

УДК 548.4 : 543.88

А.А. Кульчицкая, В.А. Нивин,
А.А. Аведисян, Д.К. Возняк, Ю.В. Васюта**СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
МЕТАНА ИЗ МИНЕРАЛОВ МЕХАНИЧЕСКИМ
И ТЕРМИЧЕСКИМ СПОСОБАМИ**

Проведено газохроматографическое определение количества метана, извлекаемого в результате дробления и нагревания образцов пород и минералов, отобранных из щелочных массивов Балтийского и Украинского щитов (соответственно, 28 и 12 образцов). В образцах из массивов Балтийского щита установлено в среднем в 100 раз больше CH_4 , находящегося здесь преимущественно в виде флюидных микровключений, практически отсутствующих в украинских образцах. В последних анализируемый метан образуется при пиролизе за счет углеводородных групп, химически связанных с атомами минерала. Содержание метана определяли в трех лабораториях — Апатитах, Киеве и Москве, использующих несколько различные методики извлечения и определения газов. Сопоставление результатов показало, что при доминировании метана во флюидных включениях результаты дробления и нагревания почти совпадают, если продукты нагревания сразу выносятся за пределы горячей зоны. В противном случае, при повышенной температуре и возросшем давлении в закрытом реакторе происходят реакции взаимодействия между продуктами пиролиза с образованием дополнительного количества метана. Если в минерале флюидные включения занимают подчиненное положение, на первый план выходят продукты десорбции химически связанных углеводородных групп. В таком случае результаты нагревания могут превышать результаты дробления на несколько порядков.

E-mail: kulchec@ukr.net

Введение. Необычно высокие для магматических образований значения концентрации углеводородных газов в образцах минералов и пород ряда щелочных комплексов давно привлекают внимание исследователей. Для понимания механизма и условий формирования таких газов, главным компонентом которых служит метан, а также причин широкого разброса значений их содержания необходим банк газо-геохимических данных по разным массивам. Однако зачастую имеющиеся в литературе результаты анализов невозможно сопоставлять из-за применения разных способов извлечения газовых компонентов из образцов и методов их определения.

Высокое содержание метана в породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов на Кольском п-ове (северо-восточная часть Балтийского щита (БЩ)) [1, 12] закономерно

вызвало интерес к другим щитам, в частности к Украинскому (УЩ). Была поставлена и решена задача исследовать щелочные породы украинских массивов на предмет обнаружения подобной углеводородной аномалии и сравнить их с таковыми Кольского п-ова [9]. Поскольку летучие углеводороды из минералов щелочных пород БЩ извлекались путем измельчения в шаровой мельнице, а из щелочных пород УЩ — при помощи пиролизной установки, возникла необходимость сравнить количество метана, извлекаемого из минералов разными способами — механическим (дроблением) и термическим (пиролизом), дополнив таким образом ранее сделанные выводы [10, 11].

Целью настоящей работы было сравнение результатов хроматографического анализа газов, экстрагируемых из образцов путем измельчения и нагревания. Для сравнения отобрана коллекция из 40 образцов, из которых 28 — породы и минералы Хибинского и Лово-

© А.А. Кульчицкая, В.А. Нивин, А.А. Аведисян,
Д.К. Возняк, Ю.В. Васюта, 2009

зерского нефелин-сиенитовых массивов БЩ, 12 — породы четырех щелочных массивов УЩ. Изучение газов с использованием механического измельчения образцов проводилось в основном в Геологическом институте Кольского научного центра РАН (ГИ КНЦ), г. Апатиты, а термического извлечения — в Институте геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины (ИГМР), г. Киев. Контрольная партия из 9 образцов пород БЩ исследована в Центральном научно-исследовательском геологоразведочном институте цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ), г. Москва, где применялось как механическое, так и термическое извлечение газов. Всего с применением метода пиролизной газовой хроматографии изучено более 80 хибинских и ловозерских и 130 образцов из семи массивов УЩ. Так как содержание метана, извлеченного с помощью пиролиза, в последних оказалось очень небольшим, для измельчения в шаровой мельнице были отобраны пробы с установленными наибольшими значениями содержания метана.

Во всех лабораториях экстрагированный разными способами метан анализировали с помощью газохроматографического метода, используя детектор ионизации пламени или детектор по теплопроводности.

Методика исследований. Лаборатории использовали несколько различные методики измельчения и нагревания (табл. 1).

Измельчение (дробление) (ГИ КНЦ, Апатиты). Для экстракции газовых компонентов из пород и минералов использованы два варианта механического измельчения образцов [1, 3]. Первый применяли для извлечения газов из больших навесок (200–350 г), второй — из малых (0,5–1 г). Дробление больших проб проводили в течение 20 мин на виброистирателе в специальных, предварительно вакуумированных до 1,3 Па герметичных стаканах с мелющими шарами. При загрузке в стакан фракции –10 +1 мм около 60–70 % пробы измельчалось до частиц размером 0,05 мм. Для второго варианта использовали встроенную в газовую систему хроматографа ЦВЕТ-102 виброкамеру небольшого (~2,5 см³) объема, в которую загружали фракцию –0,63 +0,25 мм вместе с мелющими телами и продували гелием. Измельчение проводили в течение 20 мин в атмосфере гелия при комнатных температуре и давлении. Выделившиеся газы после переключения крана-дозатора вымывались газом-носителем в хроматографическую колонку.

