



УДК 543.544

ИК-спектроскопическое исследование природных цеолитов и их лантансодержащих форм

Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л.

ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 3.10.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/648>

Методом ИК-спектроскопии изучены природные образцы анальцима, мезолита, стильбита, шабазита, сколецита и их La-замещенных форм. Сорбция ионов лантана на цеолитах сопровождается частичной потерей тетраэдрического алюминия и происходит с участием структурных гидроксильных групп цеолита. Анализ ИК-спектров выявил, что сорбция ионов лантана на мономинеральных формах цеолитов вызывает снижение избыточного отрицательного заряда каркаса цеолитов в результате компенсации положительными ионами редкоземельного металла.

Ключевые слова: стильбит, анальцим, шабазит, мезолит, сколецит, лантан, ИК-спектроскопия.

IR-spectroscopic research of natural zeolites and their lanthanum-containing forms

Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L.

Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude

Using IR spectroscopy, natural samples of analcime, mesolite, stilbite, chabasite, scolecite and their La-substituted forms were studied. The sorption of lanthanum ions by monominerals of zeolites caused a shift in the absorption bands in the region of the characteristic deformation vibrations inside the tetrahedra in the spectra of stilbite, chabasite and mesolite. It is assumed that the shift of the absorption bands is due to the perturbation of the zeolite framework by electrostatic interactions with lanthanum ions. It was revealed that the absorption bands are shifted in the region of oscillations of the structural groups of the aluminosilicon-oxygen skeleton. A rather noticeable shift of frequencies from 707 to 714 cm⁻¹ occurred in the region of intratetrahedral symmetric stretching vibrations in the stilbite spectrum. The shift of the absorption bands in the region of oscillations 650-820 cm⁻¹ indicates a partial removal of aluminum. The shift of the absorption bands in this region also occurred in the spectra of the Mesolithic, scolecite. The appearance of a new absorption band at 953 cm⁻¹ in the stilbite spectrum and a shift in the absorption band from 939 cm⁻¹ to 932 cm⁻¹ in the spectrum of the Mesolithic in the region of vibrations of the Al-OH bond, possibly due to the sorption of lanthanum ions with the formation of new La-O bonds about with oxygen scaffold. The sorption of lanthanum ions on the mineral forms of zeolites — scolecite, analcime, mesolite, stilbite — causes a decrease in the excess negative charge of the skeleton of zeolites as a result of compensation by the positive ions of the rare-earth metal. Thus, the sorption of lanthanum ions occurs at the surface centers of the zeolite, which have undergone partial dealumination, with the formation of new La-O bonds with the oxygen of the framework. In addition, the lanthanum ion forms a bond with the oxygen of hydroxyl groups localized either in small cavities, hexagonal prisms or sodalite cells of the zeolite.

Keywords: stilbite, analcime, shabasite, mesolite, scolecite, lanthanum, IR spectroscopy.

Введение

Метод ИК-спектроскопии предоставляет обширную информацию при изучении кристаллической структуры цеолитов, характера ассоциации молекул адсорбированной воды с обменными катионами и ионами кислорода каркаса. Для диагностики структуры цеолитов важной является область волновых чисел $330 - 660 \text{ см}^{-1}$, в которой проявляются деформационные колебания алюмо-кремнийкислородного каркаса. В области поглощения до 1300 см^{-1} проявляются колебания структурных групп каркаса, которые подразделяются на колебания внешних связей тетраэдров и внутри отдельных тетраэдров. К колебаниям внутри тетраэдров относятся три типа: антисимметричные валентные при $1250-950 \text{ см}^{-1}$, симметричные валентные при $720-650 \text{ см}^{-1}$ и деформационные при $420-500 \text{ см}^{-1}$. Колебания внешних связей характеризуют колебания двойного кольца при $650-500 \text{ см}^{-1}$, входного окна в полости цеолита при $300-420 \text{ см}^{-1}$, симметричное валентное колебание при $750-820 \text{ см}^{-1}$ и антисимметричные валентные колебания по внешним связям при $1050-1150 \text{ см}^{-1}$ [1, 2].

Положение полос поглощения (п.п.) в области 900 см^{-1} Al – OH - группы зависит от природы связанного с ней катиона [3]. Полосу поглощения при 945 см^{-1} относят как к колебаниям решеточных алюмокислородных групп с 3-хкоординированным алюминием, так и к колебаниям связи Al - OH, возникающей при удалении атомов алюминия из решетки цеолита [1].

В спектрах цеолитов присутствует размытый континуум в области $2900-3700 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний vOH-групп адсорбированных ассоциатов молекул воды. Широкая полоса при 3400 см^{-1} принадлежит OH-группам, связанным водородной связью между собой и поверхностным кислородом каркаса, деформационные колебания молекул воды находятся при 1645 см^{-1} , на положение обеих полос оказывает влияние природа внекаркасного катиона. Узкую полосу при 3690 см^{-1} приписывают колебаниям изолированных OH-групп молекул воды, полосу поглощения $\sim 3740 \text{ см}^{-1}$ относят к поверхностным гидроксильным группам [2]. Полосы поглощения при 3540 и 3650 см^{-1} отвечают структурным гидроксильным группам или брэнстедовским центрам, образованным протоном и атомами кислорода каркаса цеолитов в результате гидролиза катионзамещенных форм. Высокочастотная п.п. 3640 см^{-1} относится к OH-группам, которые расположены в больших полостях структуры, а OH- группы, которым соответствует низкочастотная полоса при 3540 см^{-1} , находятся в менее доступных малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках [2-5]. Существует мнение о том, что полоса поглощения при 3520 см^{-1} относится к колебаниям гидроксильных групп, непосредственно связанных с катионами [6]. В качестве льюисовских кислотных центров могут выступать также дефекты структуры цеолитов [7].

Ранее нами исследована сорбция ионов лантана на природном цеолитсодержащем туфе, основным породообразующим минералом в котором являлся клиноптилолит, изучено извлечение данным туфом ионов РЗЭ из смешанных растворов методом математического планирования эксперимента [8-10]. Цеолиты характеризуются микропористой структурой, а цеолитсодержащая порода представляет собой смесь цеолита и примесных минералов, поэтому между частицами цеолита и вмещающей породой образуются мезо- и макропоры, облегчающие взаимодиффузию обмениваемых ионов в системе сорбент – сорбат.

Эксперимент

В работе использованы мономинеральные образцы природных цеолитов – шабазита, сколецита, стильбита, анальцима, мезолита, выделенных из базальтоидов

Маргинтуйского вулканического поля [11]. La-замещенная форма мономинералов получена по методике ионного обмена в статических условиях [12] при контакте с 0.03 моль/дм³ раствором LaNO₃·6H₂O при постоянном перемешивании на встряхивателе. Время контакта твердой и жидкой фаз составляла 24 часа, масса навески 1 г, объем раствора 50 см³, температура 20°С, диаметр зерен 1-2 мм.

ИК-спектры минералов цеолитов и их La-замещенных форм регистрировали на ИК-фурье-спектрометре «BRUKER IFS 25» в интервале частот 400-4000 см⁻¹. Образцы для измерений были спрессованы в таблетки с KBr (1:300) под вакуумом. Метод позволяет определить содержание веществ от 0.1 до 30%.

Обсуждение результатов

Степень разрешенности характеристических полос поглощения (п.п.) в ИК-спектрах минеральных форм цеолитов зависит от сложности их кристаллической структуры. Сорбция ионов лантана вызвала смещение п.п. в области характеристических деформационных колебаний внутри тетраэдров в спектре стильбита с 439 до 437, шабазита с 467 до 462, с 418 до 411, мезолита с 422 до 427 см⁻¹ (таблица 1, 2). Сдвиг п.п. обусловлен, очевидно, возмущением каркаса цеолитов электростатическими взаимодействиями с ионами лантана. В области колебаний сдвоенных колец кристаллической структуры анальцима обнаружен сдвиг полос поглощения с 622 до 624 см⁻¹, связанный, очевидно, с вхождением иона лантана в поры цеолита [13].

