

С. С. ГОРОХОВ, Н. И. ПЕТРОВА, В. С. КОВАЛЕНКО

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ БИОГЕННОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком А. В. Сидоренко 30 XII 1971)

В настоящее время становится все более очевидным, что большая часть графита докембрийских толщ образовалась в результате метаморфизма каких-либо органических остатков. Это заключение базируется как на общих геологических предпосылках, так и на данных геохимических исследований, и в частности изотопического анализа природных графитов (¹⁻⁴).

К числу наиболее распространенных представителей органического мира древних эпох следует отнести в первую очередь различного типа водоросли. Растительные остатки относятся к широкой группе кислородсодержащих трудно графитирующихся органических соединений. Эти вещества не проходят стадий плавления при низких температурах, полимеризация их осуществляется в твердой фазе, начальная ориентация ароматических слоев затруднительна. При нагреве в атмосфере воздуха органические вещества этого типа графитируются при температуре 2700—3000°, что намного превышает вероятные температуры самых высоких ступеней метаморфизма (^{5, 6}). В этой связи представляет интерес экспериментально выявить основные закономерности, влияющие на графитацию органического вещества, и объяснить их с позиции природных процессов.

В качестве исходного вещества в прибрежной зоне Балтийского моря был взят растительный детритус, состоящий из нескольких видов морских водорослей. Эксперименты проводили на установке, обеспечивающей создание высоких давлений и высоких температур. Реакционная камера представляла собой цилиндрический графитовый нагреватель с внутренним диаметром 6 мм и высотой 12 мм. В качестве среды, изолирующей от графита нагревателя, применяли трубку из пиррофиллита. Давление в камере определяли по скачкам электросопротивления, сопровождающим фазовые переходы в висмуте. Градуировку температуры в камере осуществляли платина-родиевой термопарой в зависимости от мощности тока, подаваемого на пуансоны. В рабочих опытах температуру определяли только по мощности тока. Термический градиент в камере был оценен в 30—40° в радиальном направлении и до 100—150° в осевом. Учитывая большой перепад температур в осевом направлении, верхние части образцов до 1 мм после опытов отбрасывали, а на исследования поступала лишь средняя часть, переработанная при минимальных перепадах температур. Точность оценки температуры $\pm 50^\circ$, точность определения давления $\sim 10\%$.

Опыты проводили в определенной последовательности. Сначала опрессовка образца и создание необходимого давления в течение 30—60 сек., затем в течение 1—1,5 мин. поднятие температуры до заданного значения. После соответствующей выдержки производили за 30—40 сек. сбрасывание давления и температуры (до комнатной).

Растительные остатки при воздействии на них примененных давления и температуры превращаются в обуглившийся монолитный спек темного, черного цвета, легко, отделяющийся от пиррофиллитовой трубки. Начальный вес пробы составлял около 200 мг. В процессе опыта потери веса достигали 30—60%. Опыты сопровождался резким запахом выделя-

ющегося сероводорода. Очищенные образцы растирали в агатовой ступке и с целью извлечения из них неорганических соединений кипятили в течение 3 час. в плавиковой кислоте. Высушенный и обработанный порошок поступал на рентгеновский анализ.

Рентгеновское изучение образцов производили на дифрактометре ДРОН-1 (Cu-излучение, Ni-фильтр) при скорости съемки 0,5–2,0 град/мин.