Измельчение (дробление) (ЦНИГРИ, Москва). Навеску 0,5 г фракции –0,63 +0,25 мм из-

Таблица 1. Параметры используемых методик

Параметр	Нагревание		Дробление	
	ИГМР, Киев	ЦНИГРИ, Москва	ГИ КНЦ, Апатиты	ЦНИГРИ, Москва
Газ-носитель	Гелий			
Детектор	По теплопроводности		Пламенно-ионизационный	
Размер фракции, мм	–0,63 + 0,25 –0,63 + 0,5 –1 + 0,5	–0,63 + 0,25	1) –10 + 1 2) –0,63 + 0,25	–0,63 + 0,25
Навеска, г	0,5–0,7	0,5	1) 200–350 2) 0,5–1,0	0,5
Температура десорбции воздуха, °С	50–60	110	20–25	110
Время десорбции воздуха, мин	20	10	Не фиксировалось	10
Температура нагревания/стирания пробы, °С	250–450–650–850	500	20–25	100
Время нагревания/стирания пробы, мин	5	5	20	7
Ввод продуктов экстракции в хроматограф	Через криоловушку	Краном-дозатором	1) Шприцом через инжектор 2) Краном-дозатором	Краном-дозатором

мельчали в атмосфере гелия при 100 °С в течение 7 мин. Размер частиц после измельчения уменьшался до –0,1 мм.

Нагревание (ИГМР, Киев). Извлечение газов осуществлялось посредством нагревания тонких фракций образцов (–0,63 +0,25; –0,63 +0,5 и –1 +0,5 мм) в атмосфере гелия. Чтобы обеспечить равномерный нагрев, отбирали равные по объему навески минеральной пробы, не больше 0,5 мл. Обычно их масса составляла 0,5–0,7 г. Навеску помещали в пробирку-реактор из кварцевого стекла, предварительно прокаленный в муфеле до 900 °С. Реактор с пробой продували гелием при 50–60 °С для удаления сорбированного воздуха и влаги и определяли фоновые значения содержания газов. После 20-минутной продувки десорбция азота и воды из пробы обычно колебалась в пределах, соответственно, 0,2–0,8 и 0,03–0,05 мкл за 5 мин. Фоновый метан, а также другие газы в большинстве случаев отсутствовали. Затем пробу ступенчато нагревали до 850, реже до 1050 °С, анализируя при помощи хроматографа ЛХМ-8Мд состав пиролизного газа через каждые 200 °С по мере увеличения температуры. Время нагревания на каждой ступени – 5 мин.

Описанная методика длительное время применяется для изучения состава продуктов пиролиза минералов [4, 5, 8]. Её особенность состоит в том, что продукты пиролиза не собираются в реакторе, а при открытом крандозаторе выносятся газом-носителем из горячей зоны в криоловушку – заполненную сорбентом (полисорб-1) полуметровую колонку, в которой при помощи жидкого азота поддерживается температура –196 °С. Таким образом сводится к минимуму термическое взаимодействие между образовавшимися компонентами газовой смеси. Все они, кроме гелия, удерживаются в криоловушке. Постепенный нагрев криоловушки приводит к дополнительному разделению газов по температуре плавления и поэтапному их вводу в рабочую колонку хроматографа для окончательного разделения. Использование криоловушки дает возможность определять из одной навески все главные компоненты пиролиза минералов.

Нагревание (ЦНИГРИ, Москва). Навеску 0,5 г фракции –0,63 +0,5 мм помещали в реактор из кварцевого стекла, из которого в течение 10 мин при 110 °С откачивали воздух и влагу. Затем реактор заполняли гелием, закрывали и

надвигали на него нагретую до 500 °С печь. Время нагревания – 5 мин. Поворотом крандозатора смесь вводили в хроматограф.

К существенным особенностям методик (табл. 1) следует отнести использование детекторов разной чувствительности и способ ввода газа в рабочую колонку хроматографа. Два варианта дробления проб, применяемых в ГИ КНЦ, различаются величиной навески и исходным размером фракции, но для сопоставления преимущественно использовались данные извлечения метана из малых навесок и близкого размера фракции. Хотя при термическом извлечении газов пробы нагревали до разной температуры, ступенчатый нагрев позволяет сравнивать состав продуктов пиролиза в любых температурных интервалах.

Сравнение результатов. Количество метана, экстрагированного способом дробления в ГИ КНЦ и нагревания до 850 °С в ИГМР из одних и тех же образцов, несколько различается (табл. 2). Результаты поэтапного опробования пиролизной смеси через определенные промежутки температуры (рис. 1) показали, что из большинства образцов до 650 °С выделяется почти весь CH_4 , поэтому в дальнейшем для сравнения использовали результаты нагревания до этой температуры.

Расхождение между данными, полученными посредством нагревания и дробления, зависит от газонасыщенности образцов, что в свою очередь, определяется объектом исследования (рис. 2). Для проб, отобранных из пород Хибинского и Ловозерского массивов, количество метана, извлеченного в результате пиролиза, в среднем на 30 % меньше полученного при дроблении. Для образцов, отобранных на УЩ, наблюдается обратное: выход метана после нагревания в среднем в три раза больше, а в отдельных пробах – на порядок. Более высокие значения концентрации метана при нагревании установлены также в некоторых образцах кольских массивов. Как правило, они характеризуются невысокой газонасыщенностью.

Среднее содержание пиролизного CH_4 в породах и минералах щелочных комплексов Кольского п-ова – 21 ± 14 мкл/г, в некоторых случаях достигает 90, а в образцах из щелочных массивов УЩ, соответственно, $2 \pm 1,6$ и 14 мкл/г [9]. Если при нагревании образцов выход метана превышает 10 мкл/г, при измельчении его получается больше. По мере

Таблица 2. Результаты параллельных анализов определения количества метана, извлеченного в лабораториях России и Украины с помощью механического измельчения и нагревания, мкл/г

