

УДК 523.94.

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ И СПЕКТРАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА**

Т.З.КУЛИЕВА, М.И.ЧЫРАГОВ, Ч.Г.АХУНДОВ
Бакинский Государственный Университет
ch.axundov@mail.ru

В данной работе представлены результаты проведённых нами рентгенографических и спектральных исследований, в которых определён тип цеолита. Окончательно установлен класс исследуемого природного цеолита – клиноптилолит.

Ключевые слова: цеолит, клиноптилолит, поры цеолита, каркасы цеолитов

Работа посвящена исследованию природного цеолита из недр Азербайджана. Название “цеолит” в переводе с греческого означает “кипящий камень”, поскольку, помещенный в воду, он долго выделяет пузырьки газа, а при нагреве долго выделяет водяной пар. Как минеральный вид цеолиты известны уже более 200 лет. Длительное время они рассматривались в качестве редких минералов, не образующих промышленных скоплений и не имеющих практического применения. Однако уже скоро стало ясно, что цеолиты являются ценнейшими в промышленности минералами. Цеолитов очень много видов. Бывают игольчатые виды- вредные для здоровья и не разрешенные для использования в медицинской и пищевой практике (напр. мордениты). Бывают овалыные кристаллы, например, клиноптилолит. Это тоже один из видов природных цеолитов. И разрешен к применению в пищевой и медицинской практике только этот вид природных цеолитов. Кроме того, цеолиты даже одного вида, но из разных месторождений тоже могут обладать разными свойствами.

По данным Всемирной Организации Здравоохранения (ВОЗ), 80% заболеваний на планете – от плохой воды. В связи с этим в мире широкое внимание уделяется очистке воды для последующего использования в быту. В качестве водоочистительных фильтров цеолиты длительное время применяются на водозаборе реки Куры. Цеолит взаимодействует с водой не только как фильтрующий материал и адсорбент, он обладает ио-

нообменными свойствами, благодаря чему способен длительное время проводить очистку воды от разного типа неорганических (напр. от тяжёлых металлов, нитратов, сульфатов, нитритов, хлоридов, фосфатов, цианидов, фтора и т.д.) и органических веществ, фенола, эмульгированных нефтепродуктов, трихлорэтилена с последующей регенерацией. Для коммунального водоснабжения и очистки воды синтетический цеолит не пригоден, т. к. не удовлетворяет требованиям санитарных норм по органолептическим показателям и по кислотности. Ценность цеолитов обусловлена общим для этих минералов ажурным алюмокремнекислородным каркасом, образующим систему полостей и каналов, размер входных окон которых достаточно велик (0.26-0.27 нм), чтобы в них могли проникнуть молекулы и ионы большинства органических и неорганических соединений. Каркасы цеолитов образованы из анимонитов кремния и алюминия. Из-за своего строения каркас имеет отрицательный заряд и этот заряд компенсируется катионами щелочных и щелочноземельных металлов и молекулами воды, находящимися в порах и полостях каркаса и слабо связанных с ним. Вода может быть удалена при нагреве или вакуумировании цеолита, что не влияет на жёсткий каркас- его структура практически не меняется. Поры цеолита правильной формы, соединяясь между собой через «окна», образуют внутри кристаллов сеть сквозных каналов. Цеолиты можно рассматривать как объект, на котором помимо уже хорошо известных явлений (адсорбция, ионообменные явления), можно исследовать порэмиссию электронов, размножение электронов и газовый разряд в порах, диэлектрические и электрические свойства при насыщении пор различными газами и жидкостями [1]. В пределах Азербайджанской республики обнаружено 14 разновидностей цеолитового семейства минералов, которые, главным образом, связаны с магматическими формациями Азербайджана [2]. Природные цеолиты дешевле, чем синтетические. Факторами, способствующими использованию природных цеолитов является их распространенность, доступность для добычи, достаточно минеральная чистота, что указывает на реальную возможность расширения сферы их промышленного использования.

Эксперимент

Мы располагали моноблоком природного цеолита, из которого выпиливали пластичатые образцы для физического эксперимента. Получаемый при этой операции мелкокристаллический порошок был объектом исследования настоящей работы.

Рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ДРОН-2,0, в котором использовалось $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -излучение с $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. ИК спектры снимались на Varian-3600 FT-IR в широком интервале частот в средней и дальней областях спектра (от 4000 см^{-1} до 70 см^{-1}).

