см^{-1} . В ходе гидротермального изменения при 300 и 400°C возрастает интенсивность полос в диапазоне 700–900, 1550–1680 и 3020–3070 см^{-1} . Однако полосы поглощения алифатических соединений с низким разрешением сохраняются до 400°C. Это подтверждается экспериментальными данными по сухому термолузу бурых углей при 405°C [10].

В керогене, синтезированном в опытах при 400°C, С–О-связи карбонильных и карбоксильных кислот (1340 и 1460 см^{-1}) становятся менее интенсивными, в то время как интенсивность хорошо разрешимых полос ароматических групп (750, 800, 850 и 1630 см^{-1}) достигает максимума. ИК-спектры керогена, синтезированного при 500°C, обладают повышенным фоном и отличаются плохим разрешением почти всех полос поглощения. Отсутствуют полосы поглощения групп С–Н, СН= и =СН₂, что свидетельствует о реакциях карбонизации УВ. Преобладают полосы поглощения, связанные с замещениями в ароматических соединениях (650–1000, 1250, 2000–1600 см^{-1}), что благоприятствует хемосорбции металлов этими группами. Полоса поглощения в области 1574 см^{-1} фиксирует графитизацию аморфного УВ. Наблюдаемое на ИК-спектрах совмещение полос в области 1410–1050 см^{-1} фиксирует структурные группы, которые возникают при дегидрировании ароматического кольца и образовании связей с металлом, заместившим водород.

Кероген в опытах при 500°C представлен черными блестящими чешуйками графитового обли-

ка. На его дифрактограммах присутствует один пик главного межплоскостного отражения графита с $d/n = 3.36$ Å. Таким образом, при 500°C наблюдается кристаллизация слабо структурированного неупорядоченного графита. При съемке на электронном микроскопе графит обнаруживает глобулярную микроструктуру с размером глобулей в диаметре от 200 до 500 мкм. Обращает на себя внимание наличие в глобулях округлых микропор с диаметром, варьирующим от 1 до 25 мкм (рис. 1). Наблюдаемые под микроскопом многочисленные поры и каналы между плоскостями спайности графита создают мелкоячеистый каркас, играющий роль молекулярного сита аналогично каналам в цеолитах. По-видимому, эта особенность свойственна графитам, возникшим при термолузу битумоидов. Наличие микропористой текстуры графита является отражением реакций дегазации в процессе термолуза Ас, что подтверждается большими потерями массы УВ после опытов (рис. 2). Увеличение температуры сопровождается уменьшением исходной массы на 10–90% в интервале 200–500°C.

При этом отношение масс НО к РФ также зависит от температуры (см. рис. 3) и длительности опытов. Как правило, увеличение этих параметров ведет к уменьшению массы РФ за счет роста количества НО. Отношение $m_{\text{НО}}/m_{\text{РФ}}$ мы условно приняли за коэффициент ароматизации (K_a). Данные ИК-спектров показывают, что полная ароматизация алифатического скелета УВ происходит при 500°C. Однако сохраняются слабые полосы поглощения ароматических групп СО и СООН. Столь значительное выделение летучих компонентов при термолузу УВ (СО, СН₄, СО₂, О₂, Н₂ и др.) определяет редокс-потенциал вме-

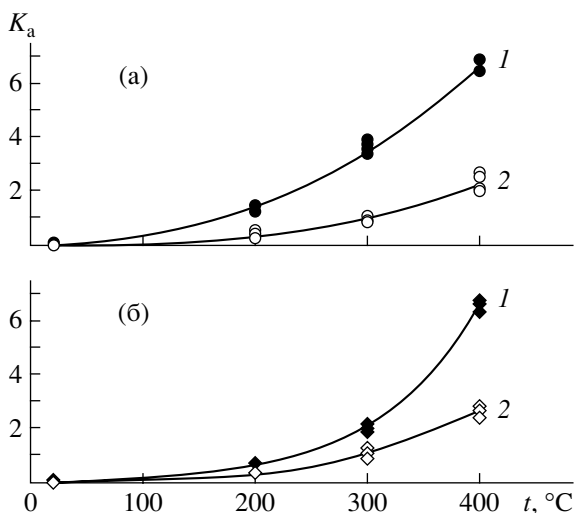


Рис. 3. Зависимость коэффициента ароматизации битумов (K_a) от температуры. а – Ас, б – АК. 1 – опыты длительностью >400 ч, 2 – экспозиция опытов <240 ч. $K_a = m_{НО}/m_{РФ}$.

щающей среды. Расчет величины последнего в ходе взаимодействия Ас–вода осуществлен методом минимизации свободной энергии Гиббса для гетерогенных систем по программе Селектор-С [11]. Состав и фугитивность газов были рассчитаны для 300, 500 и 700°C при давлении 1 кбар (табл. 1). Расчеты показали, что для температур ниже 500°C реакция $C + 2H_2O = CH_4 + O_2$ контролирует окислительно-восстановительный потенциал системы. При увеличении температуры выше 500°C существенно возрастает роль CO и H_2 , и в этом случае редокс-контролирующей реакцией является реакция образования CO: $CH_4 + 3CO_2 = 4CO + 2H_2O$. Таким образом, реакции разложения УВ при метаморфизме генерируют высокий восстановительный потенциал среды, что позволило нам в эксперименте исключить стандартные неорганические буферные ассоциации [6, 7].

В заключение необходимо отметить, что в результате водного термолита битумоидов впервые был получен графит при 500°C. Ранее в процессе сухого пиролиза УВ полная графитизация проис-

Таблица 1. Фугитивность ($\lg f_i$) газовых компонентов системы С–О–Н ($P_{общ} = 1$ кбар)

Компонент	300°C	500°C	700°C
O ₂	-34.34	-25.19	-19.28
H ₂ O	2.64	2.44	2.57
H ₂	0.18	1.16	1.78
CO	-2.35	-0.38	1.0
CO ₂	1.70	1.58	1.97
CH ₄	2.75	2.70	2.71

ходила при 1500°C [12]. Полученные нами данные по началу графитизации в присутствии водного флюида и общего давления 1000 бар ближе соответствуют природным условиям и отражают влияние гидростатического давления на температуру графитизации. Следует отметить, что графитизация – процесс необратимый. В природе графит хорошо сохраняется и при наложении процессов диафореза.

Таким образом, метаморфизм УВ сопровождается генерацией мобилизата – водноорганического, олеофильного флюида, который может выноситься за пределы вмещающих пород. Судя по измеренной концентрации благородных металлов в растворимой фракции [6, 7], часть их мигрирует в виде металлоорганических комплексов в составе олеофильного флюида. По-видимому, аналогичные процессы обусловили высокие концентрации платины в нефтяных месторождениях Сирии и золота в нефтяных месторождениях Польши [13]. Однако наряду с этим происходит концентрирование значительной части металлов в керогене благодаря формированию прочных металлоуглеродных связей ароматического кольца в процессе ароматизации УВ.

Рассмотренные особенности фракционирования УВ в условиях гидротермального изменения отражают вовлечение органического углерода в метаморфический флюид. Присутствие УВ генерирует восстановительную среду, а смешение гидротермальных рудоносных растворов с олеофильными способствует иммобилизации металлов в благоприятных структурных зонах. Приведенные результаты экспериментов демонстрируют роль метаморфизма углеродсодержащих осадочных формаций в генерации месторождений нефти и газогидратов. В процессе метаморфизма бурых углей образуются нафтенны, газогидраты и кероген, количественное соотношение масс которых зависит от температуры и резко меняется при температурах выше критической точки воды. Так, если при 200–300°C в продуктах опытов количественно преобладают нафтенны, то при 400–500°C возрастает роль газовых эманаций и аморфного керогена, переходящего в кристаллический графит при 500°C. По данным ИК-спектроскопии ароматизация УВ завершается при этой температуре. Ароматическое кольцо очень устойчиво к окислению, и при окислении атакуется алифатическая часть с удалением боковых цепей.

Последнее явление привело к недооценке роли ароматических группировок в концентрировании БМ. Ароматизация УВ влияет на устойчивость образующихся химических связей металлов с функциональными группами. Кислородсодержащие комплексы менее устойчивы при нагревании, что ведет к потере металлов в виде летучих соединений [14]. Пиролиз ароматических соеди-

нений приводит к отщеплению одного из атомов водорода ароматического кольца и образованию арила – свободного радикала, способного к присоединению и образованию металлоуглеродных связей с повышенной термальной устойчивостью [15]. Вероятно, именно этот механизм вносит решающий вклад в процесс концентрирования БМ углеродсодержащими породами, претерпевшими метаморфические преобразования.

Таким образом, возможны два механизма концентрирования металлов: один – хемосорбция, второй – выполнение пор и каналов в межплоскостном пространстве графита. Скорости этих процессов несопоставимы. Хемосорбция протекает с высокой скоростью, и в течение эксперимента (7 суток при 500°C) наблюдается концентрирование золота в обеих фракциях УВ. Заполнение пор и каналов в экспериментальном керогене не установлено. Видимо, необходим более длительный эксперимент по модели проточного реактора, поскольку в природных условиях просачивание рудоносных гидротерм совершается в течение определенного геологического времени.

Установленная впервые микропористая текстура апоасфальтенового графита представляет значительный интерес, поскольку отражает влияние метаморфизма на протекание реакций дегазации и формирование неустойчивой системы в условиях разуплотнения, благоприятных для притока гидротермальных рудоносных растворов и развития процессов метасоматоза.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 09–3А–08–415 Президиума ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kawamura K., Tannenbaum E., Huizinga B., Kaplan J.B. // *Geochem. J.* 1986. V. 20. P. 51–59.
2. Tannenbaum E., Kaplan J.B. // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1985. V. 49. P. 2589–2604.
3. Савицкий А.В., Тумов Е.Н., Афанасьева Л.В. и др. // *ДАН.* 1994. Т. 336. № 5. С. 796–798.
4. Goodarzi F., van der Flier-Keller E. // *Chem. Geol.* 1989. V. 75. P. 227–247.
5. Некрасов И.Я., Ефимова Н.Ф., Кузьмина Т.В. // *ДАН.* 1995. Т. 340. № 1. С. 95–97.
6. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. // *Геохимия.* 2004. № 8. С. 864–873.
7. Plyusnina L.P., Kyz'mina T.V., Likhoidov G.G., Narnov G.A. // *Appl. Geochem.* 2000. V. 15. P. 777–784.
8. Kontorovich A.E., Borisova L.S. // *Geochem. Intern.* 1995. V. 32. P. 86–94.
9. Strausz O.P., Moljelsky T., Lown E. // *Fuel.* 1992. V. 71. P. 1355–1363.
10. Reidlich P.J., Jackson W.R., Larkins F. // *Fuel.* 1989. V. 68. P. 1544–1548.
11. Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др. // *Геология и геофизика.* 1995. Т. 36. С. 3–21.
12. Fischbach D.B. // *Chem. and Phys. Carbon.* 1971. V. 7. P. 1–105.
13. Лазаренков В.Г., Ганай Аль-Хатиб, Колосов Л.Т. и др. // *ДАН.* 1998. Т. 360. № 1. С. 93–95.
14. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Корочанцев А.В. и др. // *Геохимия.* 1995. № 8. С. 1191–1200.
15. Sykes P. *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry:* L.: Longmans, 1967. 280 p.