

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ФИЛЛИПСИТОВОЙ ГРУППЫ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Л.В.Мельчакова, Л.П.Огородова, И.А.Киселева, И.А.Белицкий\*

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, геологический факультет, Москва

\*Институт Минералогии и Петрографии СО РАН, Новосибирск

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 00-05-64548)

Вестник ОГГГГН РАН № 5 т.1(15)'2000

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/5-2000/term9](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/term9)

Филлипсит и гармотом образуют непрерывную серию твердых растворов  $(K, Na, Ca_{0.5}, Ba_{0.5})_x[Al_xSi_{16-x}O_{32}] \cdot 12H_2O$ , где  $x \approx 4-7$  [1]. Гармотом характеризуется преобладанием Ва-катионов в структуре, в филлипсите доминирующими катионами могут быть К, Na, Са.

Изучение поведения цеолитов при нагревании имеет существенное значение, поскольку только в дегидратированном состоянии проявляются их сорбционные, каталитические и молекулярно-ситовые свойства. Термическая стабильность цеолитов определяется в значительной степени отношением Si/Al, составом обменных катионов, топологией каркаса.

Нами были исследованы природные филлипсит-К (Росвумчор, Хибины, Россия) и гармотом (Родопы, Ю.Болгария). Образцы были диагностированы химически (зондовый микроанализ) и рентгенографически. Рассчитанные на 32 кислорода кристаллохимические формулы имеют вид: филлипсит  $(K_{3.05}Na_{0.53}Ca_{1.26}Sr_{0.04}Ba_{0.03})[Al_{5.57}Si_{10.26}O_{32}] \cdot 11.67H_2O$  и гармотом  $(Ba_{2.03}Na_{0.06}K_{0.07}Ca_{0.12}Sr_{0.02})[Al_{5.13}Si_{11.02}O_{32}] \cdot 12.05H_2O$ . Отношение Si/Al в филлипсите (1.84) и гармотоме (2.15) указывает на их принадлежность к среднекремниевым цеолитам. Содержание воды определено взвешиванием образцов до и после прокаливания при 700°C с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-6}$  г.

Термическое поведение целитов изучалось методами термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов в интервале 20–1300°C со скоростью нагрева 15 град./мин. на дериватографе «Q-1500 D». Гармотом и филлипсит неустойчивы к нагреванию и начинали терять воду при температурах, близких к комнатной. Дегидратация гармотома, имеющего пять различных позиций воды в структуре, начиналась с 40°C и происходила в четыре последовательно и непрерывно протекающих этапа: I- в интервале 40-80°C, II - 80-230°C ( $T_{max} = 200^\circ C$ ), III- 230-310°C ( $T_{max} = 290^\circ C$ ), IV - 310-440°C ( $T_{max} = 320^\circ C$ ). Общая потеря воды составила 14.8%. Структура гармотома полностью разрушалась около 440°C и при 720°C кристаллизовалась новая фаза с выделением тепла. Филлипсит терял воду в пять стадий: I - 50-100°C, II - 100-180°C, III - 180-270°C ( $T_{max} = 205^\circ C$ ), IV - 270-330°C, V - 330-500°C ( $T_{max} = 380^\circ C$ ). К 500°C происходила полная потеря воды, равная 15.6%. Проведенные исследования показали, что после нагревания до температур выше 700°C образуются относительно стабильные фазы и отсутствует регидратация, что может быть связано с сжатием алюмокремниевого каркаса.

Термодинамические характеристики филлипсита-К и гармотома были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии на ДСК «Mettler TA-2000В». Методические особенности работы прибора описаны нами ранее [2]. Были измерены энтальпии полной дегидратации изученных цеолитов и получены следующие величины: для гармотома  $\Delta H^\circ_{дегидр.} = 1116$  кДж/моль в интервале 40-440°C и для филлипсита  $\Delta H^\circ_{дегидр.} = 991$  кДж/моль в интервале 50-500°C, что соответствует средним значениям сил связи воды с цеолитовым каркасом, равным 93 кДж в гармотоме и 85 кДж в филлипсите в расчете на 1 моль газообразной воды.

Были измерены низкотемпературные теплоемкости природных цеолитов на дифференциальном сканирующем калориметре в интервале  $T = 110-320$  К. Эксперименты проводили в потоке азота со скоростью сканирования 5-10 К/мин.. Калибровку прибора осуществляли по теплоте и температуре плавления эталона - металлического индия (99.9999 % чистоты). Получены стандартные теплоемкости филлипсита-К  $C_p(298.15) = 1645.2$  Дж/моль·К и гармотома  $C_p(298.15) = 1602.0$  Дж/моль·К. Значения удельных теплоемкостей изученного в данной работе калиевого филлипсита (1.218 Дж/г·К) и исследованного методом адиабатической калориметрии натриевого филлипсита состава  $(Na_{1.08}K_{0.8})Al_{1.88}Si_{6.12}O_6 \cdot 6H_2O$  (1.223 Дж/г·К) [3] согласуются в пределах погрешностей нашего эксперимента (1-1.5%). Молярные величины существенно различаются из-за разницы в их составах ( $C_p(298.15) = 1572.4$  Дж/моль·К для филлипсита-Na [3]). Для гармотома термодинамическое исследование проведено впервые.

1. *Coombs D.S. et al.* Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Eur. J. Mineral. 1998, 10, p.1037-1081.
2. *Топор Н.Д., Мельчакова Л.В.* Измерение теплоемкости минералов в сканирующем режиме методом количественного термического анализа. Вестн. Моск. Ун-та. 1982. № 6. С.50-58.
3. *Hemingway B.S. & Robie R.A.* Thermodynamic properties of zeolites: low-temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature. Am. Miner. 1984. Vol.69. P.692-700.

