

В. В. СТАНОВ

УРАВНЕНИЕ МЕТАМОРФИЗМА УГЛЕЙ

(Представлено академиком Н. В. Мельниковым 10 VI 1971)

Давно установлена зависимость метаморфизма углей от температуры, воздействию которой они подвергались в глубинах Земли. В определении зависимости процессов метаморфизма от времени нет единого мнения, так же как нет обоснованных методов количественной оценки метаморфических изменений в углях в зависимости от их геологической истории.

Процессы метаморфизма углей являются в основном физико-химическими (¹, ²), поэтому применение законов физической химии к анализу этих процессов должно внести ясность в указанных вопросах.

Ниже дается на основе законов химической кинетики вывод уравнения метаморфизма углей, которое определяет зависимость параметров, характеризующих качество угля, от геологических условий, в которых эти угли образовались, а также определяет значение температуры и времени в этих условиях.

Предварительно рассмотрим изменения элементарного состава углей при метаморфизме, четкую картину которых показывают витрены, характеризующиеся наибольшим постоянством состава при прочих равных условиях. На прямоугольной треугольной диаграмме элементарного атомного состава углей (рис. 1), точки которой подчиняются зависимости $C + H + O = 1000$ (C, H и O — атомные количества соответствующих элементов), нанесены генетические линии, характеризующие изменение при метаморфизме состава витренов и преимущественно витреновых углей СССР.

Отнесение углей к определенной генетической линии получалось подбором анализов одних и тех же или близких и разновозрастных пластов угля разной степени метаморфизма. Установленные исследованиями (³⁻⁵) некоторые отклонения в свойствах и составе витренов равнометаморфизованных пластов углей, вследствие разной степени восстановленности их вещества, находят свое отражение на диаграмме состава в виде параллельно идущих генетических линий.

Тот факт, что угли при метаморфизме следуют определенным генетическим линиям, указывает на то, что и при количественной оценке метаморфических изменений угля она должна характеризовать угли этой генетической линии.

Исследования Гука и Карвейля (¹) показали, что выход летучих из углей при региональном метаморфизме в зависимости от глубины и, следовательно, от температуры подчиняется законам химической кинетики для реакций первого порядка. Такую же зависимость показывают угли Кузнецкого и Донецкого бассейнов. Поэтому для вывода уравнения метаморфизма применим уравнение скорости химической реакции первого порядка.

Для величины a , характеризующей выход летучих, согласно (⁶) можно написать уравнение

$$a_n = a_0 e^{-kt}, \quad (1)$$

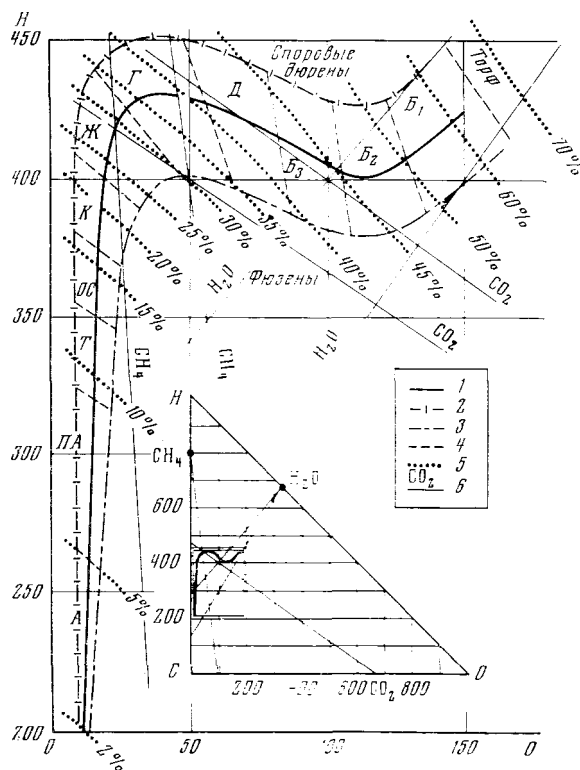
где a_0 и a_n — начальная и конечная величины параметра, k — константа скорости реакции, t — время. Логарифмируя (1) и подставив значение k

