

## **Сопоставление результатов хроматографического анализа метана, извлекаемого из пород и минералов валовыми методами: механического измельчения и нагревания**

Кульчицкая А.А.<sup>1</sup>, Нивин В.А.<sup>2</sup>, Аведисян А.А.<sup>2</sup>, Возняк Д.К.<sup>1</sup>, Васюта Ю.В.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>*ИГМР им. Н.П.Семеновко НАН Украины, Киев, Украина kulchec@igmr.relc.com*  
<sup>2</sup>*ИГ КНЦ РАН, Апатиты, Россия nivin@geoksk.apatity.ru*  
<sup>3</sup>*ЦНИГРИ МПР, Москва, Россия s34@mail.ru*

## **Comparison of chromatographic analyses of methane extracted from whole rocks and minerals by crushing and heating**

Kulchytska G.O.<sup>1</sup>, Nivin V. A.<sup>2</sup>, Avedisyan A.A.<sup>2</sup>, Voznyak D. K.<sup>1</sup>, Vasuta U.V.<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>*IGMOF of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine kulchec@igmr.relc.com*  
<sup>2</sup>*IG CNC RAS, Apatity, Russia nivin@geoksk.apatity.ru*  
<sup>3</sup>*TsNIGRI MNR, Moscow, Russia s34@mail.ru*

**Summary.** Chromatographic analyses of methane contained in 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. That is peculiarities of these methods that 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.

**Введение.** Высокие концентрации углеводородных газов в ряде щелочных магматических комплексов давно привлекают внимание исследователей. Для понимания механизма формирования таких газов, главным компонентом которых является метан, необходим банк газо-геохимических данных по разным массивам. Однако зачастую имеющиеся в литературе данные невозможно сопоставлять из-за различий методов извлечения газовых компонентов из пород и минералов. В настоящем сообщении приводятся результаты сравнения газохроматографических определений метана, экстрагируемого по разным методикам из одних и тех же образцов в лабораториях Института геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины (Киев), Геологического института Кольского НЦ РАН (Апатиты) и Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института цветных и благородных металлов (Москва).

**Объекты исследований.** Изученная коллекция состоит из 39 образцов пород и мономинеральных фракций. Из них 28 представляют Хибинский и Ловозерский щелочные массивы на Кольском полуострове (северо-восточная часть Балтийского щита) и 12 отобраны из 4 щелочных массивов Украинского щита. В Киеве и Апатитах исследовалась вся коллекция, в Москве – 9 образцов.

**Используемые методики.** Киев. Извлечение газов осуществлялось нагреванием образцов в атмосфере гелия. Навеску минеральной пробы 0.5-0.7 г помещали в стеклянную ампулу-реактор, предварительно прокаленную в муфеле при 900°C. Реактор с пробой в течение 20-ти минут продували гелием при 50°C для удаления воздуха и влаги, затем ступенчато нагревали до 850, реже до 1050°C, анализируя состав пиролизного газа через каждые 200°C подъема температуры. Время нагревания на каждой ступени – 5 минут. Особенность методики состоит в том (Кульчицкая и др., 1992), что продукты пиролиза при открытом кране-дозаторе выносятся газом-носителем из горячей зоны в криоловушку – полуметровую колонку, заполненную сорбентом (полисорб-1), в которой

поддерживается температура  $-196^{\circ}\text{C}$ . Таким образом сводится к минимуму термическое взаимодействие между компонентами газовой смеси. Все газовые компоненты, кроме гелия, удерживаются в криоловушке, где они частично разделяются по сорбционным свойствам. Постепенный нагрев криоловушки приводит к дополнительному разделению компонентов 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.

**Апатиты.** Для экстракции газовых компонентов из пород и минералов использовались две различные методики механического измельчения образцов (Икорский и др.1992). Одна применялась для извлечения газов из больших проб (200-350 г), другая – из малых (0.5-1 г). Дробление больших проб проводилось в течение 20 мин на виброистирателе в предварительно вакуумированных до  $1 \times 10^{-2}$  мм рт. ст. герметичных стаканах с мелющими телами. В стакан загружалась фракция  $-10+1$  мм. Для малых навесок использовалась встроенная в газовую систему хроматографа ЦВЕТ-102 виброкамера небольшого объема (около  $2.5 \text{ см}^3$ ). Измельчение проводилось в атмосфере гелия и нормальных условиях в течение 20 минут. Выделившиеся газы после переключения кранов вымывались газом-носителем в хроматографическую колонку.

**Москва.** Для извлечения газов применяли измельчение и нагревание образцов. В первом случае навеску (0.5 г) 7 минут измельчали в атмосфере гелия при  $100^{\circ}\text{C}$ . После измельчения вся проба проходит через сито 0.1 мм. Во втором случае навеску 0.5 г помещали в реактор из кварцевого стекла, из которого в течении 10 минут при  $110^{\circ}\text{C}$  откачивали воздух и влагу. Затем реактор заполняли гелием, закрывали и надвигали на него нагретую до  $500^{\circ}\text{C}$  печь. Время нагревания – 5 минут. Краном-дозатором смесь вводили в хроматограф.

При извлечении метана из малых навесок использовали одинаковые фракции –  $0,63+0,25$  мм (образцы с Кольского полуострова) и  $-1,0+0,5$  мм (образцы с Украины). Извлеченный разными способами метан анализировали с помощью газовых хроматографов с ионизационно-пламенным детектором (Апатиты, Москва) и детектором по теплопроводности (Киев).

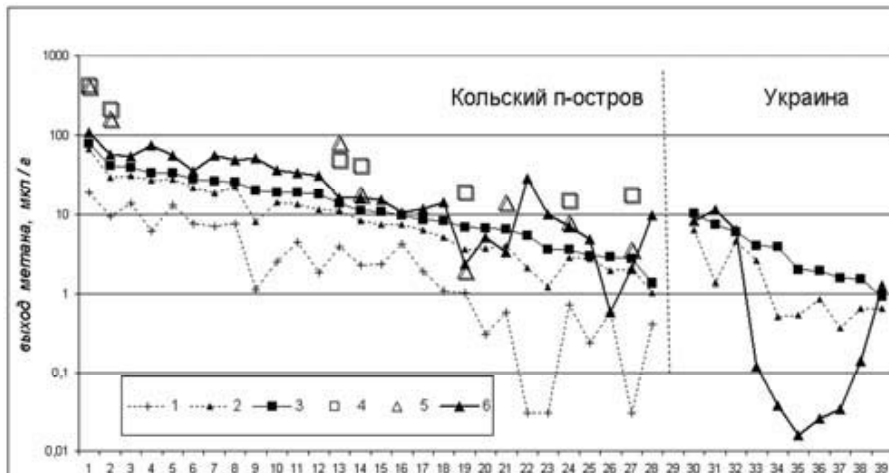


Рис. 1. Сопоставление количества метана, выделенного из пород и минералов разными методами. Извлечение метана нагреванием (Киев) до:  $250$  (1),  $450$  (2) и  $650^{\circ}\text{C}$  (3); нагреванием (Москва) до  $500^{\circ}\text{C}$  (4); механическим измельчением в Москве (5) и Апатитах (6). Образцы расположены в порядке убывания содержания метана, экстрагированного пиролизом до  $650^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 1. Comparison of methane output extracted from rocks and minerals by different methods. Methane extraction by heating (Kyiv) to:  $250$  (1),  $450$  (2),  $650^{\circ}\text{C}$  (3); by heating (Moscow) to  $500^{\circ}\text{C}$  (4) and by crushing in Moscow (5) and Apatity (6). Samples are ranged from the largest amount of methane, extracted by heating to  $650^{\circ}\text{C}$ , to the smallest one.

**Сравнение результатов.** В зависимости от способа экстракции в одних и тех же образцах получены разные содержания метана (рис. 1).

Ожидалось, учитывая процессы сорбции при дроблении и возможные реакции при нагревании, что результаты нагревания будут выше, чем при дроблении. Это наблюдается только для той группы проб, в которой концентрация метана составляет несколько мкл/г.

Преимущественно это образцы, отобранные на Украинском щите. Для них выход  $\text{CH}_4$  после нагревания (до  $850^\circ\text{C}$ ) в среднем в 3 раза превышает его выход после дробления. Другая группа проб, в основном с Хибинского массива, в которых концентрация метана больше 10 мкл/г, показала обратную зависимость. Количество метана, извлеченного пиролизом, в среднем на 30 % меньше, полученного при дроблении. Кинетика выделения метана в группах разная. В среднем это выглядит таким образом (%):

	от 50 до $250^\circ\text{C}$	от 250 до $450^\circ\text{C}$	от 450 до $650^\circ\text{C}$	от 650 до $850^\circ\text{C}$	Сумма
I группа	0	45	50	5	100
II группа	25	40	25	10	100

Выше  $850^\circ\text{C}$  метан из минералов и пород практически не выделяется.

Максимум выделения  $\text{CH}_4$  во второй группе образцов четко смещен в интервал  $250\text{--}450^\circ\text{C}$ , в котором обычно происходит максимальная декрепитация включений. Значительная часть метана выделяется еще раньше, причем во многих пробах обнаружены следы метана при  $50^\circ\text{C}$ . Напротив, максимум выделения  $\text{CH}_4$  для многих образцов Украинского щита смещен в сторону более высоких температур (до  $650^\circ$ ), что нетипично для флюидов включений. Известно, что метан в породах и минералах Хибинского и Ловозерского массивов содержится главным образом в газовых включениях или же выделяется при разложении рассеянного битуминозного вещества (Икорский и др., 1992). В минералах щелочных массивов Украинского щита включения углеводородов пока не обнаружены. Образование метана при пиролизе украинских образцов следует связывать с десорбцией и конденсацией метильных групп, хемосорбированных на поверхности кремнезема (Кульчицкая и др., 2000). Для гранулометрических фракций, которые использовались для пиролиза, вклад десорбированного метана сравнительно небольшой, но при отсутствии флюидных включений с метаном оказался весьма заметным, чем объясняется наблюдаемое расхождение полученных результатов при пиролизе и дроблении.