Результаты и обсуждение

На дифрактограмме (рис.1) наблюдалось большое число пиков различной интенсивности с большим разбросом значений межплоскостных расстояний

d: от 2,12 Å до 8,9 Å

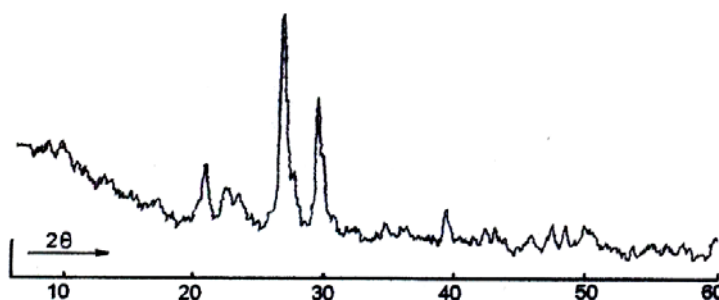
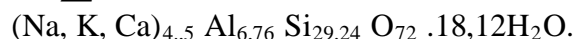


Рис.1. Дифрактограмма цеолитового порошка.

Если сопоставить результаты экспериментальных рентгенографических данных, с данными карточки СРДС (табл.1), легко можно установить, что исследуемый образец является высококремнистым цеолитом - клиноптилолита. На дифрактограмме наблюдается пики, соответствующим межплоскостным расстояниям $d = 3.34\text{Å}(100)$, $2.45\text{Å}(30)$, $2.28\text{Å}(201)$ и 2.12Å , (20), которые являются свидетельством наличия в данном образце двуокиси кремния SiO_2 - α -кварца. Значения межплоскостных расстояний, соответствующие интенсивности и их сопоставление с данными СРДС карточкой представлены в таблице 1.

Заметим, что наш образец, независимо от нашего исследования, был проверен с помощью спектрального анализа на химический состав. Определялось процентное содержание всех ингредиентов входящих в состав данного соединения. В результате химического анализа оказалось (вес.%): SiO_2 -67.84%, Al_2O_3 -15,18%, K_2O -3,92%, CaO -4,20%, NaO -1,25%, Fe_2O_3 -1,19%, P_2O_5 -0,11%, MgO -0,49%, TiO_2 -0,08%, MnO -0,078%, H_2O -7,10% ; \sum 101,5 и установлена эмпирическая формулы минерала в виде:



Как видно, результаты, полученные нами рентгенографическим методом, совпадают с этими данными. Дифрактометрический метод даёт возможность лишь установить принадлежность исследуемого образца к минералу клиноптилолиту.

Из сравнения данных дифрактометрического и химического анализов с литературными сведениями по структурам алюмосиликатов-цеолитов [3] можно сделать вывод, что исследуемый нами природный це-

олит принадлежит к цеолитам класса клиноптилолита. Этот тип цеолита имеет широкое распространение на территории Азербайджана.

Таблица 1

Рентгенографические данные клиноптилолита

№	d(A ⁰)	I	hkl	CPDS карточка	
				d(A ⁰)	I
1.	8.9	100	020	8.98	100
2.	7.97	8	200	7.94	54
3.	6.46	13	201	6.42	20
4.	5.23	6	-	-	-
5.	5.17	6	111	5.15	30
6.	4.1	13	-	-	-
7.	4.04	16	131	3.99	55
8.	3.90	7	421	3.91	15
9.	3.71	3	--	--	--
10.	3.56	3	312	3.55	20
11.	3.43	25	222	3.42	20
12.	3.33	28	402	3.33	20
13.	3.34	25	-	Кварц3.34	-
14.	3.24	25	-	-	-
15.	3.22	16	442	3.18	34
16.	3.06	5	132	3.07	15
17.	3.00	4	351	3.00	10
18.	2.83	2	530	2.81	10
19.	2.72	3	-	-	-
20.	2.64	3	-	-	-
21.	2.58	4	-	-	-
22.	2.45	30	Кварц3.34	2.45	50
23.	2.42	10	-	-	-
24.	2.28	20	Кварц3.34	2.27	50
25.	2.12	20	Кварц3.34	2.12	50

Клиноптилолит имеет следующие характеристики: сингония моноклинная, пространственная группа симметрии C2/m; параметры элементарной ячейки a=1,761 нм, b=1,780 нм, c=0,741 нм, β=115,2 град. На рис.2 [4] представлен алюмокремнекислородный каркас и наноканалы в кристаллах типа клиноптилолита.

