

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА

***Г. А. Мамедова, Нахчыванское отделение Национальной Академии наук
Азербайджана, Институт природных ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан***

Ключевые слова: рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопический анализ, природный цеолит, морденит, сингония, кристаллизация

Key words: X-ray diffraction, IR-spectrum analysis, natural zeolite, mordenite, crystal system, crystallization

Рентгеновская дифрактометрия – основной метод диагностики цеолитов и ассоциирующих с ними минералов в цеолитсодержащих породах. Однако этот метод дает возможность лишь установить принадлежность исследуемого образца к той или иной разновидности цеолита.

Для использования в промышленности цеолиты должны обладать комплексом свойств – термостабильностью, стойкостью в агрессивных средах, чрезвычайно важной при адсорбционной очистке растворов и газовых смесей кислотной и щелочной природы, достаточной механической прочностью, определяющей их способность к многократной регенерации при применении в качестве адсорбентов, катализаторов, ионообменников и др. В связи с этим исследование структуры, термостабильности, кислотоустойчивости, выявление природы и количества кислотных центров цеолитов представляют большой теоретический и практический интерес. Для этих целей успешно используют метод ИК-спектроскопии.

ИК-спектроскопия может дать полезную информацию о структуре и свойствах цеолитов, а также показать, каким образом они изменяются в ходе реакций или при различных видах обработки. Кроме того, данный метод позволяет идентифицировать активные центры, на которых происходит адсорбция или каталитический процесс, изучить природу этих центров и механизм каталитических реакций [1, 2].

Метод ИК-спектроскопии нашел широкое применение при исследовании структуры цеолитов. Он дает возможность получить представление не только о ближнем порядке и характеристиках связи, но и о дальнем порядке в кристаллических твердых телах взаимодействия в решетке, электростатических и других эффектах. Все это характеризует ИК-спектроскопию как эффективный и достаточно быстрый метод исследования структуры цеолитов [3–5]. При изучении ИК-спектра в области колебания кристаллического каркаса можно получить данные о строении цеолитного каркаса, в частности, о типе кристаллической решетки, отношении $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, природе и локализации катионов, изменениях структуры в результате термической и химической (например, кислотной) обработки, природе поверхностных структурных групп, которые часто выполняют роль адсорбционных и каталитически активных центров.

Каждая разновидность цеолита дает типичный ИК-спектр. При этом в спектрах цеолитов с одинаковым типом структуры, принадлежащих к одной структурной группе и содержащих одни и те же структурные элементы, наблюдаются характерные особенности. Частоты основных колебаний тетраэдров SiO_2 и Al_2O_3 каркасов всех цеолитов лежат в средней ИК-области (от 200 до 1300 см^{-1}).

Метод ИК-спектроскопии для изучения цеолитов различной кристаллической структуры впервые был применен А. В. Киселевым и др. [2].

Нами исследован образец цеолита из месторождения Гойджелер (Нахчыванская Автономная Республика). Содержание цеолита в породе колеблется от 75 до 80%. Сравнение результатов дифрактометрического и химического анализов с литературными данными о структуре алюмосиликатов-цеолитов [6, 7] позволяет сделать вывод о том, что исследуемый нами образец принадлежит к цеолитам класса морденита. Этот минерал занимает особое место среди цеолитов благодаря своей кислотостойкости и термической устойчивости.

Химический состав цеолитов Нахчывана изменяется в следующих пределах (в мас. %): SiO_2 53,26–67,70, Al_2O_3 13,57–17,85, Fe_2O_3 1,30–4,01, CaO 3,27–10,9, MgO 0,50–2,42, TiO_2 0,19–0,63. Исследуемый нами образец природного цеолита Нахчывана характеризуется следующим химическим составом (в мас. %): SiO_2 65,70, Al_2O_3 15,89, Fe_2O_3 1,30, CaO 5,08, MgO 0,50, TiO_2 0,05, MnO 0,07, K_2O 3,8, Na_2O 1,1, P_2O_5 0,08, H_2O 7,5; Σ 101,07. Установлена

эмпирическая формула минерала (в соответствии с химическим составом): $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{K}_{2,8}\text{Al}_{8,8}\text{Si}_{39,2}\text{O}_{96} \cdot 34\text{H}_2\text{O}$.

Преобладание катионов кальция в составе цеолитов в значительной мере определяет характер и температуру дегидратации, термостабильность, содержание цеолитной воды. Цеолиты месторождения Гойджелер относятся к высококремнистым (модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ изменяется от 7 до 20). Рассчитан модуль $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ исследуемого образца, который равен 7. Особенности химического состава и структуры кристаллической решетки цеолитов типа морденита придают им высокую термостойкую стабильность, специфические адсорбционные и каталитические свойства, отличные от свойств низкокремнистых цеолитов. Это делает их перспективными для практического применения в качестве компонентов высокоэффективных гетерогенных катализаторов для нефтепереработки и нефтехимии, а также в качестве адсорбентов в процессах осушки кислых газовых сред.

Морденит Нахчывана был исследован рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (CuK_α , 2θ , 20–80 град). На дифрактограмме (рис. 1) наблюдается большое число пиков различной интенсивности со значительным разбросом значений межплоскостных расстояний d (от 2,12 до 8,9 Å).

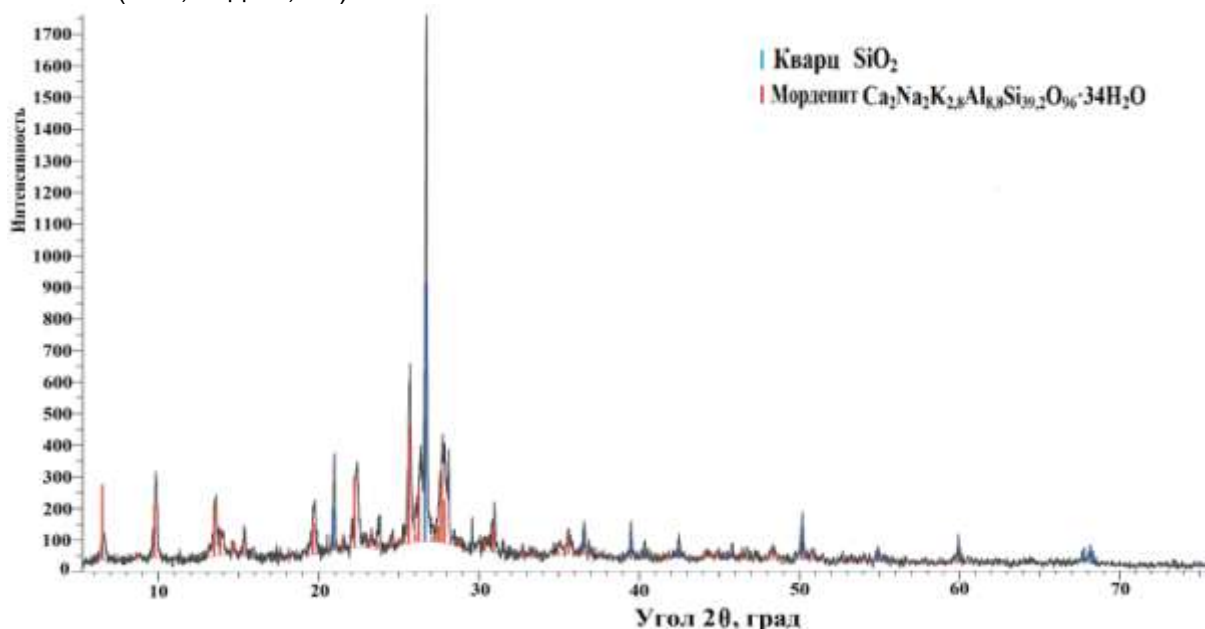


Рис. 1. Дифрактограмма природного цеолита (морденита) Нахчывана

Сопоставление результатов проведенных рентгенографических исследований с данными рентгенометрической картотеки JCPDS дает основание утверждать, что изучаемый образец представляет собой высококремнистый цеолит – морденит, имеющий характерные для морденитовой фазы интерференционные максимумы – при малых брэгговских углах $2\theta = 11,5$. Этот минерал кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 18,09 \text{ \AA}$, $b = 20,52 \text{ \AA}$, $c = 7,52 \text{ \AA}$.

Идентификация присутствующих в исследуемом образце фаз показывает, что материал содержит в основном морденитовую фазу (более 78,5%) и небольшое количество кварца (см. таблицу). При проведении идентификации спектров руководствовались двумя параметрами – значениями межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий. Содержание морденита оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний $d = 11,50, 5,76, 4,35, 2,88 \text{ \AA}$. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и литературных значений d и относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующую в образцах морденитовую фазу. На дифрактограмме наблюдаются пики, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 3,34 \text{ \AA}$ (100), $2,45 \text{ \AA}$ (30), $2,28 \text{ \AA}$ (201) и $2,12 \text{ \AA}$ (20), которые свидетельствуют о наличии в данном образце диоксида кремния SiO_2 (α -кварца).

Результаты рентгенодифрактометрического анализа

| Соединение | Формула | Система | Геометрическая группа | Параметры ячейки, Å | | | Объем, см ³ | Плотность, г/см ³ |
|------------|---|-----------------|-----------------------|---------------------|----------|----------|------------------------|------------------------------|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | | |
| Морденит | Ca ₂ Na ₂ K _{2,8} Al _{8,8} Si _{39,2} O ₉₆ ·34H ₂ O | Орторомбическая | Cmc21 (36) | 18,094 | 20,516 | 7,524 | 2793,03 | 2,213 |
| Кварц | SiO ₂ | Гексагональная | P3221 (154) | 4,91344 | – | 5,405 | 113,01 | 2,660 |

ИК-спектроскопические исследования проводили на ИК-спектрометре Nicolet IS-10 в диапазоне частот 400–5000 см⁻¹. Образцы готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса Spectroscopic Creativity фирмы Pike Technologies. Полученный порошок прессовали в таблетку диаметром 1 мм. Таблетку прижимали двумя рампами и помещали на место измерительной кюветы. Вторая кювета (кювета сравнения) оставалась свободной, т. е. образцом сравнения служил воздух. Съемка проводилась в автоматическом режиме.

ИК-спектр природного цеолита (морденита) Нахчывана показан на рис. 2. Основываясь на данных работ [2, 3], можно заключить, что полосы поглощения в диапазоне частот 400–1400 см⁻¹ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Наблюдаемые полосы поглощения отнесены к колебаниям двух типов: колебания, характеризующие первичные структурные единицы – TO₄, где Т – катионы Si⁴⁺, Al³⁺;

колебания TO₄-тетраэдров по внешним связям.

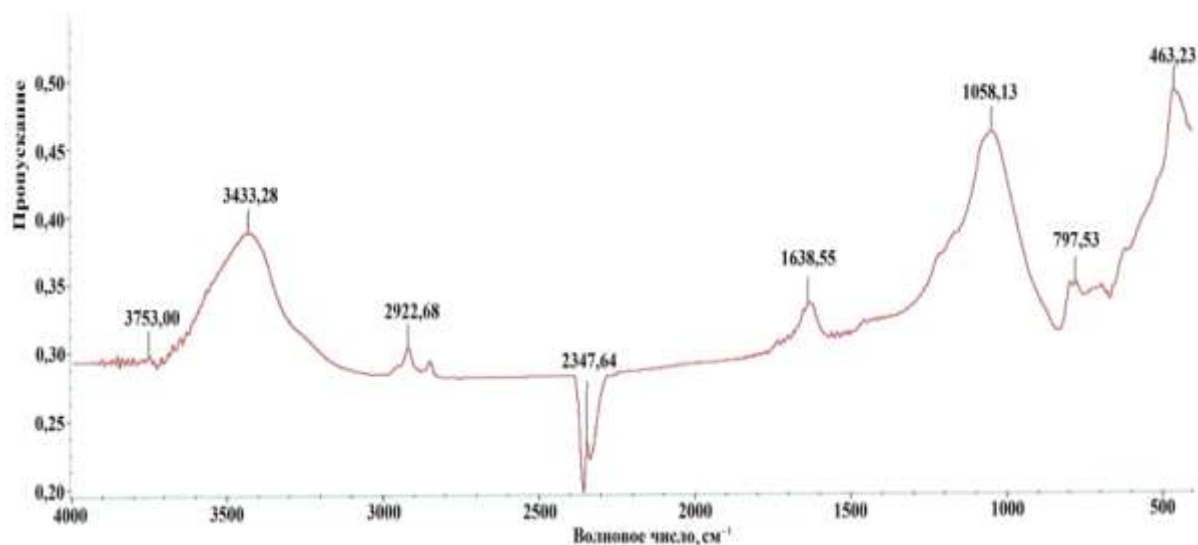


Рис. 2. ИК-спектр природного цеолита (морденита) Нахчывана

Второй тип колебаний зависит от характера сочленения тетраэдров во вторичные структурные единицы и особенностей полостей цеолитов [5].

Наиболее интенсивная полоса поглощения, фиксируемая при 1058,13 см⁻¹, соответствует колебанию связи Si–O–Si. Полоса поглощения в области 550–560 см⁻¹, относящаяся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄] каркаса, обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец, определяющих структуру цеолита. Полоса поглощения 797,53 см⁻¹ связана с валентными колебаниями связи Al–O, а 463,23 см⁻¹ – с деформационными колебаниями Al–O₄.

Наличием цеолитной воды объясняется появление полос поглощения в диапазоне 3100–3700 см⁻¹; 1638,55 см⁻¹ – полоса деформационных колебаний молекул воды. Увеличение интенсивности этих колебаний свидетельствует о повышении содержания цеолита в породе. Полосы поглощения в интервале 2100–2500 см⁻¹ объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия.

Отсутствие полосы поглощения 960 см^{-1} позволяет сделать вывод о высокой кристалличности и отсутствии в составе морденита примесей аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$, соответствующей аморфному SiO_2 , также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование цепочечных силикатов и слоистых алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии / О. А. Агапьятова, Е. А. Ванина, Е. С. Астапова [и др.] // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: тез. докл. III регион. науч. конф. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2002. – С. 115–116.
2. Литтл Л., Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
3. Кулиева Т. З., Чырагов М. И., Ахундов Ч. Г. Рентгенографическое и спектральное исследование природного цеолита // Новости Бакинского университета. – 2014. – № 2. – С. 147–152.
4. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 346 с.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
6. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – С. 240–243.
7. Семушкин В. Н. Рентгенографический определитель цеолитов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 127 с.

REFERENCES

1. Agap'yatova O. A., Vanina E. A., Astapova E. S., et al. Research of chain silicates and layered aluminum silicates by IR-spectroscopy. *Fizika: fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, obrazovanie: tez. dokl. III region. nauch. konf.* Blagoveshchensk: Izd-vo Amur. gos. un-ta, 2002, pp. 115–116 (in Russian).
2. Littl L., Kiselev A. V., Lygin V. I. *Infrakrasnye spektry adsorbirovannykh molekul* [The infrared spectra of adsorbed molecules]. Moscow: Mir, 1969, 514 p (in Russian).
3. Kulieva T. Z., Chyragov M. I., Akhundov Ch. G. X-ray and spectral study of natural zeolite. *Novosti Bakinskogo universiteta*, 2014, no. 2, pp. 147–152 (in Russian).
4. Lazarev A. N. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov* [Vibrational spectra and structure of silicates]. Leningrad: Nauka, 1968, 346 p (in Russian).
5. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir, 1991, 535 p (in Russian).
6. Lipson G., Stipl G. *Interpretatsiya poroshkovykh rentgenogramm* [Interpretation of powder X-ray]. Moscow: Mir, 1972, pp. 240–243 (in Russian).
7. Semushkin V. N. *Rentgenograficheskiy opredelitel' tseolitov* [Radiographic determinant of zeolites]. Novosibirsk: Nauka, 1986, 127 p (in Russian).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ, ОБРАБОТАННОЙ ПОСТОЯННЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

**Д. А. Афанасьев, научно-исследовательская организация
«Сибур-Томскнефтехим», г. Томск; Ю. С. Саркисов, С. А. Кугаевская,
В. Н. Сафронов, Н. П. Горленко, М. А. Ковалева, М. Ю. Шевченко,
Томский государственный архитектурно-строительный университет**

Ключевые слова: вода затворения, водные растворы электролитов, дисперсные системы, магнитное поле, спектральные исследования

Key words: mixing water, aqueous solutions of electrolytes, disperse systems, magnetic field, spectral studies

Несмотря на многовековую историю изучения влияния магнитного поля на воду, водные растворы электролитов и различные дисперсные системы, острота дискуссий по интерпретации полученных экспериментальных данных не ослабевает до сих пор [1, 2]. Невоспроизводимость, несовпадение, а порой и полная противоположность результатов исследо-