Термическая десорбция почти не отражается на результатах анализа, когда в минерале преобладает свободный метан во включениях. Кроме колебаний, обусловленных неравномерным распределением включений (от 5 до 50 %), рассмотрены другие причины несовпадения результатов. Это просачивание  $\text{CH}_4$  через криоловушку за время анализа, размер фракции, механохимические реакции при измельчении и термохимические – при пиролизе. Проведена серия экспериментов для проверки выхода метана в зависимости от длительности его пребывания в криоловушке, частоты опробования пиролизного газа (через  $200$ ,  $100$  и  $50^\circ\text{C}$ ) и размера фракции. Результаты нагревания нефелина из пегматоидного уртита, в котором включения распределены сравнительно равномерно, не показали ощутимой утечки метана через криоловушку. Заметно влияет размер фракций, но для того чтобы исключить этот фактор, для сопоставления брали одинаковые фракции. Термохимическое взаимодействие между продуктами пиролиза при данной методике сводится к минимуму, но не учтена сорбция метана на стенках реактора и капилляров. Опыты с реакторами, прокаленными на воздухе и в атмосфере гелия, показали, что насыщенные кислородом стенки кварцевого реактора существенно уменьшают выход водорода, метана вероятно тоже. С другой стороны, возможны химические реакции при дроблении, способствующие образованию метана на механоактивированной поверхности образцов (Кульчицкая и др., 2000).

Ощутимая разница результатов зафиксирована при изменении количества опробований пиролизной смеси. При увеличении количества опробований с одного до четырех – обычных при данной методике, потери составили 15-20%. Увеличив количество опробований с 4 до 12, получили еще на 10 % меньше метана. Частое опробование приводит к потере метана в «хвостах», сопровождающих пики метана на хроматограммах. Они связаны с постепенным элюированием газа из колонки с сорбентом, а в нашем случае

дополнительно из криоловушки с сорбентом. С уменьшением количества метана, элюирование ускоряется, потери в хвостах уменьшаются. Таким образом, одна из причин расхождений результатов дробления и нагревания при значительных его содержаниях состоит в «размывании» количества метана вследствие многократного опробования.

Контрольные анализы в Москве показали хорошее совпадение результатов по методу дробления (рис. 1). Некоторые отклонения, возможно, обусловлены неравномерным распределением метана в образцах и некоторыми различиями в методике. Пиролизом из этих же образцов в Москве извлечено в несколько раз больше  $\text{CH}_4$ , чем таким же способом в Киеве, а также измельчением в Апатитах.

Наибольший интерес представляют расхождения между результатами термического извлечения в разных лабораториях. Предположили, что это обусловлено некоторыми особенностями используемых методик. Принципиальное различие между методиками состоит в том, что в Киеве пробы нагревали в проточном гелии, при открытом кранедозаторе, тогда как в Москве нагревание велось в статичной атмосфере гелия при закрытом кране. В последнем случае могли создаваться условия для термического взаимодействия компонентов. Для подтверждения данного предположения в Киеве изменили методику и прогрели некоторые пробы повторно (через полтора года) при закрытом кране. Выход метана увеличился от 1.2 до 5 раз. При этом породы и минералы из массивов Украинского и Балтийского щитов генерировали метан в равной степени.

**Выводы.** Проведенный сравнительный анализ подтвердил, что состав и количество извлекаемых из минералов летучих соединений в наибольшей степени зависят от особенностей применяемой методики экстракции, каждая из которых имеет свои ограничения. В случае значительных концентраций флюидных компонентов в минералах, хроматографические анализы газов, выделенных разными методами, вполне сопоставимы. Максимальные различия полученных результатов наблюдаются при низких общих содержаниях метана в образцах. Отсюда следует, что нереально валовыми методами определить состав флюидных включений в минералах, если они присутствуют в ничтожных количествах. Результаты валовых анализов можно и нужно использовать для газо-геохимического сравнения однотипных пород и минералов. Главное, как следует из проделанной работы, использовать для сравнения результаты анализов, выполненные по одной и той же методике.

*Работа выполнена при поддержке ИНТАС (проект 01-244)*

#### **Литература:**

- Икорский С.В., Нивин В.А., Припачкин В.А. Геохимия газов эндогенных образований. СПб: «Наука», 1992. 179с
- Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Егорова Л.Н. и др. О природе соединений углерода в опале // Минерал. журн. 1997. Т.19. №1. С. 18-37 (на украинском).
- Кульчицкая А.А., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Летучие элементы в жильном кварце Украины // Минерал. журн. 2000. Т.22. №4. С.19-30 (на украинском).