Тетраэдры – чередующиеся группировки Al₂O₄ и SiO₄. Канал А имеет сечение 0,6х0,4 нм; канал В – 0,4х0,3 нм.

В природных условиях каналы могут быть заполнены водой, аммиаком (в небольших количествах) и взаимозаменяемыми ионами Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, и др. Символом m обозначены плоскости симметрии и совершенной спайности.

На ИК спектрах выявлены следующие полосы поглощения:

ν₁=3470 см⁻¹, относящаяся к кристаллизационной воде

$\nu_2=1637 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям молекул воды

$\nu_3=1053 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к деформационным колебаниям в (Me-OH)

$\nu_4=950 \text{ см}^{-1}$, самая сильная полоса принадлежит к валентным T-O колебаниям внутри тетраэдров

$\nu_5=796 \text{ см}^{-1}$, относится к деформационным колебаниям отрицательного $(\text{SiO}_4)^-$ тетраэдра в каркасе цеолита

$\nu_6=605 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_7=461 \text{ см}^{-1}$ это деформационные колебания внутри тетраэдров.

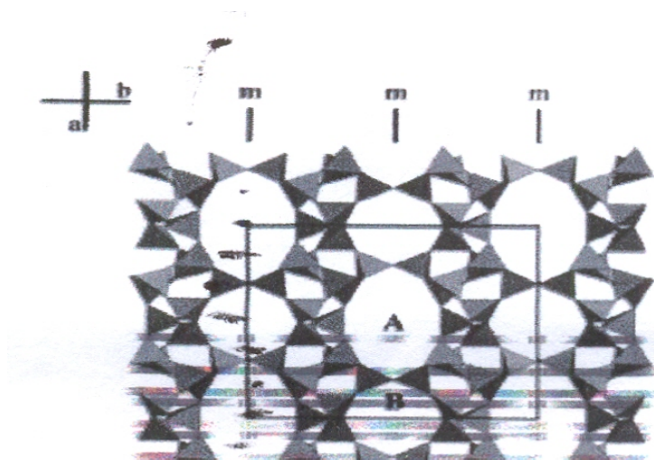


Рис.2 Алюмокремнекислородный каркас и наноканалы в кристаллах типа клиноптилолита.

Следует иметь в виду, что точное значение частоты, где поглощает эта группа зависит от окружения данной группы и её физического состояния.

Отметим, что все выше приведённые значения частот поглощения находятся в согласии со значениями частот окончательно установленных для высококремнеземных цеолитов, что также позволяет авторам отнести исследуемый природный цеолит к клиноптилолиту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орбух В.И. Лебедова Н.Н., Саламов Б.Г. Газоразрядный ток в смеси цеолитового и кремниевого порошков // ЖТФ 2014, т. 84, в.1. с.151-155.
2. Амиров С.Т. Цеолиты Азербайджана. Баку: Элм, 2004, с. 2-221.
3. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. 1996, М.: с.3-150
4. Kazutshi K, I.Takeuchi, I.Zeit, Krystal, v.145, 1977, 216, p.216-220.

**TƏBİİ SEOLİTLƏRİN RENTGENOQRAFİK
VƏ SPEKTRAL TƏDQIQI**

T.Z.QULİYEVƏ, M.İ.ÇİRAQOV, Ç.Q.AXUNDOV

XÜLASƏ

Bu işdə aparılan rentqenoqrafiya və spektral tədqiqatların köməylə, seolit kristallarının növü təyin edilmişdir. Tədqiq etdiyimiz təbii seolit kristallarının klinoptilolit sinfinə aid olması sübut edilmişdir.

Açar sözlər: seolit, klinoptilolit, seolitdə məsamə və qəfəslər

THE X-RAY AND SPECTRAL INVESTIGATIONS OF NATURAL ZEOLITE

T.Z.GULIYEVA, M.I.CHIRAGOV, Ch.G.AKHUNDOV

SUMMARY

This paper presents the results of our X-ray and spectral investigations which set out the type of zeolite. The class of investigated natural zeolite- clinoptilolite was finally established.

Key words: zeolite, clinoptilolite, the redite pores, the redite framework

Поступила в редакцию: 07.05.2014 г.

Подписано к печати: 04.07.2014 г.