№ пп	Образец	Порода	Минерал	Нагревание		Дробление		ЦНИГРИ, Москва
				ИГМР, Киев*	ЦНИГ-РИ, Москва	ГИ КНЦ, Апатиты малые навески	большие навески	
<i>Балтийский щит</i>								
1	1253-53	Лявочоррит		44,6		53,0	54,8	
2			Нефелин	37,9		56,3		
3			Эгирин	13,9	49,0	16,3		81,8
4	1253-45	"		22,5		50,4		
5			Нефелин	23,4		36,3		
6			Полевой шпат	8,4		28,7		
7			Эгирин	11,2	41,4	16,1		18,0
8	1253-90А	"		10,3		13,6	10,4	16,9
9			Полевой шпат	2,9		0,6		
10	170-Р-255	Ургит		39,0		74,9	73,6	
11			Нефелин	90,0	420,7	108,9		407,2
12			Эгирин	4,6		10,0		
13			Титанит	1,5		9,8		
14			Титаномагнетит	25,9		52,1		
15	225-Р-256	"		30,8		49,1		
16			Нефелин	32,2		35,2		
17	316-Р-220	"		9,2		12,1	11,2	
18			"	11,5		15,2		
19	127-К-90	"		21,3		32,9	29,2	
20			Титанит	3,6	15,0	6,9		7,7
21	117-Р-37	Рисчоррит		3,9			4,8	
22	5-К-13	Руда апатитовая		6,5			3,3	14,1
23	15-К-85	Пегматоид		29,8			56,6	
24	702-1	Луаврит лопаритовый		10,6			14,3	
25	Л-16-19	Ювит лопаритовый		7,2			5,1	
26	ЦШ-8-2	Фойяит	Полевой шпат (II)	7,9	18,7	2,3		1,9
27			Эгирин	2,8	17,7	2,0		3,5
28			Содалит	46,9	213,9	57,7		165
<i>Украинский щит</i>								
1	22/5-85	Мариуполит		1,6		0,03		
2	1М	"	Содалит	3,9		0,04		
3	143/819	Пироксенит с Ti-авгитом		7,3		11,3		
4	23/47	Фойяит		1,9		0,03		
5	67/56	Сиенит		11,0		8,3		
6	280/597	Нефелиновый сиенит		4,0		0,1		
7	493/963	" "		8,0		0,02		
8	4076/5110	" "		0,4		0,05		
9	721/298	Карбонатит		0,9		1,2		
10	1715/941	"		6,2		6,2		
11	112/290	Нефелин-оливиновая порода с графитом		1,5		0,1		
12	50-ТР-53	Циркониевая руда		2,0		0,02		

Примечание. * — сумма CH_4 до 850 °С.

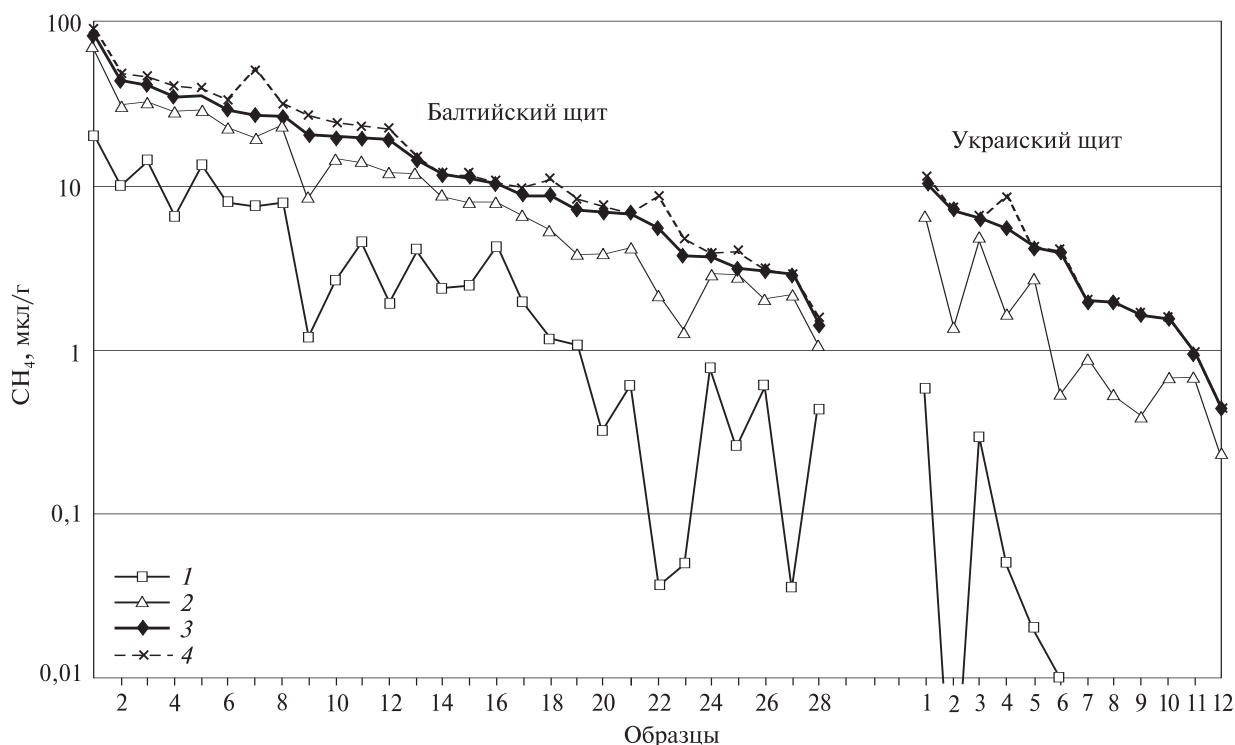


Рис. 1. Выделение метана в зависимости от температуры пиролиза, °С: 1 — до 250; 2 — до 450; 3 — до 650 и 4 — до 850

снижения концентрации метана в породе до 1 г/т данные нагревания постепенно превалируют над данными дробления.

Вариации значений концентрации метана, полученного вследствие экстракции разными способами, могут быть обусловлены целым рядом причин и факторов, как объективных, так и методических, которые можно объединить в три группы: экспериментальные ошибки, инструментальные ошибки (особенности методик) и химическое взаимодействие компонентов.

