

УДК 549:543.544

Г. КУЛЬЧИЦЬКА, Д. ВОЗНЯК, С. ОСТАПЕНКО

## ПІРОЛІТИЧНА ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ МІНЕРАЛІВ: ЗДОБУТКИ І ПЕРСПЕКТИВА

Запропоновано методику дослідження мінералів, що базується на хроматографічному визначенні газоподібних продуктів їх піролізу, яка дозволяє вивчати кількість, склад і розміщення летких елементів у мінералах. За температурою виділення можна визначати джерело летких компонентів. Розглянуто, як змінюється форма кривих у присутності флюїдних включень, від зміни літостатичного навантаження і флюїдного тиску, від типу мінералоутворювальної системи - відкритої чи закритої.

### ВСТУП

Уже чверть століття у відділі регіональної і генетичної мінералогії Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України функціонує установка для дослідження складу летких компонентів мінералів, вилучених термічним способом (піролізом), створена на базі газового хроматографа ЛХМ-8МД [1]. Повних аналогів установки і методики вилучення летких компонентів, наскільки нам відомо, не існує. Методику, що застосовується, відрізняють дві особливості: 1 - нагрівання мінералів відбувається у відкритій для газу-носія (гелій) системі. Продукти піролізу відразу виносяться гелієм у холодну зону і таким чином зводиться до мінімуму термічна взаємодія між ними; 2 - температуру піролізу підвищують ступеню, через рівні проміжки температури, аналізуючи склад продуктів піролізу після кожного ступеня. Ця методика дає можливість на одному сорбенті визначати майже всі леткі сполуки, які утворюються під час нагрівання однієї наважки подрібненого мінералу чи по-

роди, а це понад два десятки сполук гідрогену, нітрогену, карбону, сульфору та ін. Таким чином ми отримуємо дані про вміст цих елементів у мінералі, форму їхніх летких сполук і динаміку їх виділення.

### ЗДОБУТІ РЕЗУЛЬТАТИ

Існує три джерела летких сполук у мінералі, що утримуються силами, величина яких відповідно зростає: 1) молекулярні гази у відкритих порах, де вони утримуються фізичними силами; 2) механічно утримувані компоненти флюїдних включень; 3) групи і комплекси з леткими елементами, хімічно зв'язані з мінералом. За температурою виділення компонентів можна визначати їхнє джерело (рис. 1), а також з якими саме атомами структури мінералу зв'язані хімічні групи. Температурні межі функціонування джерел частково перекриваються. Надійно визначити джерело надходження газу можна тоді, коли воно домінує над іншими джерелами. Зменшення розміру фракції призводить до збільшення кількості сорбованих газів у продуктах піролізу, зі збільшен-

