

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИНКОРПОРАЦИИ АММИАКА, МЕТАНА И ПРОПАНА В СТРУКТУРУ НАТРОЛИТА И СКОЛЕЦИТА**Бульбак Т.А., Бабичев А.В., Шведенкова С.В.**

Институт геологии и минералогии СО РАН

taras@uiggm.nsc.ru, факс: (383) 333-27-92, тел.: (383) 333-24-12

Ключевые слова: натролит, сколецит, аммиак, метан, пропан, ИК-спектроскопия

С целью экспериментального определения возможности прямой инкорпорации (без катионного обмена) молекулярных форм флюида С-Н-Н в структурные полости пористых цеолитов проведены эксперименты при $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=20\text{ МПа}$ в течение 168 часов. В качестве исходного материала использованы две мономинеральные фракции кристаллов натролита и сколецита с размерами 0.25-0.4 и менее 0.25 мм (табл. 1). Оптическими наблюдениями бесцветных призматических спайных выколов исходных цеолитов подтверждено отсутствие включений в минералах. Кристаллохимическая формула натролита [1] (Хибинский массив, Кольский полуостров, Россия): $\text{Na}_{1.85}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}[\text{Al}_{2.06}\text{Si}_{2.95}\text{O}_{10}]\cdot 2.05\text{H}_2\text{O}$. По данным дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) содержание воды в нем 9.6-9.9 мас.%. Сколецит (Беруфьорд, Исландия) состава $\text{Ca}_{0.97}\text{Na}_{0.02}[\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.02}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}]\cdot 3.04\text{H}_2\text{O}$ содержал 13.75 мас.% воды. Подготовка образцов цеолитов к опытам заключалась в их предварительной дегидратации в вертикальной трубчатой печи с выдержкой в 15 суток. Нагрев осуществлялся ступенчато: 7 суток при температуре $280\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 суток при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3 суток при $330\text{ }^{\circ}\text{C}$. Длительность нагрева выбрана с учетом данных [2, 3] по кинетике дегидратации. Стерильность исходных матриц по летучим компонентам на уровне чувствительности аналитических методов подтверждена ИК-спектроскопическим и газово-хроматографическим анализами. Наполнение газом отоженных золотых ампул с предварительно загруженным порошком минерала и их герметизация производились в устройстве, позволяющем заваривать ампулы при охлаждении жидким азотом. Методика описана в работах [4, 5]. Источником метана, пропана и аммиака являлись государственные эталоны, созданные в ИК СО РАН.

Таблица 1

Параметры элементарной ячейки исходных натролита, сколецита и после их обработки аммиаком и алканами в ходе опытов. (В скобках указана дисперсия)

Минерал, пр.гр.-фракция / состав флюида над минералом в опыте	Параметры элементарной ячейки				
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta, ^{\circ}$	$\text{\AA}^3$
Исходный натролит, <i>Fdd2</i>	18.2941(12)	18.6505(12)	6.5879(4)		2247.77(18)
Натролит, фр. 0.25-0.4 мм / NH_3	18.314(7)	18.624(6)	6.584(3)		2245(1)
Натролит, фр. 0.25-0.4 мм / CH_4	18.34(4)	18.56(2)	6.54(4)		2228(11)
Натролит, фр. 0.25-0.4 мм / C_3H_8	18.32(2)	18.62(2)	6.56(1)		2239(5)
Исходный сколецит, <i>F1d1</i>	18.5054(9)	18.9776(11)	6.5276(4)	90.588(5)	2292.30(16)
Сколецит, фр. 0.25-0.4 мм / NH_3	18.58(5)	18.96(4)	6.52(3)	90.5(3)	2301(9)
Сколецит, фр. ≤ 0.25 мм / NH_3	18.38(1)	18.82(1)	6.544(9)	90.58(8)	2264(3)
Сколецит, фр. ≤ 0.25 мм / CH_4	18.32(4)	18.57(4)	6.55(3)	90.5(6)	2232(9)

Результаты газово-хроматографического анализа состава флюида над кристаллической матрицей после опытов подтверждают почти полную неизменность состава газа по сравнению с исходным, отличие заключается в присутствии незначительной примеси водорода. Отсутствие воздушных примесей свидетельствует о герметичности ампул в ходе эксперимента.

Несмотря на общую схожесть структур натролита и сколецита на внедрение одинаковых флюидных “наполнителей” они реагируют по-разному. По данным рентгеноструктурного анализа (табл. 1) наибольшие деформации каркаса и изменения параметров элементарной ячейки натролита и сколецита характерны для образцов, обработанных метаном. В целом инкорпорация метана, пропана и аммиака в натролит приводит к увеличению параметра a и

уменьшению параметров b и c его структуры. У сколецита, модифицированного метаном или аммиаком, наоборот, наблюдается уменьшение параметров a и b при увеличении $-c$. Установлено полное разрушение структуры сколецита при воздействии на нее пропана при указанных условиях эксперимента.

В ИК-спектрах цеолитов (рис.1), насыщенных метаном, фиксируются не только полосы метана и воды, но и CO в каркасе, что связано, по-видимому, с протеканием при нагреве реакции Фишера-Тропша: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$. Обычно такая реакция протекает при температурах $\sim 800^\circ\text{C}$ и в присутствии катализатора. В данном случае катализатором является кристаллическая структура цеолита, а факторы, определяющие протекание этой реакции - длительность экспериментов и высокое давление. Присутствие широких полос 3225 и двух узких пиков на частотах 3078 и 3230 cm^{-1} в КР-спектрах цеолитов из серии опытов с аммиаком указывают на наличие молекул аммиака как в сколеците, так и в натролите. В ИК-спектрах диффузного отражения натролита, насыщенного пропаном, зафиксированы слабые широкие полосы поглощения вблизи 2959 и 2869 cm^{-1} , а также 2924 и 2851 cm^{-1} , отнесенные нами к валентным C-H-колебаниям в CH_3 - и CH_2 - группах пропана, соответственно.