Экспериментальные ошибки обусловлены "нечистой" эксперимента, поскольку исследовали заведомо неравноценные пробы. Причина этого — неравномерное распределение газов в пределах одного образца и возможные потери метана при хранении измельченных проб. Известно, что флюидные и твердые включения, как и любые другие дефекты в минералах, распределены в той или иной степени неравномерно. Если метан связан с флюидными включениями, то его содержание будет зависеть от их распределения между разными участками минерала. По результатам пиролиза, колебания значений содержания CH_4 , вызванные неравномерным распределе-

нием включений, составляют 5—50 %. Сопоставление результатов параллельных определений метана в одной и той же пробе показало, что стандартное отклонение составляет 20—30 % независимо от того, извлекали метан способом нагревания или дробления (рис. 3).

В ИГМР образцы Хибинского и Ловозерского массивов анализировали через год и более после того, как их подготовили и проанализировали в ГИ КНЦ. Есть основания полагать, что за время хранения могла произойти частичная дегазация образцов, особенно тех, которые содержали содалит или цеолитизированный нефелин. Если в реактор засыпать свежераздробленные пробы, то даже после 20-минутной продувки при 50 °С прибор фиксирует следы метана, который выделился из пробы в последующие 5 мин. Очевидно, что кроме закрытых флюидных включений в минералах содержатся полузакрытые поры/каналы, из которых метан медленно удаляется почти при комнатной температуре. Если сравнить давние и свежеподготовленные образцы, то максимум выделения метана в последних четко смещается в сторону более низкой температуры, в интервал 50—250 °С. После длительного хранения ни в одной из проб не зафиксиро-

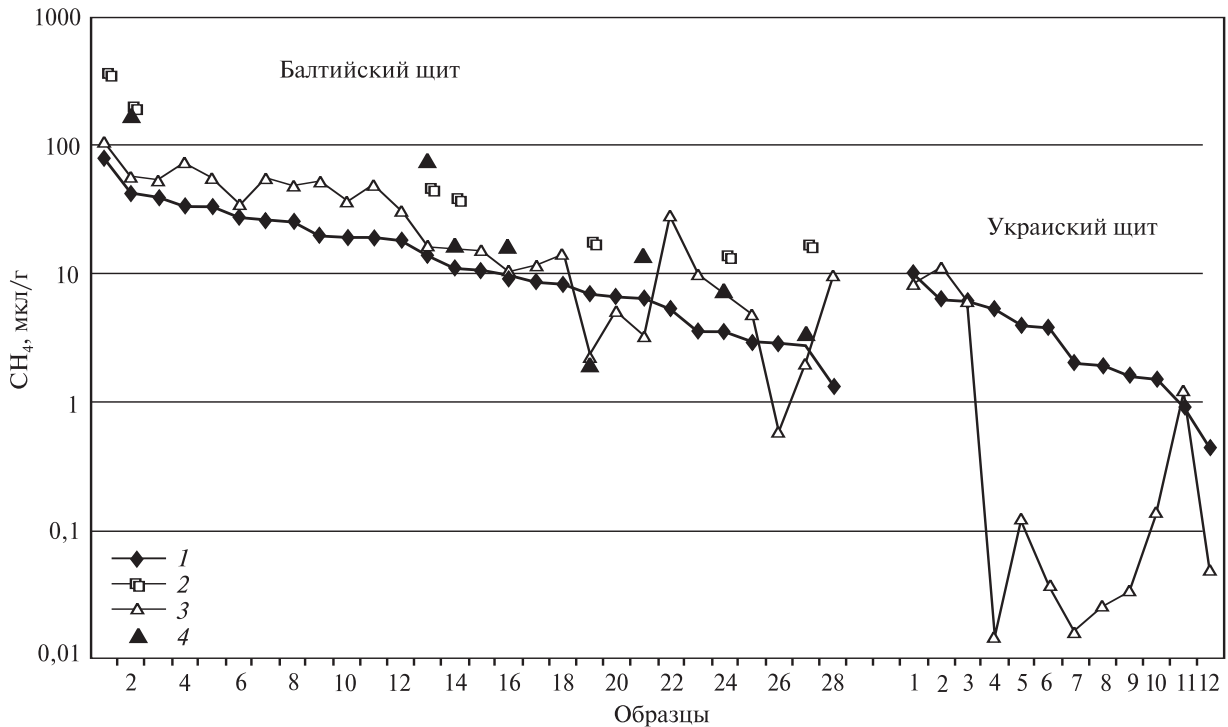


Рис. 2. Сопоставление количества метана, выделенного из образцов пород и минералов разными способами. Извлечение метана нагреванием: до 650 °С в ИГМР (1), до 500 °С в ЦНИГРИ (2); механическим измельчением в ГИ КНЦ (3) и в ЦНИГРИ (4). Образцы расположены в порядке убывания содержания метана, экстрагированного пиролизом до 650 °С

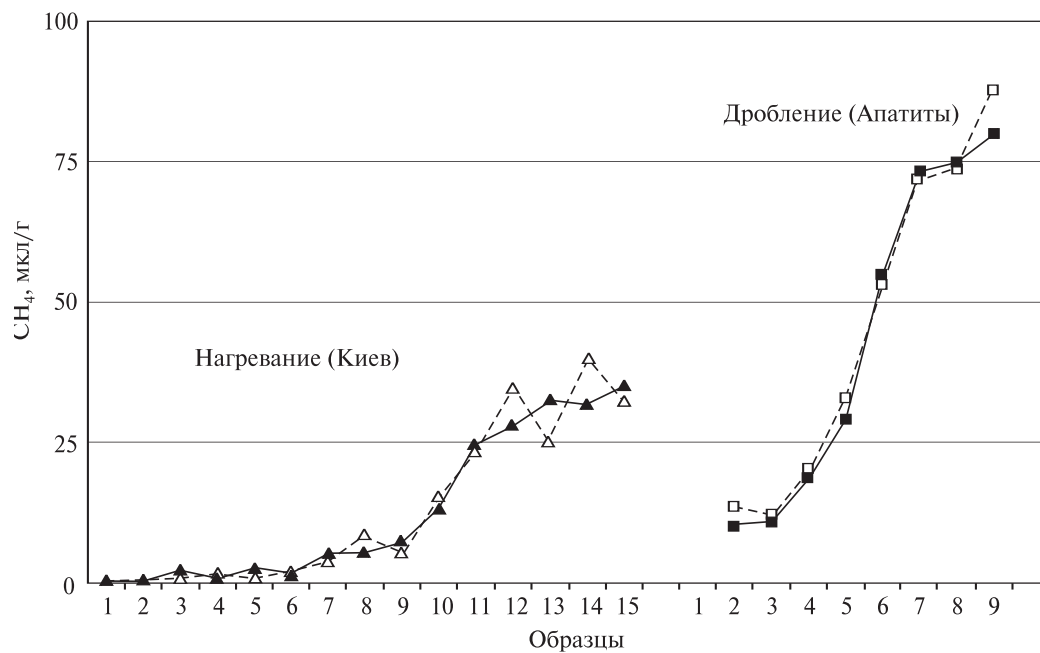


Рис. 3. Колебания содержания метана в одной и той же пробе по данным параллельно проведенных анализов

ван подобный максимум. Потери при хранении составляют как минимум разницу между извлечением метана в интервале 250–450 и 50–250 °С.

Инструментальные ошибки связаны с конструкцией установок для извлечения и анализа газов в минералах. Среди них — различия в чувствительности применяемых детекторов,

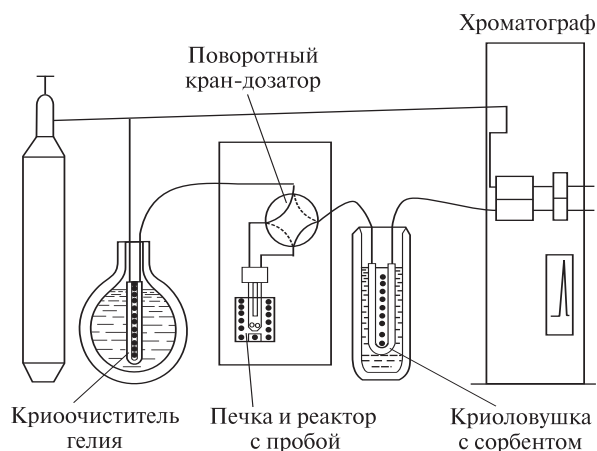


Рис. 4. Схема пиролизной газохроматографической установки

использование для калибровки нестандартных устройств, разные способы ввода газовой смеси в хроматограф и частота опробования газовой смеси. Извлеченный из минералов газ, как правило, подается в рабочую колонку хроматографа поворотом крана-дозатора или шприцом через инжектор. В случае пиролизной установки с криоловшкой, извлекаемый вследствие нагревания газ не собирается в закрытом объеме реактора, а выносится в криоловшку, где вымораживается на сорбенте при температуре жидкого азота. Ловушка выполняет роль запирающего вентиля для продуктов пиролиза, оставаясь открытой для газа-носителя (рис. 4). Одна из возможных причин несовпадения результатов — недостаточная фиксация сорбентом низкокипящих газовых компонентов при температуре жидкого азота. Специально проведенная серия экспериментов, однако, не подтвердила утечку CH_4 через криоловшку за время, в три раза превышающее время анализа. Для проверки использовали равные навески нефелина из пегматоидного уррита, в котором флюидные включения распределены сравнительно равномерно.

Этот же нефелин послужил основой для опытов по определению влияния частоты опробования пиролизного газа на общее содержание метана. Одно из требований к хроматографическому анализу включает компактный ввод анализируемого газа, для чего используют краны-дозаторы. Ввод экстрагированного в результате пиролиза газа из криоловшки с постепенным повышением её температуры в некоторой степени нарушает данное требование. По мере повышения температуры в криоловшке до температуры испарения

каждого отдельного компонента они один за другим, уже частично разделенные, поступают в рабочую колонку хроматографа. При этом небольшая часть каждого из компонентов удерживается на сорбенте. Элюирование газа из рабочей колонки и дополнительно из криоловшки создает неподдающиеся учету "хвосты" возле пиков на хроматограммах, а частое опробование увеличивает потери метана в "хвостах". Серия экспериментов с целью уточнения объема потери метана в зависимости от частоты опробования пиролизного газа показала, что при увеличении числа опробований от одного до четырех (через $200\text{ }^\circ\text{C}$) потери составили 15–20 %, а от 4 до 12 (через 100 и $50\text{ }^\circ\text{C}$) — возросли еще на 10 %.

Рассмотренные выше факторы могли привести к занижению значений, полученных способом нагревания, по сравнению с зафиксированными после измельчения значениями содержания метана, что собственно наблюдается для образцов с Кольского п-ова. Однако причины обратной зависимости для образцов пород УЩ остаются неясными. Прояснить это могут результаты, полученные при ступенчатом нагреве проб, позволяющие определить источник метана в продуктах пиролиза [7]. Динамика выделения летучих компонентов, в том числе и метана, из однотипных пород БЩ существенно отличается от определенной для пород УЩ (рис. 5). Максимум выделения CH_4 из образцов пород БЩ приходится на температурный интервал $250\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$, а для свежераздробленных проб он смещается к $50\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$. Для образцов пород УЩ максимум смещен в сторону больших значений ($450\text{--}650\text{ }^\circ\text{C}$) при уменьшении общего количества метана. Кривые выделения CH_4 из хибинских пород очень близки к таковым для кварца и кальцита, содержащих метан во флюидных включениях (рис. 6). Сравнение динамики выхода метана подтвердило, что в минералах Хибинского массива он концентрируется главным образом во флюидных включениях [1, 2]. Если существуют другие источники метана, то их вклад незаметен на фоне содержимого многочисленных флюидных включений, вскрытие которых происходит вследствие их декрепитации с повышением температуры, а также при измельчении или растворении минерала.