из уравнения Аррениуса $k = Ae^{-E/RT}$, получим

$$\ln a_n = \ln a_0 - Ae^{-E/RT}t. \quad (2)$$

Введем понятие метаморфической функции $m = Ae^{-E/RT}t$. Процессы метаморфизма почти всегда идут при изменяющейся температуре, возрастающей при погружении пластов угля в глубины Земли и убывающей при их поднятии и денудации толщ. Определим изменение метаморфической

Рис. 1. Диаграмма состава и положение генетических линий витренов: средневосстановленных (1), сильновосстановленных (2), маловосстановленных (3). 4 — границы стадий метаморфизма, 5 — линии равного выхода летучих, 6 — линии выделения соответствующих молекул. На врезке — положение диаграммы состава на треугольной трехкомпонентной диаграмме



функции в зависимости от температуры. Взяв бесконечно малое приращение метаморфической функции, заменив время температурой, с помощью зависимости $\Delta t = \frac{1}{\alpha} \Delta T$, где α — скорость нагрева в градусах за миллион лет, и подставив новую переменную $x = E / RT$, получим после интегрирования $m = \frac{A}{\alpha} \frac{E}{R} \left(\frac{e^{-x}}{x} + \int \frac{e^{-x}}{x} dx \right) + C$. Введем новую функцию, $\omega = \frac{e^{-x}}{x} + \int \frac{e^{-x}}{x} dx$ и определив постоянную интегрирования при $T = T_0$, $m = 0$, получим $m = \frac{A}{\alpha} \frac{E}{R} (\omega - \omega_0)$. Применяв эту формулу к двум последовательным состояниям угля, получим приращение метаморфической функции между двумя состояниями угля $\Delta m = \frac{A}{\alpha} \frac{E}{R} (\omega_2 - \omega_1)$.

Процессы метаморфизма идут не равномерно — изменяется скорость нагрева, погружение сменяется поднятием и т. п. Поэтому в общем виде уравнение метаморфизма (2) примет вид

$$\ln a_n = \ln a_0 - A \frac{E}{R} [\beta_1(\omega_1 - \omega_0) + \beta_2(\omega_2 - \omega_1) + \dots + \beta_n(\omega_n - \omega_{n-1})], \quad (3)$$

где $\beta = 1 / \alpha$.

Исследования, проведенные над многими органическими соединениями (7), показали связь выхода летучих с содержанием в них ароматически

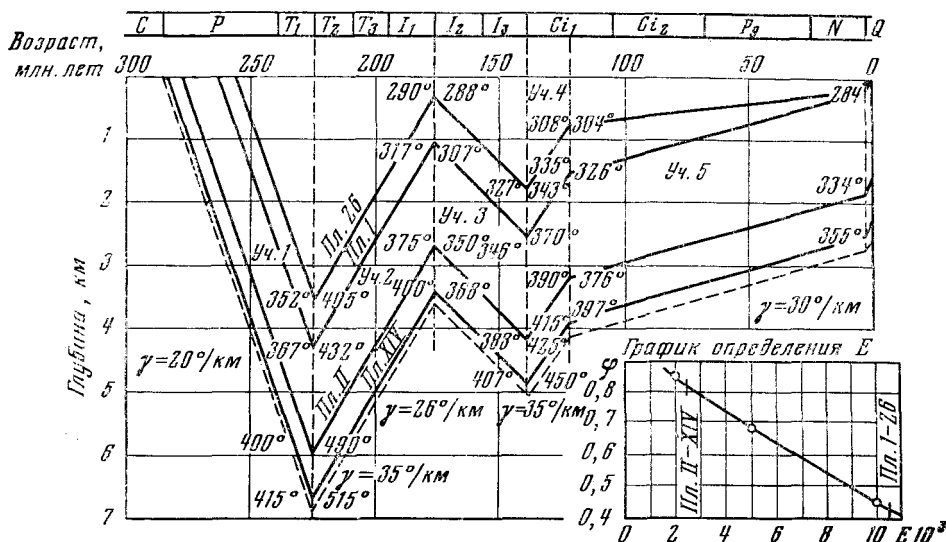


Рис. 2. Хронотектонический разрез района Абашевского купола в Кузбассе. Цифры на границах участков — абсолютные температуры соответствующих пластов при их погружении в глубину

связанного углерода. Было установлено, что весь ароматически связанный углерод при термическом разложении переходит в коксовый остаток. Так как изменения в составе вещества угля при метаморфизме заключаются в постепенном обрыве боковых атомных группировок вокруг ароматического ядра и удаления из угля продуктов их взаимодействия в виде легких газов и воды, то выход летучих, отражающий наличие в веществе угля этих атомных группировок, характеризует количественные изменения в химическом составе угля. Однако выход летучих прямо для применения к нему полученных уравнений непригоден. Для этой цели следует брать так называемые приведенные летучие $v = V / (100 - V)$ (V — выход летучих на горючее), которые подчиняются законам химической кинетики.

Уравнение метаморфизма в приведенных летучих будет иметь вид

$$\lg v_2 = \lg v_0 - B\Sigma, \quad (4)$$

где для краткости обозначено $B = MA \frac{E}{R}$, $\Sigma = [\beta_1(\omega_1 - \omega_0) + \beta_2(\omega_2 - \omega_1) + \dots + \beta_n(\omega_n - \omega_{n-1})]$. M — модуль перехода к десятичным логарифмам.

Параметрами, определяющими уравнение метаморфизма, являются энергия активации E и множитель B . Для их определения возьмем два угля витрена из одного разреза, но разной степени метаморфизма и напомним для них уравнение (4) в несколько измененном виде:

$$\text{Для угля 1} \quad \lg v_0 - \lg v_1 = B\Sigma_1.$$

$$\text{Для угля 2} \quad \lg v_0 - \lg v_2 = B\Sigma_2.$$

Разделив первое на второе, получим $(\lg v_0 - \lg v_1) / (\lg v_0 - \lg v_2) = \Sigma_1 / \Sigma_2 = \varphi$. Определив теперь $\varphi_1 = (\lg v_0 - \lg v_1) / (\lg v_0 - \lg v_2)$ и $\varphi_2 = \Sigma_1 / \Sigma_2$ путем подстановки в формулу для Σ значений ω для разных E , и построив график в координатах $E - \varphi$, в точке, где $\varphi_1 = \varphi_2$, найдем искомую величину E , а затем по формуле $B = (\lg v_0 - \lg v_1) / \Sigma_1$ определим B .

Определение параметров производилось на основе хронотектонических разрезов района Абашевского купола в Кузбассе и Канско-Ачинского бассейна, геологическая история которых поддается восстановлению в наибольшей степени (⁸, ⁹) (рис. 2). На этих разрезах по оси абсцисс откладывался абсолютный возраст, а по оси ординат — глубина погружения толщ и подчиненных им пластов угля при их геологической истории, разделен-

ных на участки, характеризующиеся устойчивым погружением или поднятием толщ и их денудацией, что дает представление об изменении расстояния пластов угля от поверхности Земли и, следовательно, об их температуре.

Геотермический градиент определялся по формуле $\gamma = \gamma_0 - w \frac{c\delta}{\lambda} \Delta T_0$, данной в (10), где γ_0 — геотермический градиент района в тектонически спокойное время, w — скорость погружения толщ, c — теплоемкость, δ — плотность, λ — теплопроводность пород разреза, ΔT_0 — разность температур поверхности Земли и генерирующего тепло слоя. Принято $\Delta T_0 = 2000^\circ$.