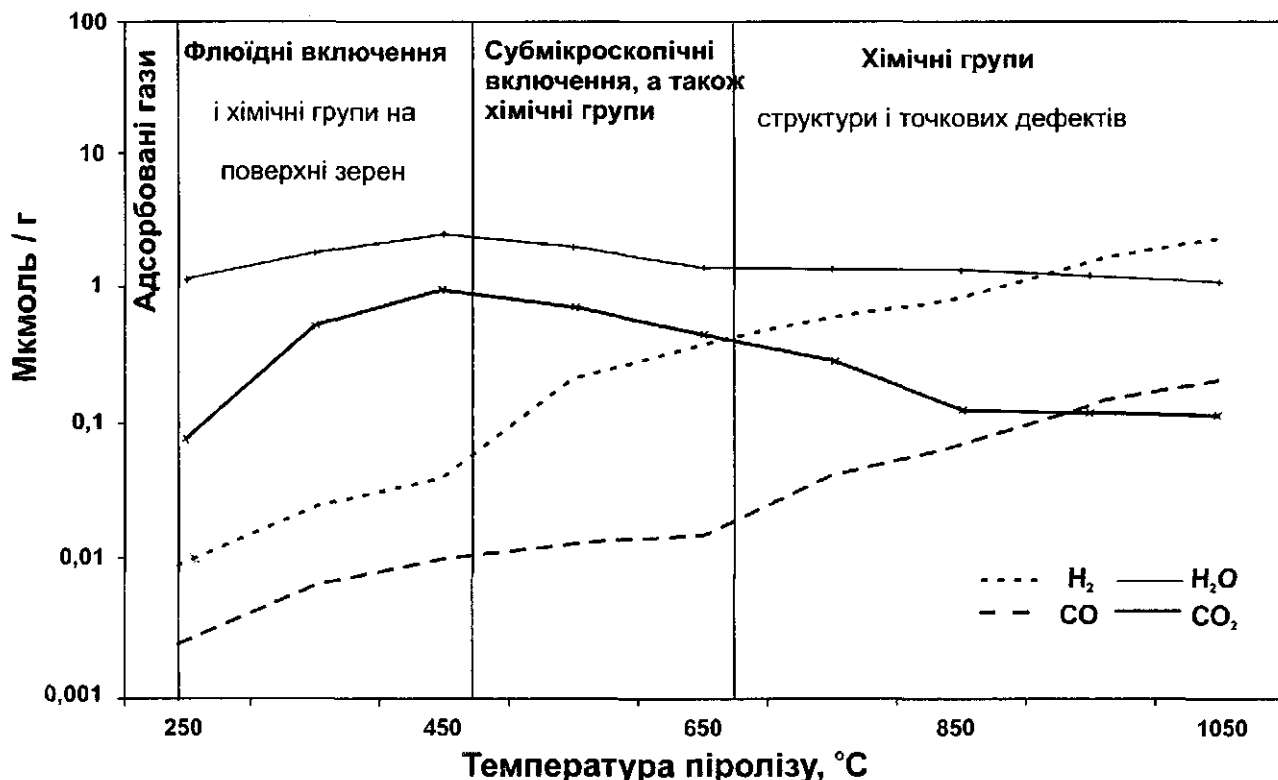


Рис. 1. Типові криві виділення летких сполук з мінералу та ймовірні їх джерела

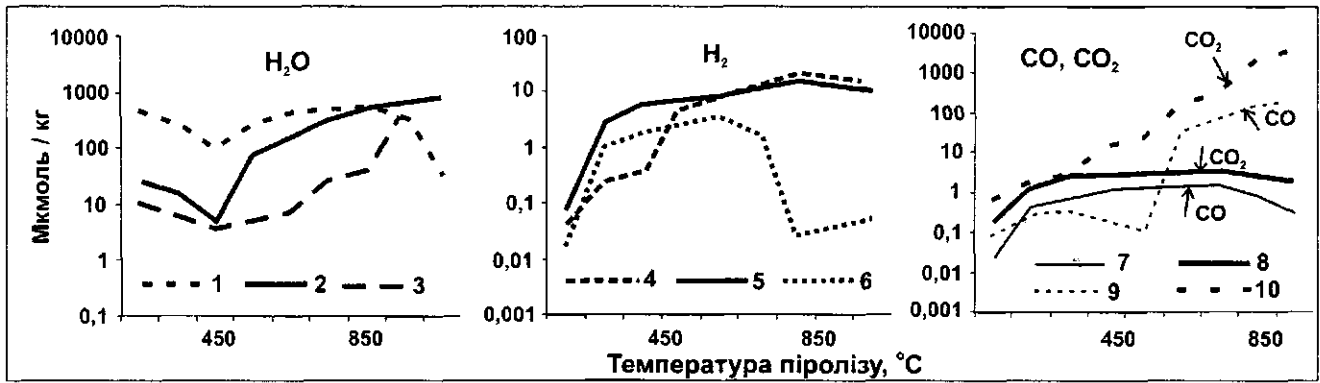


Рис. 2. Криві виділення деяких летких сполук залежно від температури піролізу мінеральної речовини: 1 - аргілітовий сланець, 2 - хлоритовий сланець солонівської світи, 3 - амфіболіт сурської світи, 4 - новоукраїнський граніт, 5 - кварц-польовошлатовий пегматит Коростенського масиву, 6 - багата руда Азовського REE-Zr родовища; 7, 8 - силікагель марки КСМ, 9-10 - піроксеніт Чернігівського масиву. Криві виділення: 1-3 -  $H_2O$ ; 4-6 -  $H_2$ ; 7, 9 -  $CO$ ; 8, 10 -  $CO_2$

ням розміру зростає частка флюїду включень.