На примере кварца было показано [6], что по мере измельчения минерала и раскрытия включений доля молекулярных газов, удер-

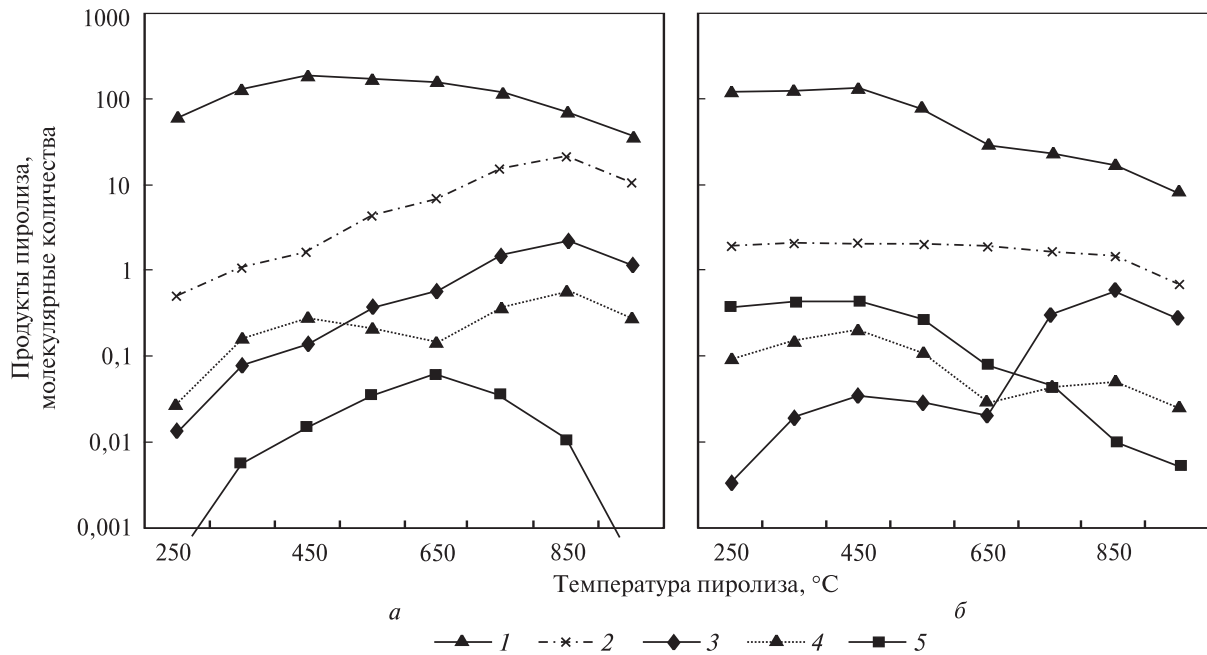


Рис. 5. Типичные кривые выделения H₂O (1), CO₂ (2), H₂ (3), CO (4) и CH₄ (5) в зависимости от температуры пиролиза для малиньитов Малотерсянского (а) и Хибинского (б) массивов

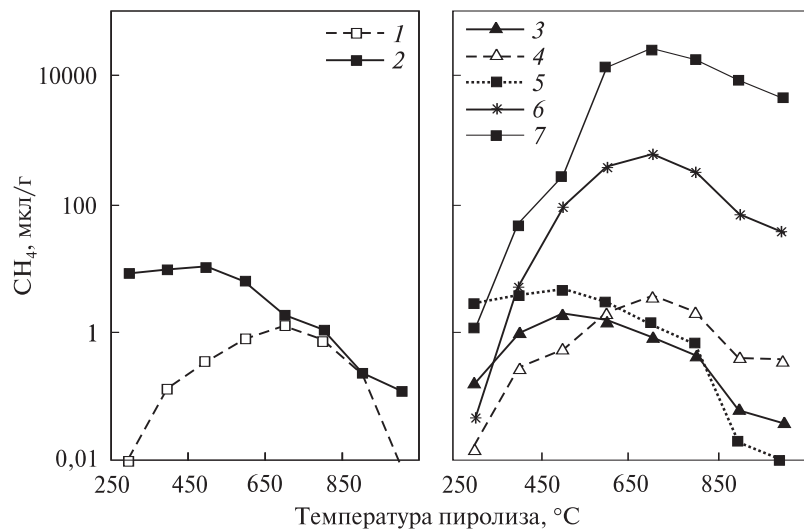


Рис. 6. Кривые выделения метана из разных пород и минералов: 1 и 2 — малиньиты, соответственно, Украинского и Балтийского щитов; 3 — кварц с включениями метана, фракция $-2 + 1$ мм; 4 — тот же кварц, фракция $-0,25$ мм; 5 — кальцит с включениями метана, фракция $-3 + 2$ мм; 6 — битуминизированный песчаник; 7 — антраколит

живаемых во флюидных включениях механическими силами, уменьшается, а доля химических групп и комплексов с летучими элементами, адсорбированных на развитой поверхности измельченного минерала, увеличивается. При нагревании эти группы служат источником газов в продуктах пиролиза. Для метильных групп, служащих источником метана при нагревании, максимум десорбции приходится на 500–600 °С. Это хорошо иллюстрируют кривые выделения метана из углеводородных соединений. Обломки кварца с

флюидными включениями выделяют максимум CH₄ до 450 °С, а дисперсные частицы этого же кварца — при более высоких значениях температуры (рис. 6). Следовательно, большая часть метана при нагревании образцов из украинских массивов образуется за счет химически связанных углеводородных групп на развитой поверхности минерала или дефектов в нем. Десорбция таких групп происходит при сравнительно высокой температуре. Они не разрушаются при измельчении образца в шаровой мельнице, наоборот, вследствие меха-

