

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КЛИНОПТИЛОЛИТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaOH

Геворкян Р.Г.¹, Саргсян А.О.¹, Карамян Г.Г.¹, Алексанян Г.М.¹, Кегеян Е.²

¹ – Ереванский Государственный Университет

² - Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, Dipartimento di Chimica, Roma (Италия),
 rgeev@ysu.am, тел.: (+3741) 57-81-35, тел./факс: (+3741) 55-91-36

Введение

Цеолиты распространены повсюду и встречаются в породе в различных формах. Цеолит содержащие туфы имеют вулканически-осадочное происхождение. Разнообразие типов цеолитов определяется геологическими условиями их образования, а именно, температурой, давлением, химическим составом окружающей среды и т.д.

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных экспериментальных условий на формирование и трансформацию различных модификаций цеолитов.

Экспериментальная часть

В качестве исходного минерала была использована усредненная клиноптилолитовая порода Ноемберянской области Армении. Порода состоит из 85 – 87 % основного минерала. Остальная часть представлена кварцем (5 %), глиной (5 %), полевого шпата и других породообразующих минералов (5 %). Образцы измельчались в порошок с размерами частиц 20 - 70 микрон и тщательно промывались. Они анализировались термографическим и рентгенофазным методами [1]. Гидротермальная обработка клиноптилолита проводилась в водных растворах NaOH в специальном автоклаве при перемешивании. Обработка проводилась в следующем интервале условий:

Температура -	100-300 ⁰ C
Концентрация NaOH -	5-30% (в)
Время -	1-50 часов
Давление паров-	1-85 атм.

Результаты и их обсуждение

Было установлено, что в водных растворах гидроксида натрия в некотором интервале температур, давлений и концентраций клиноптилолит сохраняет стабильность и способность к регенерации. Однако вне этого интервала клиноптилолит трансформируется в другие вновь образованные фазы. В результате гидротермальной обработки клиноптилолита была обнаружена возможность образования новых минеральных фаз. Так в присутствие водных растворов NaOH при различных температурах и в присутствие минерализатора (NaCl) была синтезирована серия следующих минералов: анальцит → Na-гаронит → Na-шабазит → Na-фожазит.

Соответствующая обработка бех минерализатора приводит к следующей серии: клиноптилолит → морденит → жисмондин → филипсит → гаронит → анальцит → сандинит → содалит → канкринит.

Таблица 1.

Результаты химического анализа вновь образованных фаз

Новая фаза	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Другие	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
Na-гаронит	49,6	15,35	3,41	8,44	3,92	2,74	1,42	14,83	5,49
Анальцит	45,6	23,15	4,49	10,61	4,14	2,56	1,30	8,62	3,35
Гидроканкринит	40,2	24,21	4,68	16,35	1,72	3,41	1,26	9,65	2,82
Гидросодалит	41,1	26,80	2,79	13,20	1,31	2,32	0,34	12,01	2,63

Проведенные нами опыты по трансформации клиноптилолита в качестве исходного минерала, позволяют моделировать естественные геологические процессы формирования цеолитов и других минеральных фаз.

Таблица 2.

Интервалы стабильности различных цеолитовых фаз

Цеолит	Интервал стабильности			
	NaOH, %	Температура, °C	Время, ч	Давление паров, атм.
Клиноптилолит	5-10	100	1-10	1
Жисмондин	5	100	50	1
Филипсит	5 - 20	100 - 200	3 - 50	1 - 15
Na-гаронит	5 - 10	100 - 250	1 - 50	1 - 40
Анальцим	5 - 20	100 - 300	1 - 50	1 - 85
Санидин	10 - 30	200 - 300	1 - 50	15 - 85
Гидроканкринит	10 - 30	250 - 300	1 - 50	40 - 85
Гидросодалит	20 - 30	2000 - 300	1 - 50	15 - 85

Как следует из табл. 2, клиноптилолит сохраняет стабильность в растворах NaOH концентрацией 5 – 10 % и температурах до 100° C в течение 10 часов. Затем, с ростом времени обработки, концентрации и давления происходят его дальнейшие превращения.

При похожих условиях в присутствии минерализатора (NaCl) можно синтезировать следующие фазы (см. табл. 3):

Таблица 3.

Фазовые превращения в присутствии минерализатора

Цеолит	Экспериментальные условия				
	NaOH, %	t, °C	Время, ч	P _{H2O} , атм	Количество минерализатора (NaCl), вес. %
Клиноптилолит	5 - 10	100	1 - 10	1	5 - 10
Гаронит	5 - 20	100 - 200	1 - 50	1 - 15	5 - 10
Анальцим	5 - 10	100 - 200	1 - 50	1 – 85	5 - 10
Шабазит	20 - 30	100 - 300	1 - 50	1 – 85	10 - 15
Фожазит	5 - 20	200 - 300	1 - 50	1 - 85	5 - 10

Данные в табл. 3 показывают, что минерализатор промотирует образование шабазита и фожазита при высоких температурах и концентрациях щелочи. Это происходит вследствие растворения SiO₂ из решетки клиноптилолита, в результате чего отношение SiO₂/Al₂O₃ уменьшается от 9 до 2 – 3.

Выводы

Установлены интервалы стабильности клиноптилолита в водных растворах NaOH. Вне этих интервалов клиноптилолит легко превращается в другие почти мономинеральные (95 – 97 %) фазы. Рост концентрации щелочи приводит к образованию минералов с малым содержанием SiO₂ вследствие его выщелачивания. NaOH действует в качестве катализатора, то есть с увеличением его концентрации время фазовой кристаллизации уменьшается и количество фазы, образованной в результате реакции, увеличивается. При постоянном составе реакционной системы тип образующейся фазы определяется длительностью процесса и температурным режимом.

Использование минерализатора сильно изменяет ход кристаллизации клиноптилолита. Кубическая решетка (типа галлита) является основным элементом для перевода тетраэдров SiO₄ и AlO₄⁻ в структурную решетку фожазита.

Экспериментально определенные принципы трансформации цеолитовой фазы могут быть полезны при моделировании естественных геологических процессов.

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке со стороны
Международного Научно Технического Центра (проект "А-485")*

Литература

1. Чельшиев Н.Ф., Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит, Серия IV, Москва, 1974, с. 39.
2. Гогшвили В.Г., Хунадзе А.Г., Амирханова Н.Г. Гидротермальные превращения клиноптилолита из области Дзегви в морденит // Клиноптилолит, Тбилиси, 1974, с.75.
3. Сендеров Е.Е., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе // М.: Наука, 1970.
4. Природные адсорбенты цеолитовой структуры. Ташкент, Фан, 1974.

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

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

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/mineral-21.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