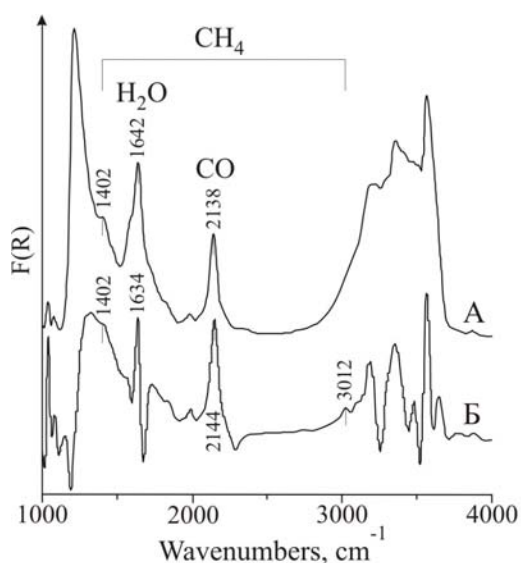


Рис. 1. ИК-спектры диффузного отражения порошков природных натролита (А) и сколецита (Б), обработанных “сухим” метаном при 200°C и 20 МПа в течение 168 часов.

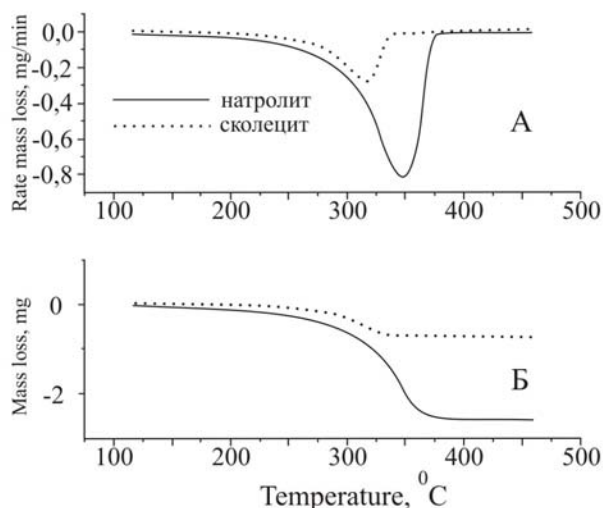


Рис. 2. Кривые ДТГ (А) и ТГ (Б) порошков метаносодержащих натролита и сколецита после экспериментов по их обработке “сухим” метаном. Скорость нагрева образцов $20^\circ/\text{мин}$.

В процессе подготовки образцов к ДТГА не удалось защитить цеолиты от сорбции атмосферной воды. По-видимому, полярная молекула аммиака притягивает молекулу воды из атмосферы вокруг цеолита, что приводит к реакции: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH}$. При нагревании гидроксид аммония разлагается и аммиак покидает каналы структуры вместе с водой. Вследствие этого принципиально дегидратация NH_3 -модифицированных цеолитов (рис. 2) не отличается от природных [2]. Особенность дегазации сколецита, обработанного аммиаком, наблюдается в ДТГ и ТГ профилях, где на первом перегибе дифференциальной кривой виден “излом”, не характерный для водных сколецитов [2]. При нагреве NH_3 -натролита происходит однократная потеря 9.7 мас.% при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$. NH_3 -сколецит дегазируется многоступенчато: 4.5 мас.% при 300°C , 5.4 мас.% при 480°C и в интервале от 500°C до 850°C происходит потеря 3.6 мас.%. Таким образом, газонасыщенность цеолитов составляет: 9.7 мас.% для натролита; для сколецита (фракция 0.25-0.4 мм) – 14.4 мас.%, а фракции менее 0.25 мм – 13.6 мас.%. Существенных различий скорости потери массы между природным натролитом и CH_4 - или NH_3 -натролитом не выявлено. Для CH_4 -сколецита характерна одностадийная дегазация при температуре 350°C . Потеря веса образца начиналась на 50 - 60°C выше, чем в случае с NH_3 -сколецитом.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по грантам CRDF REC-008 (NO-008-XI), YI-CG-08-06 для независимых государств бывшего Советского Союза и Минобразования РФ в рамках программы “Фундаментальные исследования и высшее образование”, РФФИ №№ 04-05-64358а, 04-05-96071р, 05-05-65036а, 06-05-08004офи, Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-4922.2006.5.

Литература

1. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A., Belitsky I.A., Joswig W., Radaelli P.G.* Structural evolution of natrolite during over-hydration: a high pressure neutron diffraction study // *Eur. J. Mineral.* 2005. 17. PP. 305-313.
2. *Peng C.J.* Thermal analysis study of the natrolite group // *Amer. Miner.* 1954. V. 39. PP. 834-856.
3. *Жданов С.Г., Егорова Е.Н.* Химия цеолитов // Ленинград. Наука. 1968. СС. 32-50.
4. *Bulbak T.A., Shvedenkov G.Y., Lepesin G.G.* On saturation of magnesian cordierite with alkanes at high temperatures and pressures // *Physics and Chemistry of Minerals.* 2002. V. 29. Iss. 2. PP. 140-154.
5. *Bul'bak T.A., Shvedenkov G.Yu.* Experimental study on incorporation of C-H-O-N fluid components in Mg-cordierite // *Eur. J. Mineral.* 2005. 17. PP. 829-838.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/elaborat-9.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала,

ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна