

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАСЫЩЕНИЯ БЕРИЛЛА И ДИОПТАЗА КОМПОНЕНТАМИ ФЛЮИДА C-H-O-N

Бульбак Т.А., Шведенков Г.Ю.* Слюдкин М.О.

Институт минералогии и петрографии СО РАН
 taras@uiggm.nsc.ru, факс: (3832) 33-27-92, тел.: (3832) 33-24-12

*Новосибирский государственный университет
 shved@nsu.ru, факс: (3832) 30-22-42, тел.: (3832) 39-78-10

Ключевые слова: берилл, диоптаз, флюид, метан, аммиак

Одной из важнейших задач современной петрологии остается оценка состава флюида в процессе природного минералообразования. Появившийся в последнее время прямой минералогический метод оценки состава флюида с помощью “пористых” минералов, в структуре которых имеются полости - ловушки флюидных компонентов (H_2O , CO_2 , CH_4 , N_2 , CO , H_2S , NH_3 и других газов), представляется нам наиболее перспективным [1, 2]. В такой постановке проблемы мы опираемся на результаты исследования кордиерита. К решению сформулированной задачи привлечены минералы берилл и диоптаз. Эти минералы имеют близкие мотивы кристаллической решетки и характеризуют различные процессы минералообразования. Для экспериментального доказательства возможности применения “пористых” алюмосиликатов в качестве сенсоров флюидной обстановки процессов минералообразования проведены опыты по насыщению структур берилла и диоптаза компонентами флюида C-H-O-N.

В качестве исходных бериллов использованы природный Na-Cs и синтетический бесщелочной образцы. Бесцветный, прозрачный берилл $Na_{0.27}K_{0.01}Cs_{0.39}Be_{2.61}(Al_{2.01}Fe^{3+}_{0.01})[Si_{6.02}O_{18}] \cdot 0.82H_2O$ из пегматитов месторождения Светлинское (Южный Урал) для полной дегазации был прокален в вакууме при $700^\circ C$ и выдержке 72 часа. Синтетический берилл, характеризующийся практически идеальной формулой $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$ синтезирован в Pt-тигле из смеси окислов марки ос.ч. флюсовым методом (флюс $Bi_2O_3-MoO_3$, 1:1) в течение 14 суток при $1150^\circ C$ в зоне растворения. Кристаллы диоптаза $Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$ из месторождения Алтын-Тюбе (Казахстан) перед опытами были дегидратированы ступенчатым прогревом в атмосфере гелия ($350^\circ C$ – 1 сутки, $400^\circ C$ – 2 суток). В опытах использованы фракции порошков 25-50 μm . Стерильность исходных матриц по летучим компонентам на уровне чувствительности аналитических методов подтверждена ИК-спектроскопическим и газово-хроматографическим анализами. Наполнение газом отожженных золотых ампул с предварительно загруженным порошком минерала и их герметизация производилась по методике и в устройстве [3]. Все ампулы сваривались электросваркой при охлаждении жидким азотом. Герметичность ампул контролировалась по постоянству веса до и после опыта.

В дальнейшем бериллы насыщали компонентами флюида, который моделировался “сухими” метаном, н-бутаном и аммиаком, смесью H_2O-CH_4 при $P=100, 150$ МПа и температуре $600^\circ C$. Молекулы метана и бинарной смеси H_2O-CH_4 инкорпорированы в диоптаз при температуре $600^\circ C$ и общем давлении 100 МПа. Эксперименты проведены на установке УВД-1000 в реакторе типа трубки Татла с охлаждаемым затвором, длительность опытов составляла 300 часов. Водно-метановая смесь в ампуле генерировалась реакцией $SiC + 2H_2O \Rightarrow CH_4 \uparrow + SiO_2$ при $400^\circ C$ и 25 МПа, длительность выдержки составляла 72 ч. Эти параметры были выбраны, исходя из кинетики реакции. Чтобы продукты реакций не смешивались с минералами, последние помещались внутри ампул в сжатую с обоих концов золотую трубку диаметром 2 мм. Для наполнения ампул аммиаком и нормальными углеводородами ряда метан-бутан использовались государственные эталоны, созданные в Институтах углеводородного и минерального сырья (ВНИИУС-ВНИИМС).

