

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АММИАК - И МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ СЕМЕЙСТВА НАТРОЛИТА

Слюдкин М.О. (ИМП СО РАН)

mslyud@uiggm.nsc.ru, факс: (3832) 33-27-92; тел.: (3832) 33-05-99

Ключевые слова: цеолиты, аммиак, метан, флюид

Цеолиты примечательны тем, что обладают способностью к ионному обмену и молекулярно-ситовым свойствам. Для экспериментов были выбраны два цеолита: натролит и сколецит по причине их хорошей изученности и относительной простоте кристаллической структуры. Флюид, присутствующий в процессах природного минералообразования, имеет сложный состав [1, 5, 7]; кроме воды и углекислого газа в нем содержатся заметные количества метана и аммиака. Цель экспериментального исследования заключалась в оценке селективности натролита и сколецита по отношению к аммиачной и метановой компоненте флюида и определении отличий в дегазации модифицированных цеолитов от природных.

Натролит (Хибинский массив, Россия), соответствует кристаллохимической формуле $\text{Na}_{1.80}\text{Mg}_{0.05}\text{Ca}_{0.03}[\text{Al}_{2.07}\text{Fe}_{0.01}\text{Si}_{2.95}\text{O}_{10}]\cdot 2.05\text{H}_2\text{O}$, $Z=8$, с содержанием воды 9,6-9,9% вес. Сколецит (Беруфьорд, Исландия) состава $\text{Ca}_{0.97}\text{Na}_{0.02}[\text{Al}_{1.96}\text{Fe}_{0.02}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{10}]\cdot 3.04\text{H}_2\text{O}$, $Z=8$ содержит 13,75% вес. воды. Подготовка образцов для насыщения заключалась в их предварительной дегидратации в алундовых тиглях в вертикальной печи с выдержкой в 15 суток со ступенчатым нагревом до температуры 300°C.

Для проведения экспериментов по насыщению цеолитов компонентами флюида (метан и аммиак) использовалась часть установки УВД-1000[3]. В качестве контейнера для насыщения цеолитов использовались ампулы из отожженного золота. Для избежания попадания атмосферного воздуха узел для снаряжения ампул подключался к вакуумному посту. Конструкция узла позволяла охлаждать ампулы жидким азотом во время сварки. Давление на ампулы, помещенные в реактор типа «трубки Таттла», передавалось извне водой. Параметры эксперимента по насыщению образцов были выбраны 200°C и 20 МПа, чтобы, с одной стороны избежать аморфизации цеолитов, а с другой стороны обеспечить приемлемую скорость насыщения. Длительность опытов по насыщению метаном составляла 168 часов, аммиаком 144 часа.

После окончания экспериментов целостность ампул проверялась по постоянству веса до и после опытов, а также оптически. Газовый состав, исследованный на газовом хроматографе, остался неизменным – лишь в опытах с метаном присутствует примесь водорода. По данным дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГА) следует отметить, что принципиально картина дегазации полученных образцов не отличается от таковой в природных. Исключением является лишь сколецит, обработанный метаном – ДТГ график показывает однократную потерю флюидных компонентов, в то время как дегазация природного сколецита происходит в три стадии. Суммарная газонасыщенность цеолитов составляет 9,7% вес. для натролита и 14,4% для сколецита. Температура дегазации для натролита составляет 350°C, для сколецита первая стадия 300°C, вторая – 480°C, третья стадия протекает в диапазоне от 500 до 850°C. Для метаносодержащего сколецита температурная ступень дегазации равна 380 °C.

Присутствие молекул аммиака и метана в цеолитах подтверждается спектроскопическими исследованиями (ИК и КР). Полоса колебаний, относимая к группам N-H (3225cm^{-1}), которая обнаружена в спектре комбинационного рассеяния, отличаются от колебаний газообразного аммиака (3444cm^{-1})[2]; в спектрах ИК полоса 1402cm^{-1} , относимая к деформационным колебаниям группы C-H не совпадает с таковой для газообразного метана (1460cm^{-1})[2]. Вполне вероятно, что молекулы-гости связаны с каркасом цеолита водородной связью, о чем косвенно свидетельствует понижение частот колебаний молекул. Кроме метана, в спектрах цеолитов найдены полосы, относимые к колебаниям молекул монооксида углерода. По-видимому, в данном случае имеет место взаимодействие метана с водой с образованием водорода и монооксида углерода.

Выводы

1. При дегазации аммиак и метан покидают каркас цеолитов при значениях температур (в интервале 340-350°C). Суммарное газосодержание в натролите составляет 9,7 % вес., в сколеците 13,6-14,4%вес.
2. Обнаружение полос метана и монооксида углерода в спектрах натролита и сколецита указывает на протекание реакции типа Фишера-Тропша в таком каркасе.

Литература

1. Крофорд М.Л., Холлистер Л.С. Природа метаморфических флюидов по данным изучения флюидных включений // Взаимодействие флюид-порода при метаморфизме. М.: Мир, 1989, СС. 9-38.
2. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений // М.: Наука, 1972. СС. 395-397.
3. Шведенков Г.Ю., Шведенкова С.В. Полевые шпаты под давлением воды и двуокси углерода // Новосибирск. Наука, 1982. СС. 20-21.
4. Joshi M.S., Choudhari A.L., P. Mohan Rao, R.G. Kanitkar. Dehydration behavior of scolecite crystals // Thermochemica acta, 1983. V. 64. PP. 39-45.
5. Herms P, Schenk V. Fluid inclusions in granulite-facies metapelites of the Herzynian ancient lower crust of the Serre, Calabria, Southern Italy // Contrib. Mineral Petrol., 1992, 112. PP. 393-404.
6. Peng C.J. Thermal analysis study of the natrolite group // Amer. Miner., 1954. V. 39. N 92. PP. 834-856.
7. Roedder E. Fluid inclusions // Review in mineralogy. V. 12. Mineralogical Society of America.

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_dggms/1-2004/informbul-1/mineral-26.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