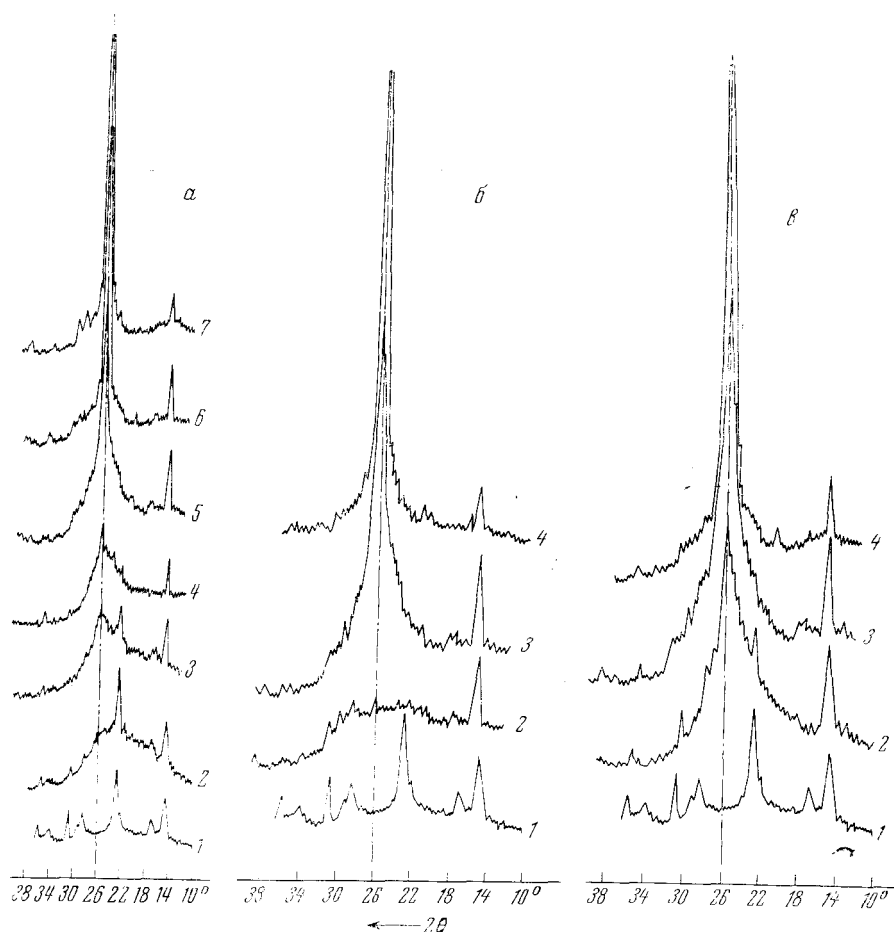


Рис. 1. Влияние температуры (а), давления (б) и продолжительности воздействия обоих этих факторов (в) на графитацию растительного детрита. Дифрактограмма. Для а — 15 катм., экспозиция 20 мин.: 1 — исходный образец, 2 — 275°, 3 — 400, 4 — 875, 5 — 1050, 6 — 1250, 7 — 1450°; для б: 1 — исходный образец, 2 — 1 атм., 1300°, 180 мин., 3 — 15 катм., 1050°, 20 мин., 4 — 40 катм., 1050°, 20 мин.; для в — 15 катм., 1050°: 1 — исходный образец, 2 — 5 мин., 3 — 20 мин., 4 — 60 мин.

У всех исследованных образцов записывались профили дифракционных линий 002 и 004. Поскольку профиль первой наиболее четкий, мы ограничились в наших исследованиях лишь его анализом.

В процессе работы была поставлена задача выявить закономерности графитации растительных остатков в зависимости от температуры (I серия), давления (II) и времени воздействия термобарического фактора (III).

В I серии опытов давление 15 катм., экспозиция опытов 20 мин. Проведено семь опытов с увеличением нагрева от 275 до 1450°. Последовательное изменение дифракционных линий от опытов с низкими температурами к опытам с высокими температурам отражено на рис. 1а. Диф-

ракционная картина исходного органического вещества показывает отсутствие в последнем графита. При повышении температуры обработки в интервале углов $10-30^\circ$ появляется гало, характеризующее начало углеродизации органического вещества. Первый пик, соответствующий плоскости отражения графита 002 в интервале углов $26-27^\circ$ по шкале 20, появляется при температуре 875° . Интенсивность отражения растет с повышением температуры и достигает максимума при $1250-1450^\circ$. Очевидно, анализируемый профиль является суммой двух постоянных $20 = 26^\circ$ и $2\theta = 26,5^\circ$. Сложный профиль дифракционных линий указывает на то, что кроме полностью упорядоченного графита в образцах сохраняется графит (углерод) с неупорядоченной структурой. В нашу задачу не входило определение количественного соотношения графитированной и исходной фаз. Эволюционное изменение дифракционной линии 002 отражает лишь степень интенсивности графитации растительного детрита с повышением температуры 1300° в течение 3 час. Дифрактограмма, снятая из полученного исходного вещества в графит за 20 мин.