При изучении кривых изменения выхода летучих с глубиной витрепов и преимущественно витрепных углей Кузбасса и Канско-Ачинского бассейна и найденной для углей указанных бассейнов величины энергии активации было установлено, что в ходе метаморфизма для всего ряда углей четко выделяются три основные стадии: буроугольная, каменноугольная и антрацитовая с границами, проходящими между буроугольной и каменноугольной стадиями около $V^r = 43\%$ и между каменноугольной и антрацитовой около $V^r = 9\%$.

Каждая стадия характеризуется своими параметрами. Было найдено: Для буроугольной стадии $E = 10\,000$ кал/моль, $B_1 = 1,2 \cdot 10^6$, $V_0^r = 65\%$, $T_0 = 280^\circ \text{K}$.

Для каменноугольной $E = 10\,000$ кал/моль, $B_2 = 12 \cdot 10^6$, $T_0 = 280^\circ \text{K}$.

Для антрацитовой $E = 2000$ кал/моль, $B_3 = 21$ и $T_0 = 400^\circ \text{K}$.

Параметры для антрацитовой стадии являются предварительными.

Разделение хода метаморфизма на три части заставляет написать общее уравнение метаморфизма для всего ряда углей в виде

$$v = D_1 F_1 + D_2 F_2 + D_3 F_3 \quad (5)$$

где члены $D_1 F_1$ характеризуют буроугольную стадию, $D_2 F_2$ — каменноугольную и $D_3 F_3$ — антрацитовую. На каждой из этих стадий выход летучих определяется своим комплексом атомных группировок, поэтому величина a_0 , которая будет входить в уравнение (6) вместо v , на каждой стадии будет иметь свое значение. Для буроугольной стадии было найдено $V_0^r = 65\%$, чему отвечает $v_0 = 1,857$. Граница буроугольной и каменноугольной стадий определилась при $V^r = 43\%$ и $v = 0,754$. Отсюда для буроугольной стадии $a_0 = 1,857 - 0,754 = 1,103$. Граница каменноугольной и антрацитовой стадий проходит при $V^r = 9\%$ и $v = 0,100$, соответственно для каменноугольной стадии $a_0 = 0,754 - 0,100 = 0,654$. Для антрацитовой стадии $a_0 = v_0 = 0,100$. Величины F_1 , F_2 и F_3 связаны с метаморфической функцией, своей для каждой стадии, уравнением $\lg F = -B\Sigma$. Значение коэффициентов D определяются величиной a_0 , своей для каждой стадии, при величине метаморфической функции, равной нулю, т. е. при $\Sigma = 0$. В этом случае $\lg F = 0$, $F = 1$ и $a_n = a_0$. Отсюда $D_1 = 1,103$, $D_2 = 0,654$ и $D_3 = 0,100$.

Полученное уравнение метаморфизма углей, давая количественную оценку метаморфических изменений его в зависимости от геологических условий образования и будучи очень чувствительным к изменению этих условий, представляет довольно тонкий метод для решения ряда геологических задач.

Геологический институт
Академии наук СССР
Москва

Поступило
3 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Huck, J. Kaz weil, Brennstoff-Chem., 36, № 1—2 (1955). ² J. Kar weil, Zs. Deutsch. Geol. Ges., 107, 132 (1955). ³ В. В. Видавский, Е. И. Прокопец, Сборн. работ по химии угля, Харьков, 1932. ⁴ И. И. Аммосов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 6 (1941). ⁵ С. С. Авдеев, Сборн. Геология углей Сибири и Дальнего Востока, «Наука», 1965. ⁶ Я. И. Герасимов и др., Курс физической химии, 2, М., 1966. ⁷ D. W. Krevelen, H. A. G. Chermin, Fuel, 36, № 2 (1957). ⁸ Геология месторождений углей и горючих сланцев СССР, 7, 1969. ⁹ К. Н. Григорьев, Канско-Ачинский угольный бассейн, 1968. ¹⁰ В. А. Магницкий, Основы физики Земли, 1953.