По данным рентгеноструктурного анализа после опытов по насыщению структур берилла и диоптаза компонентами флюида C-H-O-N параметры элементарной ячейки в этих минералах изменяются незначительно. Результаты газово-хроматографического анализа флюида над кристаллической матрицей после опытов в средах с “сухими” наполнителями подтверждают почти полную неизменность состава газа по сравнению с исходным, отличие заключается в присутствии незначительной примеси водорода.

Для ИК-спектров диффузного отражения обоих бериллов, обработанных смесью метан-вода, "сухими" аммиаком и углеводородами, характерно появление валентного асимметричного ν_3 колебания молекул воды первого типа ($\text{H}_2\text{O-I}$) с максимумом $\sim 3694 \text{ см}^{-1}$ и слабой полосы симметричных ν_1 колебаний $\text{H}_2\text{O-I}$ $\sim 3555 \text{ см}^{-1}$. Колебания ОН-групп молекул воды второго типа для бесщелочного берилла не характерны, а в спектрах Na-Cs-берилла представлены интенсивными полосами с частотами $3605 (\nu_1 \text{ H}_2\text{O-II})$ и $3660 (\nu_3 \text{ H}_2\text{O-II}) \text{ см}^{-1}$. Наличие колебаний ОН-групп, связанных с Na^+ (Na-OH 3654 см^{-1}) и Cs^+ (Cs-OH 3595 см^{-1}) в спектрах Na-Cs-берилла демонстрируют не полное удаление щелочных ионов из каркаса берилла при его подготовительном отжиге. Появление колебаний диоксида углерода ($2358\text{--}2360 \text{ см}^{-1}$) отмечено во всех спектрах, за исключением ИК- спектров бесщелочного берилла, обработанного метаном. Метан надежно определяется в спектрах обоих образцов, подвергнутых обработке флюидом, содержащим CH_4 . С-Н колебания цепочек углеводородов ($-\text{CH}_3$ ~ 2960 и 2870 см^{-1} и $-\text{CH}_2$ ~ 2920 и 2850 см^{-1}) обнаружены в спектрах обоих бериллов, насыщенных "сухим" н-бутаном, и в спектре Na-Cs-берилла обработанного водно-метановой смесью. Принципиальным отличием полученных спектров бериллов от спектров кордиеритов [3], обработанных в средах алканов, служит отсутствие на спектрах бериллов полос колебаний бензольного кольца, ароматических углеводородов, олигомерных насыщенных структур. Систематическое количественное определение концентраций флюидных компонентов в каналах структуры бериллов и состава газов над минералом после опытов не выполнялось. Методом газовой хроматографии определено содержание летучих в одном бесщелочном берилле, насыщенном метаном (в мг/кг образца): $\text{CH}_4=113$; $\text{CO}_2=164$; $\text{H}_2\text{O}=986$.

По данным ИК-спектроскопии в каркасе диоптаза после опытов обнаружены валентные колебания молекул метана 3014 см^{-1} . Максимум выделения метана зарегистрирован масс-спектрометрическим методом анализа при температуре 470°C . Максимальное содержание CH_4 в диоптазе, обработанном смесью метан-вода, определено на уровне 548, а в диоптазе, насыщенном "сухим" метаном – 255 мг/кг образца, при прочих равных параметрах проведенных экспериментов.

В заключении сформулируем наиболее важные выводы:

1. Экспериментально подтвержден факт вхождения аммиака и углеводородов в структурные каналы берилла и диоптаза. Фактически такие минералы являются "пробоотборниками" флюидной среды минералообразования.
2. Экспериментально установлено частичное преобразование углеводородных флюидных составляющих в каналах структуры берилла и диоптаза при высоких T и P в воду и CO_2 за счет кислорода каркаса

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 России в рамках Программы "Фундаментальные исследования и высшее образование", РФФИ 03-05-65076, Минобразования РФ (ЕЗН ЗН-116-00, ЕЗН ЗН-018-00), а также по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ РФ НШ-225.2003.5 и СО РАН для молодых ученых (2003-88).

Литература

1. Carrington D.P., Harley S.L. Cordierite as a monitor of fluid and melt H_2O contents in the lower crust: An experimental calibration // J. Geol. 1996. V. 24. PP. 647–650.
2. Лепезин Г.Г., Бульбак Т.А., Сокол Э.В., Шведенков Г.Ю. Флюидные компоненты в кордиерите и их значение для метаморфической петрологии // Геология и геофизика. 1999. № 1. СС. 97-112.
3. Bulbak T.A., Shvedenkov G.Y., Lepezin 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.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-20.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна