

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОДУКТОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ С ОЛИВИНОМ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

М. А. Кох

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
kokhmaria@mail.ru*

Широкое применение в петрологических экспериментах при высоких температурах имеет способ введения в систему CO_2 как продукта разложения щавелевой кислоты. Это вещество разлагается по суммарной реакции [Holloway et al., 1968]:



При использовании платиновых ампул, через стенки которых происходит диффузионная потеря водорода, эта реакция протекает количественно, обеспечивая удобный способ задания CO_2 .

Следует отметить, что в данной системе при стандартных условиях возможно протекание побочных реакций, в том числе – с образованием муравьиной кислоты [Некрасов, 1954]:



При проведении исследований по оценке эффективности связывания CO_2 веществом геологических формаций в целях захоронения этого парникового газа возникла необходимость введения углекислого газа в реакцию с породами основного и ультраосновного состава при умеренных температурах (150–250 °С). Было обнаружено, что в таких условиях применение вышеуказанного методического приема дает неоднозначные результаты, зависящие от условий и постановки опытов. Изложению результатов этой методической работы посвящено данное сообщение.

Ранее было установлено, что в условиях прямого контакта щавелевой кислоты с оливином при температуре 250 °С и общем давлении до 30 атм. образуется оксалат магния, соответствующий природному минералу глушинскому $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Сушенцова и др., 2009]:



Чтобы исключить такое прямое взаимодействие, в данной работе была использована методика разделения реагентов в пространстве автоклава: оливин и щавелевая кислота помещались в открытые кварцевые пробирки, устанавливаемые внутри автоклава. Опыты проводились в двух вариантах: без образования жидкой воды и с её образованием.

Мономинеральная фракция высокомагнезильного оливина была выделена из образца щелочного базальта (массив Шаварын Царам, Монголия), предоставленного Генштафтом Ю. С. (ИФЗ). Состав оливина по данным рентгеноспектрального микроанализа MgO 49.05, SiO_2 40.44, FeO 10.10, CaO 0.06 мас. % (аналитик В. Г. Сенин). Оливиновая пудра фракции 0.1 мм получена истиранием отобранной вручную фракции оливина 0.4–0.5 мм в корундовой ступке. В экспериментах использовалась водная щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ОСЧ (1-5 ТУ 6-09-1519-77).

Эксперименты проводились при 200 °С, давление в автоклаве задавалось количеством внесённой щавелевой кислоты. Расчётные парциальные давления CO_2 составили 10 и 15 атм., парциальное давление воды было ниже давления насыщенного пара. Герметичность титановых автоклавов контролировалась весовым методом. После эксперимента наблюдался значительный привес в пробирках с оливином, что

свидетельствовало об эффективности прошедшего взаимодействия, пробирки для щавелевой кислоты оказывались пустыми.

Продукты, образовавшиеся в результате экспериментов, были изучены на аналитическом сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610LV с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA-450. Анализ проводился в низковакуумном режиме без предварительного напыления проб. При рассмотрении картин в отражённых электронах отмечается морфологическое разнообразие продуктов экспериментов. Игольчатые кристаллы длиной до 170 микрон сочетаются с более короткими и уплощёнными, крупные зёрна усыпаны материалом большей дисперсности (рис. 1). Карты распределения элементов свидетельствуют о присутствии в пробах углеродсодержащих соединений магния и оксидов железа, а формы выделения новообразованных фаз не характерны для карбонатов железа и магния.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) выполнялся на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku D/Max-2200 в ИГЕМ РАН (аналитик Левицкая Л.А.). При расшифровке рентгеновских спектров использовалась программа Jade 6.5 с базой данных порошковых рентгенограмм PDF-4. Были идентифицированы гематит и водный формиат магния, а также, возможно, ленточно-слоистый силикат палыгорскит. Таким образом, основной путь взаимодействия оливина с продуктами разложения щавелевой кислоты можно представить суммарным уравнением реакции:



Для подтверждения присутствия формиат-иона был выполнен количественный анализ методом ионной хроматографии. Анализ выполнялся на ионном хроматографе DIONEX ICS-2000 с анионообменной колонкой AS-17 в химико-аналитическом центре факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова (аналитик Завгородняя Ю. А.). В качестве элюента применялись вода и КОН. Использовалась система обработки данных Chromeleon, калибровка была выполнена по формиату натрия. Ионная хроматография подтвердила присутствие формиата в водной вытяжке, его массовое содержание в пробе составило 37 %.

При помощи ИК-Фурье спектрометра Tensor 27 (Bruker) в химико-аналитическом центре факультета почвоведения удалось подтвердить соответствие спектра новообразованной фазы природному минералу дашковаиту [Чуканов и др., 2000].