Склад летких сполук, утворених у процесі піролізу, залежить від багатьох чинників: потенціалу кисню у середовищі мінералоутворення, його кислотності, від температури, яка сприяє випаровуванню розчинених летких сполук, і тиску флюїду, який перешкоджає цьому процесу, від літостатичного навантаження, яке впливає на флюїдний тиск. Це стосується не лише флюїдів у включеннях. Ці самі чинники визначають спосіб дисоціації й конденсації гідроксильних та карбонатних груп, які є головним джерелом летких сполук.

З одержаних за оригінальною методикою результатів, число яких сягає кількох тисяч, створено банк даних продуктів піролізу різноманітних мінералів, порід і руд. Шість сполук -  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  і  $N_2$  утворюються під час піролізу будь-якого мінералу, а чотири з них ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  і  $CO_2$ ) - майже у всіх температурних проміжках. Криві виділення цих сполук залежно від температури індивідуальні для кожного мінералу, утвореного за різних умов, бо легкі домішки найбільш чутливі до зміни фізико-хімічних параметрів середовища мінералоутворення.

Склад продуктів піролізу цілої породи є інформативнішим за такий для окремих мінералів. В процесі кристалізації легкі елементи нерівномірно розподіляються між мінералами. Досліджуючи продукти піролізу окремо взятого мінералу, ми витягуємо його з геохімічного оточення. Криві виділення летких компонентів залежно від температури піролізу в зворотному напрямку характеризують (у певному наближенні) ті зміни, що відбуваються в мінералах після їх утворення. Мінерали намагаються позбутися летких компонентів, захоплених під час кристалізації, що досягається за певних фізико-хімічних умов. Щоб реконструювати ці умови, потрібно порівняти отримані криві з кривими для зразків, умови утворення яких відомі. Оскільки ми не маємо у своєму розпорядженні таких зразків, то можемо порівнювати отримані криві лише з даними для тих мінеральних комплексів, умови утворення яких не викликають сумніву. Таким чином розшифровано деякі залежності зміни форми кривих виділення летких компонентів від параметрів мінералоутворення.

*Криві виділення  $H_2O$ .* Кількість води у породі, окрім інших чинників, корелює з глибиною її формування. Чим менший літостатичний тиск на породу,

тим пухкіша її структура, тим більше води вона утримує, і молекулярної, і гідроксильної. Пухкі, тонкозернисті і пористі агрегати виділяють під час піролізу багато води. Зі збільшенням глибини формування порід вміст  $H_2O$  у продуктах їх піролізу на загал зменшується, особливо у низькотемпературній області. На кривих виділення  $H_2O$  з аргілітів і хлоритових сланців помітний чіткий мінімум між 250 і 450 °C, який логічно зв'язати зі збільшенням літостатичного навантаження на породу. Для порід амфіболітової фації він розширюється до 650 °C (рис. 2, криві 1-3). Подібні глибокі мінімуми властиві кривим  $H_2O$  для порід чарнокітових і карбонатитових комплексів. Навпаки, породи з лужних комплексів, особливо з нефеліном, характеризуються стрімким збільшенням кількості води від високо- до низькотемпературних інтервалів, і ще сильніше - у випадку зі змінним нефеліном. Слід припустити, що кристалізація лужних порід відбувається зі зменшенням навантаження на породи. Для камерних пегматитів лінія виділення  $H_2O$  субпаралельна осі абсцис.

*Криві виділення  $H_2$ .* Надходження водню в продукти піролізу зумовлене виключно процесами десорбції хімічних груп, здебільшого гідроксильних. Присутність у породі джерел молекулярного водню малої ймовірності, оскільки експериментальні дані свідчать про високий ступінь міграції цього газу. Сусідні атоми визначають схему дисоціації і конденсації ОН-груп, які біля атомів лужних елементів конденсують з переважним утворенням  $H_2O$ , а присутність кислотних елементів зміщує рівновагу в бік утворення  $H_2$ . Це видно на прикладі мінералів кремнезему - від опалу до кварцу. За однакового хімічного складу дисоціацію ОН-груп у мінералі визначають домішкові атоми, кислотні й основні, з якими зв'язані групи. Зміна співвідношення води/водню у продуктах піролізу різних типів опалу дозволяє розглядати кислотно-основну диференціацію кремнезему як причину утворення цих типів [2], а саме співвідношення використовувати для характеристики кислотності ОН-груп [3]. Від порід основного складу до кислих сукупний коефіцієнт кислотності ОН-груп мінералів зростає. Це стосується лише високотемпературних продуктів піролізу. У низькотемпературній області кількість утвореного водню, як правило, стрімко знижується і дуже часто перебуває за межами чутливості аналізу (рис. 2,