Опыты II серии проводили в нормальных атмосферных условиях и на установке высокого давления. В первом случае растительные остатки нагревали в пиррофиллитовом стакане, помещенном в муфельную печь при температуре 1300° в течение 3 час. Дифрактограмма, снятая из полученного в этом опыте черного обуглившегося вещества, линий графита не содержит (рис. 16). В интервале углов $18-30^\circ$ появляется небольшое гало, свидетельствующее о начале перестройки структуры углерода. Дифрактограмма, снятая с образца, выдержанного 20 мин. при 15 катм. и температуре 1050° , отчетливо фиксирует в интервале углов $26-27^\circ$ появление линий графита. Интенсивность отражения увеличивается при поднятии давления до 40 катм. при сохранении остальных параметров предыдущего опыта.

Опыты III серии проводили при температуре 1050° и давлении 15 катм. На рис. 16 приведены дифрактограммы образцов, обработанных при 5; 20 и 60 мин., их анализ свидетельствует о том, что даже при относительно небольших экспозициях отчетливо проявляется прямая зависимость степени графитации вещества от продолжительности воздействия температурного и барического факторов.

Таким образом, на графитацию растительного детрита активное влияние оказывают все исследованные факторы: температура, давление и длительность их воздействия. Процесс протекает тем интенсивнее, чем выше температура и больше давление. Нагрев образцов в течение нескольких часов при атмосферном давлении в интервале температур, превосходящих температуры природного метаморфизма, не приводит к графитации органического вещества. Одновременное приложение температуры и давления обуславливает перестройку биогенного углерода в структуру графита при температурах выше 1000° даже в краткосрочных опытах. Химическое преобразование органического вещества осуществляется, очевидно, при одновременном протекании деструкции и синтеза и идет в направлении образования термодинамически более устойчивых форм с выделением H_2O , H_2S , NH_3 и др. Известно, что увеличение газообразных продуктов в закрытой системе способно затруднить процесс графитации (^{5, 6}). Создаваемое в процессе выделения газов повышенное парциальное давление относится к числу важнейших факторов процесса графитации исследованного вещества. Из приведенных экспериментальных данных следует, что общее давление, совместно с дополнительным давлением газообразных продуктов, температурой и продолжительностью их воздействия, следует рассматривать в качестве важнейших кинетических факторов, определяющих скорость процесса графитации исследованного вещества. Близкие значения зависимости скорости графитации органического полимера были получены японскими учеными в экспериментах с давлениями 3,0 и 5,0 кбар при одновременной тепловой обработке до 1900° (⁷).

Характерной особенностью природных процессов графитации органических веществ является малая скорость их течения. Для завершения этих процессов необходимо преодоление энергетического барьера или дополнительная энергия — энергия активации (⁶, ⁸). В условиях экспериментов этот барьер был преодолен приложением высоких термобарических параметров. В природных условиях графитация органических соединений при воздействии на них даже небольших температур и умеренных давлений реализуется в течение длительного отрезка времени, исчисляемого геологическими периодами. Этим можно объяснить, что в общем парагенетическом ряду минеральных метаморфических ассоциаций графит выступает как породообразующий минерал, претерпевший в течение миллионов лет даже на самых низких ступенях метаморфизма полную эволюцию превращения от биогенного остатка до поликристаллического соединения.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья
г. Александров

Поступило
21 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, ДАН, 183, № 1 (1968). ² А. В. Сидоренко, Св. А. Сидоренко, Сов. геол., 5, (1971). ³ К. Маркс, В сборн. Изотопы в геологии, ИЛ, 1954. ⁴ Р. М. Jeffery, W. Corupston et al., Geochim. et cosmochim. acta, 7 (1966). ⁵ В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина, ДАН, 113, № 6 (1957). ⁶ В. И. Касаточкин, А. Г. Каверов, ДАН, 117, № 5 (1957). ⁷ M. Inagaki, K. Kamiya, T. Noda, Kogyo kagaku zasshi, 71, № 5 (1968). ⁸ Е. И. Вульчин, Минералогич. сборн. Львовск. унив., в. 4, № 23 (1969).