Эксперимент с разделением в пространстве оливина и водной щавелевой кислоты в условиях образования жидкой фазы воды (парциальное давление CO_2 20 атм., H_2O 15 атм.) по данным РФА привел к образованию гематита, клинохризотила и магнезита, присутствие минерала палыгорскита также не исключено:

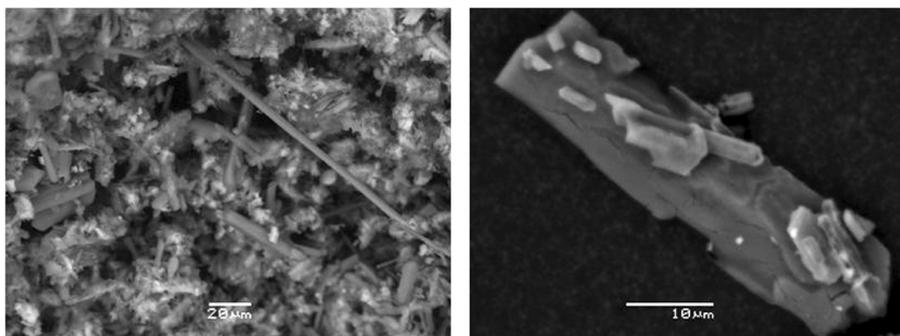
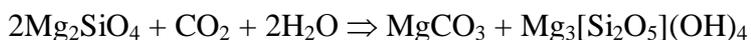
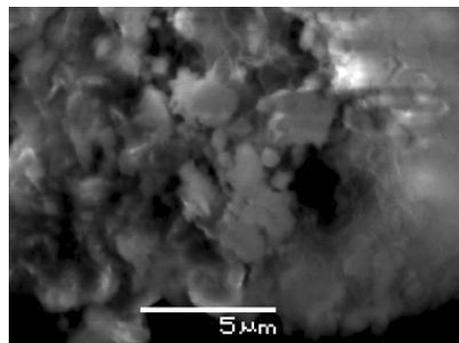


Рис. 1. Тонкодисперсная смесь форстерита, гематита и водного формиата магния (условия съемки – низковакуумный режим shadow, BSE).

Рис. 2. Тонкодисперсные кристаллы ромбоэдрической формы, отвечающие по составу магнезиту, на поверхности обломка оливина (условия съёмки – низковакуумный режим shadow, BSE).



Данные аналитической сканирующей микроскопии об элементарном составе и морфологии новообразованной фазы позволили подтвердить присутствие магнезита в последнем опыте. На рисунке 2 представлены тонкодисперсные кристаллы магнезита ромбоэдрической формы.

Данные ИК-спектроскопии подтвердили присутствие магнезита в последнем опыте, также были обнаружены рефлексы сидерита и формиат-группы, что свидетельствует о параллельном ходе побочных реакций взаимодействия муравьиной кислоты с оливином и недостаточности образовавшейся воды для полного растворения соединений формиат-иона. Наблюдалось явление уменьшения количества окисленных фаз железа за счёт образования карбоната по сравнению с экспериментом, выполненным в сухих условиях.

Выводы

1. В системе без образования жидкой фазы воды при 200 °С методика эксперимента с разделением в пространстве оливина и водной щавелевой кислоты неприменима из-за неполного разложения щавелевой кислоты и образования формиата магния (соответствует минералу дашковаиту).

2. Эксперимент, поставленный по методике с разделением в пространстве оливина и водной щавелевой кислоты, при 200 °С в присутствии жидкой фазы воды привел к образованию карбонатов магния и железа. Однако при моделировании природных процессов с помощью указанной методики следует учитывать возможность неполного разложения и присутствия остаточных количеств формиатов.

Автор выражает благодарность научным руководителям работы С. Н. Шилобреевой (ГЕОХИ РАН) и Д. В. Гричку (МГУ). Выполнение работы поддержано грантом РФФИ № 09-05-00865.

Литература

Некрасов В. В. Руководство к малому практикуму по органической химии. М.: Госхимиздат, 1954. 293 с.

Сушенцова Б. Ю., Шилобреева С. Н., Гричук Д. В., Быков И. В., Елисеев А. А. Экспериментальное исследование образования глушинскита при взаимодействии оливина с щавелевой кислотой // Бюллетень МОИП, 2009. № 1. С. 58–63.

Чуканов Н. В., Белаковский Д. И., Малинко С. В., Органова Н. И. Дашковаит $Mg(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ – новый формиатный минерал // Записки ВМО. 2000. № 6. С. 49–53.

Holloway J. R., Burnham C. W., Millhollen G. L. Generation of H_2O-CO_2 mixtures for use in hydrothermal experimentation // J. Geophys. Res. 1968. Vol. 73. P. 6598–6600.