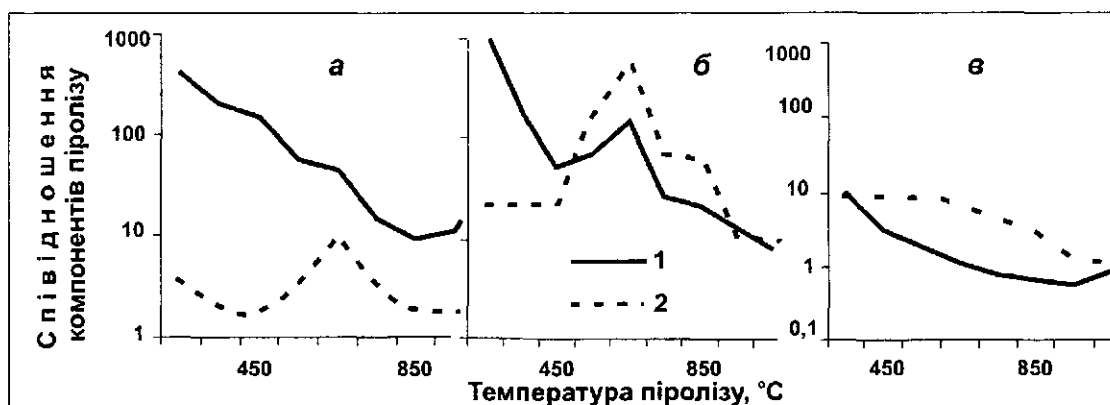


Рис. 3. Відкрита (а) і закриті (б, в) для  $\text{CO}_2$  системи: 1 -  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ; 2 -  $\text{CO}_2/\text{CO}$

крива 4). І лише для пегматоїдів та камерних пегматитів зберігається високий вміст водню у низькотемпературних продуктах (рис. 3, крива 5).

Контрастно на цьому тлі виглядають зразки порід, що характеризуються зростанням кількості водню у низькотемпературному інтервалі (рис. 3, крива 6). Серед можливих причин такого явища - зростання літостатичного тиску у відкритій системі або зниження флюїдного тиску в закритій, швидке зниження температури, накладені процеси кислотного метасоматозу. Поведінка водню під час нагрівання мінералів належить до найменш зрозумілих фактів піролітичної газохроматографії.

**$\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  і вуглеводні.** Карбон - набагато поширеніший легкий елемент мінералів, ніж вважалося досі. Метан та інші вуглеводні фіксуються під час хроматографічного аналізу в продуктах нагрівання фракції -1 мм всіх мінералів, але це ще не свідчить про присутність вуглеводнів у середовищі мінералоутворення. Як показали досліді [4], органічні групи можуть утворюватися на поверхні мінералу під час його подрібнення. Новоутворені органічні групи конденсують з максимумом між 450 і 650 °С, поповнюючи піролізну суміш  $\text{CH}_4$  та важкими вуглеводнями, переважно ненасиченого ряду. Достовірно про присутність вуглеводнів у середовищі мінералоутворення свідчать лише включення молекулярного метану в мінералі, максимум виділення яких не перевищує 450 °С [5].

Оксид і двооксид карбону утворюються у відчутній кількості у всіх температурних інтервалах під час нагрівання кожної силікатної породи. Співвідношення між ними залежить не стільки від фугитивності кисню, скільки від ступеня закритості системи для двооксиду карбону, який відділяється від мінералу за нижчих значень температури, ніж вода. Поверхневі утворення, такі як силікагелі і опали, що вочевидь утворилися у відкритій для  $\text{CO}_2$  системі, характеризуються рівномірним виділенням оксидів карбону у всіх температурних проміжках (рис. 3, криві 7, 8) і таким, що наближується до 1, значенням відношення між ними. Зі збільшенням глибини формування породи співвідношення  $\text{CO}_2/\text{CO}$  дещо зростає за рахунок одночасного збільшення кількості  $\text{CO}_2$  і зменшення  $\text{CO}$ , що ілюструє нагрівання кременів, халцедонів, деяких типів опалу. Ще більша величина відношення, з чітким максимумом між 450 і 650 °С, характеризує всі карбонатні породи. Поява карбонату в складі породи проявляється у збільшенні кількості  $\text{CO}_2$  у високо-

температурній області і одночасному зменшенні його кількості у низькотемпературній, так що з переходом від менш- до більш глибоких порід крива виділення  $\text{CO}_2$ , не втрачаючи прямолінійності, повертається на деякий кут (рис. 3, крива 10). Збільшення величини  $\text{CO}_2/\text{CO}$  для 650 °С зумовлене не стільки зростанням кількості  $\text{CO}_2$ , як стрибкоподібним зменшенням кількості  $\text{CO}$  у цій області. Мінімум ми зафіксували на кривій  $\text{CO}$  для деяких зразків з Чернігівського карбонатитового масиву. Оскільки карбонатні мінерали утворюються лише за умов підвищеного парціального тиску  $\text{CO}_2$ , цей мінімум ми пов'язуємо зі зростанням флюїдного тиску в закритій системі.

Залежність величини  $\text{CO}_2/\text{CO}$  від флюїдного тиску підтверджує поведінка кривих у низькотемпературній області. Якщо мінерали містять включення стисненого  $\text{CO}_2$ , на що вказує максимум його виділення у проміжку 250-450 °С, то кількість  $\text{CO}$  у цьому проміжку знижується, співвідношення  $\text{CO}_2/\text{CO}$  таким чином зростає. Навпаки, відсутність згаданих включень і відхилення кривої  $\text{CO}_2$  вниз супроводжуються відповідним викривленням кривої  $\text{CO}$  у протилежному напрямку і зменшенням величини  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . Більшість мінералів не містять включень  $\text{CO}_2$  або їхня кількість не відчутна для аналізу, про що свідчить глибокий мінімум на кривих  $\text{CO}_2/\text{CO}$  у низькотемпературній області.

**Закриті і відкриті системи.** Якщо варіації вмісту легких компонентів у мінералах сягають кількох порядків, то молекулярні співвідношення  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2/\text{CO}$  коливаються у вузьких межах. Можливі два випадки взаємного розташування кривих  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  і  $\text{CO}_2/\text{CO}$  на діаграмі (рис. 3). В одному випадку криві віддалені одна від одної, причому  $\text{CO}_2/\text{CO}$  завжди менше  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ , в іншому - криві перетинаються, здебільшого внаслідок зростання величини  $\text{CO}_2/\text{CO}$ . Перший випадок спостерігається для поверхневих і приповерхневих мінералів, що вочевидь утворилися в умовах невеликого літостатичного і флюїдного тиску, другий - характерний для більшості глибоких і всіх карбонатних порід. Перші утворилися у відкритій для  $\text{CO}_2$  системі,  $\text{CO}_2$  в ній навіть кількісно поступається  $\text{H}_2\text{O}$ . Другі є прикладом системи, закритої для двооксиду карбону, хоча  $\text{CO}_2$  не обов'язково домінує над  $\text{H}_2\text{O}$  в продуктах піролізу. Перетин кривих свідчить, що  $\text{CO}_2$  на тлі  $\text{CO}$  накопичується у мінералі інтенсивніше, ніж  $\text{H}_2\text{O}$  на тлі  $\text{H}_2$  [6]. Перетин кривих може спостерігатися або у низькотемпературній частині спектру

(система закрита для флюїдів включень), або у високотемпературній частині (система закрита для карбонатних груп), або в усіх частинах відразу (рис. 3, в).

### ВИСНОВКИ

Застосування піролітичної газової хроматографії для реконструкції умов мінералоутворення є перспективним напрямком досліджень. Отримані за допомогою цього методу дані дозволяють порівнювати флюїдний режим мінералоутворення для всіх порід без винятку. Донині порівнювали лише фрагментарні дані. Обсяг інформації для порівняння можна розширити, модифікуючи методику досліджень - розмір фракції, величину наважки, крок нагрівання. На противагу сучасній тенденції розвитку методів дослідження флюїдів у індивідуальних включеннях, пріоритетними для реконструкції загального флюїдного режиму мінералоутворення залишаються валові методи.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Кульчицька А.А., Возняк Д.К., Галабурда Ю.А., Павлишин В.И. Некоторые результаты высокотемпературной пиролитической газовой хроматографии минералов пегматитов // Минерал. журн. - 1992. - 14, № 6. - С. 88-99.
2. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К. Газохроматографічний метод визначення хімічно зв'язаних метильних груп і капсульованого метану в гірських породах // Геотехническая механика. - 2002. - Вып. 32. - С. 91-95.
3. Кульчицька Г.О., Цюнь О.В. Утворення флюїдних включень у мінералоїдах // Геохімія та екологія (Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколиш. середовища). - 2001. - Вып. 5/6. - С. 295-306.
4. Кульчицька А.А. Дифференциация кремнезема и летучие компоненты // Кварц. Кремнезем. Материалы Междунар. сем. (Республика Коми, Россия, Сыктывкар, 21-24 июня 2004 г.). - Сыктывкар: Геопринт, 2004. - С. 68-70.

5. Кульчицька Г.О., Возняк Д.К., Павлишин В.И., Галабурда Ю.А. Легкі елементи у жильному кварці України // Минерал. журн. - 2000. - 22, № 4. - С. 19-30.

6. Кульчицька Г., Возняк Д. Оцінка параметрів мінералоутворення за леткими продуктами піролізу мінералів // Минерал. зб. - 2003. - № 53, вип. 1-2. - С. 41-48.

### РЕЗЮМЕ

Предложена методика исследования минералов, базирующаяся на хроматографическом определении газообразных продуктов пиролиза минералов, позволяющая изучать количество, состав и размещение летучих элементов в них. По температуре выделения можно определять источник летучих компонентов. Рассмотрено как изменяется форма кривых в присутствии флюидных включений, от изменения литостатической нагрузки и флюидного давления, от типа минералообразующей системы - открытой или закрытой.

### SUMMARY

The technique of mineralogical research, based on chromatographic analysis of gaseous pyrolysis products of minerals, is described. Pyrolytic device allows estimate the content, chemical composition and location of volatile elements in minerals. Composition of volatile components is predetermined by conditions of mineral formation. Their vaporization temperature depends on the source of volatile components. Physically adsorbed gases, fluid inclusions and chemical groups in crystal may be a volatile components source. The vaporization curves of individual minerals are less informative than those of rock. The amount of the fluid inclusions, lithostatic and fluid pressure, as well as the type of system, cause the vaporization curve shape.

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення  
ім. М.П. Семененка НАН України, м. Київ  
kulchec@ukr.net

УДК 549.454.2 : 553.493

Т.М. ЛУПАШКО, К.О. ІЛЬЧЕНКО, Г.О. КУЛЬЧИЦЬКА, Т.М. ШУРИГА

## ДВА ГЕНЕТИЧНІ ТИПИ ФЛЮОРИТУ В ПОРОДАХ З РІДКІСНОМЕТАЛЬНОЮ МІНЕРАЛІЗАЦІЄЮ

За спектрами рентгенолюмінесценції, інфрачервоного поглинання та флюїдними включеннями встановлено два генетичні типи флюориту в Zr-TR-рудопроявах. Вони відрізняються між собою за схемою ізоморфних заміщень в аніонній підґратці ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ ), вмістом молекулярної води, складом флюїдних включень. Утворення двох типів флюориту пов'язане з еволюцією мінералоутворювального середовища.

### ВСТУП

Серед різноманітних мінеральних форм фтору, які належать до характерних ознак парагенезисів з рідкіснометалевою мінералізацією, флюорит - найбільш поширений, що дозволяє розглядати його як типоморфний мінерал цього промислово важливого типу родовищ корисних копалин [1, 2]. Сукупність фізико-хімічних параметрів мінералоутворювального середовища, збагаченого літофільними еле-

ментами і леткими компонентами HF, HCl, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O тощо, провокує широкі ізоморфні заміщення в кристалічній ґратці флюориту, зокрема TR<sup>3+</sup>, TR<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Y<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, U<sup>3+</sup> → Ca<sup>2+</sup> з одного боку, O<sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup> → F<sup>-</sup> з іншого, з утворенням різних за складом та концентрацією точкових дефектів - спектроскопічно активних центрів (САЦ), розподіл яких тісно пов'язаний з геохімічними чинниками процесів формування рідкіснометалевого зруденіння [3-6].