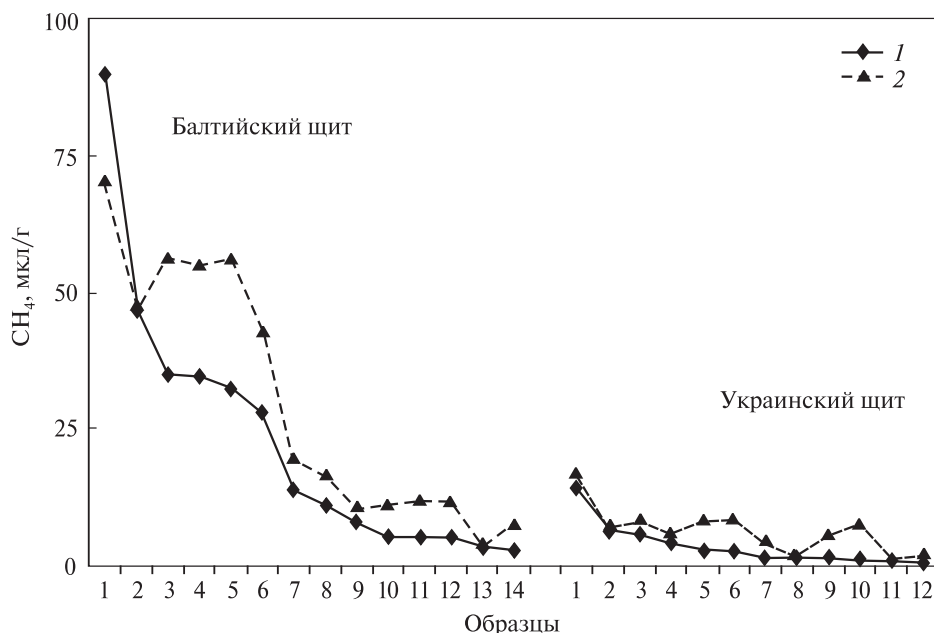


Рис. 7. Извлечение метана нагреванием при открытом (1) и закрытом (2) кране-дозаторе

ноактивации минеральной поверхности могут возникнуть прочно удерживаемые дополнительные метильные группы.

Таким образом, различие соотношений продуктов нагревания и дробления кольских и украинских образцов обусловлено разными источниками метана. При доминировании молекулярного метана во включениях химически связанный метан мало влияет на результаты анализа. Расхождения в получаемых результатах вполне объясняются известными и вновь выявленными ограничениями и особенностями используемых методик, в частности потерей CH_4 в "хвостах" вследствие многократного опробования при извлечении его нагреванием. Если флюидные включения отсутствуют, доля пиролизного метана, образованного за счет метильных групп, становится заметной и выход газа при нагревании выше, чем при дроблении.

Третья группа ошибок связана с возможными реакциями извлекаемых газов между собой и с поверхностью минерала. Неоднократно обращалось внимание, что процессы нагревания приводят к выделению газов, образовавшихся вследствие термохимических реакций, а измельчение образцов сопровождается сорбцией газов на механоактивированной поверхности минералов [10, 11]. Сюда еще следует добавить хемосорбцию метана на стенках реактора и капилляров. Количественная оценка такого процесса пока неизвестна, но опыты с реакторами, прокаленными на воздухе и в атмосфере гелия, показали, что насыщенные

кислородом стенки кварцевого реактора влияют на выход водорода. С другой стороны, возможны химические реакции при измельчении. Механоактивированная поверхность минералов способствует образованию метана за счет примесных атомов углерода и водорода, CO_2 и H_2O флюидных включений [6].

Контрольные анализы в Москве показали удовлетворительное совпадение результатов, полученных при дроблении (рис. 2). Некоторые отклонения, очевидно, обусловлены неравномерным распределением источников метана. Для более обоснованных выводов имеющихся материалов пока недостаточно. Нагреванием из одних и тех же образцов в ЦНИГРИ извлечено в несколько раз больше CH_4 , чем в ИГМР, а также дроблением в ГИ КНЦ.

Наибольшее внимание привлекли расхождения в выходе метана при его термической экстракции в ИГМР и ЦНИГРИ. Было высказано предположение, что это обусловлено методическими особенностями извлечения. Принципиальное различие примененных методик состоит в том, что в первом случае пробы нагревали в проточном гелии при открытом кране-дозаторе, тогда как во втором нагревание велось в атмосфере гелия при закрытом кране. В последнем варианте создавались условия для термического взаимодействия компонентов. Чтобы подтвердить это предположение, в ИГМР изменили методику и проанализировали навески двух десятков проб в других условиях — при закрытом кра-

Таблица 3. Сопоставление количества метана, извлеченного с помощью нагревания до 850 °С при открытом и закрытом кране-дозаторе

Регион	Минерал/порода	Содержание метана, мкл/г		Увеличение выхода метана при закрытом кране-дозаторе, %	
		при открытом кране	при закрытом кране		
Балтийский щит	Полевой шпат из фойяита	7,9	10,8 *	37	
	Эгирин из фойяита	2,8	7,7 *	175	
	Содалит из фойяита	46,9	46,7 *	0	
	Эгирин из лявочоррита	13,9	19,6 *	41	
	" "	11,2	16,5 *	47	
	Титанит из уррита	3,6	3,8 *	6	
	Нефелин из уррита	90,0	70,5 *	-22	
	Фойяит	5,4	11,0 *	103	
				11,9 *	120
				11,8 *	119
	"	33,7	56,4 *	67	
	Альбитит	34,8	55,1 *	58	
		28,0	42,6 ***	52	
Украинский щит	Пироксенит	1,3	5,9 *	354	
	"	5,8	8,3 **	43	
	Габбро-диабаз	6,8	7,0 *	3	
	Нефелиновый сиенит	1,0	7,6 *	660	
	" "	0,9	1,3 **	44	
	" "	4,1	6,0 *	46	
	" "	0,4	2,1 *	425	
	Карбонатит	1,5	1,9 **	27	
	Грорудит	14,3	16,9 *	18	
	Мариуполит	1,6	4,5 *	181	

Примечание. Время нагревания — 5*, 10** и 15*** мин.

не-дозаторе. Выход метана увеличился в 1,2—5 раз (табл. 3; рис. 7) и это после полутора лет хранения измельченных образцов. Кольские и украинские образцы генерировали метан в равной степени.

Выводы. При истирании образца извлекается преимущественно молекулярный метан, удерживаемый в закрытых порах (флюидных включениях). При нагревании к нему присоединяется метан, образованный из метильных групп, хемосорбированных поверхностными атомами минерала. Поэтому расхождения в определении содержания метана зависят не только от особенностей применяемой методики экстракции, но и от формы нахождения метана в минерале.

Если преобладает молекулярный метан во флюидных включениях минерала, результаты механического вскрытия вполне сопоставимы с данными термической экстракции при условии, что продукты последней сразу выносятся из горячей зоны реактора. В противном случае в закрытом объеме реактора при высокой температуре и возросшем давлении происходит синтез новых порций углеводородов за счет

других компонентов газовой смеси и выход метана при термическом вскрытии включений будет превышать таковой при дроблении.

Если минерал содержит мало флюидных включений, доля хемосорбированного метана в продуктах нагревания возрастает. Тогда количество термически экстрагированного метана будет существенно превышать данные дробления.

Выполненное сопоставление подтвердило сложность определения валовыми методами состава флюидных включений, если их количество незначительно. Однако альтернативы таким методам, дополняющим друг друга и позволяющим сравнивать любые породы и минералы между собой по составу и содержанию летучих компонентов, на данный момент нет. Главное, что следует из выводов, для сравнения необходимо использовать результаты анализов, выполненных в абсолютно идентичных условиях. При интерпретации результатов изучения флюидной составляющей пород и минералов, извлеченной разными способами, необходимо учитывать ограничения каждого из них.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (проект № 01-0244).

1. Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. — СПб. : Наука, 1992. — 179 с.
2. Икорский С.В., Романихин А.М. О форме нахождения углеводородных газов в нефелине горных пород Хибинского щелочного массива // Геохимия. — 1964. — № 3. — С. 276—281.
3. Икорский С.В., Степанова А.С. Установка для анализа микровключенных газов, извлекаемых из минералов методом измельчения образца // Минерал. журн. — 1990. — 12, № 6. — С. 88—92.
4. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Там же. — 1992. — 14, № 6. — С. 88—99.
5. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Єгорова Л.М. та ін. Про природу сполук вуглецю в опалі // Там же. — 1997. — 19, № 1. — С. 18—37.
6. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Леткі елементи у жильному кварці України // Там же. — 2000. — 22, № 4. — С. 19—30.
7. Кульчицкая Г.О., Возняк Д.К. Газохроматографічний метод визначення хімічно зв'язаних метильних груп і капсульованого метану в гірських породах // Геотехн. механіка. — 2002. — Вып. 32. — С. 91—95.
8. Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Природа газов в продуктах пироліза силікатів // Минералогические музеи. Материалы IV Междунар. симп. по истории минералогии, геммологии, кристаллохимии и кристаллогенезису. — СПб., 2002. — С. 228—229.
9. Кривдик С.Г., Нивин В.А., Кульчицкая А.А. и др. Углеводороды и другие летучие компоненты в щелочных породах Украинского щита и Кольского полуострова // Геохимия. — 2007. — № 3. — С. 307—332.
10. Миронова О.Ф., Салазкин А.Н., Гаранин А.В. Сравнение результатов газового анализа флюидных включений при механической и термической деструкции // Там же. — 1992. — № 1. — С. 78—87.
11. Миронова О.Ф., Салазкин А.Н. Источники ошибок при деструктивном газовом анализе флюидных включений и пути их преодоления // Там же. — 1993. — № 5. — С. 697—709.
12. Нивин В.А. Газонасыщенность минералов в связи с проблемой происхождения углеводородных газов в породах Хибинского и Ловозерского щелочных массивов // Там же. — 2002. — № 9. — С. 976—992.

Ин-т геохимии, минералогии и рудообразования

Поступила 08.10.2008

им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев

Геол. ин-т Кол. науч. центра РАН, Апатиты

Центр. н.-и. геол.-развед. ин-т цвет. и благород. металлов, Москва

РЕЗЮМЕ. Колекцію з 40 зразків відібрано для визначення вмісту метану, який вилучали з мінералів двома способами — механічним (подрібненням) і термічним (нагріванням). До колекції увійшли мінерали і породи з двох лужних масивів Балтійського щита та зразки з чотирьох лужних масивів Українського щита. Зі зразків з Балтійського щита екстраговано у середньому на два порядки більше CH_4 , ніж зі зразків з Українського. Вміст метану визначали за допомогою газохроматографічного методу у трьох лабораторіях Росії й України: в Апатитах, Москві та Києві. Методики вилучення і визначення метану дещо відрізнялися. Результати паралельного аналізування показали, що коли у мінералі домінує вільний метан флюїдних включень, кількість метану, екстрагованого механічним і термічним способами, майже однакова за умови, що продукти піролізу зразу виносяться з гарячої зони реактора. Якщо продукти піролізу утримуються в умовах підвищеної температури і тиску, об'єм екстрагованого нагріванням метану буде більшим, оскільки в закритому реакторі відбуваються термічні реакції, що призводять до утворення нових порцій метану. Результати термічної екстракції перевищують також результати подрібнення, коли у мінералі мало флюїдних включень, а метан утворюється внаслідок термічної десорбції метильних груп, хімічно зв'язаних з атомами мінералу.

SUMMARY. Results of chromatographic analysis of methane contained in the rocks and minerals of alkaline complexes on the Baltic and Ukrainian Shields are compared. Gas extraction from the samples was carried out in three laboratories using different modifications of crushing and heating bulk methods. The above methods predetermine the composition and concentration of released volatile components to the maximum extent. The utmost data differences were observed when total methane content in the samples was low. But when concentration of fluid components in the rocks and minerals was significant, results of chromatographic analysis were quite comparable.