Таблица 1. Волновые числа (см⁻¹) максимумов полос поглощения (п.п.), найденных в спектрах шабазита, анальцима, стильбита после сорбции ионов лантана

Шабазит		Анальцим		Стильбит		Отнесение частот
П.п. спектра исходного образца, см ⁻¹	П.п. спектра образца после сорбции, см ⁻¹	П.п. спектра исходного образца, см ⁻¹	П.п. спектра образца после сорбции, см ⁻¹	П.п. спектра исходного образца, см ⁻¹	П.п. спектра образца после сорбции, см ⁻¹	
418.0	410.7**					δ в.о.
467.3	462.4**	445.7	446.4	439.1	437.3**	δT-O
		514.0	509.0			δT-O
521.0	520.3			553.5	552.1	к.с.к. ^x
		622.4	623.7			к.с.к. ^x
632.1	634.1*					
707.0	707.0			707.0	714.0*	ν _s
		733.4	733.9			ν _s
		767.0	766.8	775.0	775.0	ν _s
1021.4	1023.7*	1022.9	1027.4*	1021.8	1024.4*	ν _{as}
1130.0	1130.0	1136.0	1123.0**	1150.0	1150.0	ν _{as}
1652.0	1652.4	1634.2	1635.3	1651.0	1649.6	δ (H ₂ O)
					2305.0-	
2855.0		2855.0	2855.0	2861.0	новая	ν (OH)
2916.0	2848.0**	2923.5	2930.0*	2936.0	2855.0**	ν (OH)
3270.0	2923.0*	3284.0	3264.0**	3270.0	2930.0**	ν (H ₂ O)
	3298.0*	3420.0	3420.0		3270.0	
3436.9				3441.0		в.с.ОН
3577.0	3447.0*	3564.0	3557.0**	3563.1	3441.0	O(3)H
	3564.0**	3625.0	3617.2**	3604.0	3563.1	O(1)H

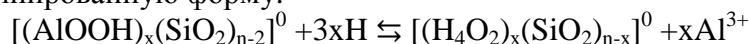
Примечание: * - увеличение полосы, ** - уменьшение полосы, к.с.к.^x – колебания сдвоенных колец

Таблица 2. Волновые числа (см) максимумов полос поглощения (п.п.), найденных в спектрах мезолита, сколецита после сорбции ионов лантана

Мезолит		Сколецит		Отнесение частот
П.п. спектра исходного образца, см ⁻¹	П. п. спектра образца после сорбции, см ⁻¹	П.п. спектра исходного образца, см ⁻¹	П. п. спектра образца после сорбции, см ⁻¹	
422.1	426.6*	426.3 494.9	427.2 495.5	δ в.о. δ T-O
502.0	505.0*			
537.0	537.0	627.3	628.8	к.с.к. ^x
629.6	628.2	687.0	692.1*	ν _s
691.0	687.0**	714.0	720.3	ν _s
714.0	714.0	932.0	931.3	ν _s
939.0	932.0**		952.7-новая	
		987.0	988.0	ν _{as}
983.1	984.2	1014.0	1020.9*	ν _{as}
1096.0	1096.0	1096.0	1101.6*	ν _{as}
1423.0	1419.5**		1590.8**	
		1593.0	1648.7	δ (H ₂ O)
1650.0	1650.0	1649.1	1664.7	δ (H ₂ O)
1662.4	1661.0	1664.4	2295.0-новая	
		2861.0	2855.0**	ν (OH)
2861.0	2855.0**	2930.0	2930.0	ν (OH)
2923.0	2930.0*	3059.0	3073.0*	ν (OH)
		3231.6	3231.5	ν (H ₂ O)
3223.0	3243.0*	3332.0	3327.2**	ν (H ₂ O)
3277.0	3284.0*	3407.7	3408.9	ν (H ₂ O)
3399.7	3398.4	3509.0	3506.7**	ν _s + ω
3535.9	3537.5*	3591.0	3585.1**-из 2 стала одна	O(3)H

Примечание: * - увеличение полосы, ** - уменьшение полосы, к.с.к.^x – колебания сдвоенных колец

Достаточно заметное смещение частот с 707 до 714 см⁻¹ произошло в области внутритетраэдрических симметричных валентных колебаний в спектре стильбита (табл. 1). Как известно, полоса поглощения в области 650-820 см⁻¹ зависит от силикатного модуля в каркасе цеолита: частичное удаление алюминия приводит к смещению полос поглощения [2, 6]. Поэтому отмеченный факт служит, вероятно, свидетельством частичного деалюминирования стильбита. Смещение полос поглощения в данной области произошло также в спектрах мезолита с 691 до 687 см⁻¹; сколецита с 687 до 692, с 714 до 720 см⁻¹ (табл. 2). Процесс деалюминирования достаточно сложен в связи с разрывом связей Si – O – Al и замещением каркасного алюминия на гидроксильные группы [12]. В результате реакции гидроксильная форма цеолита переходит в деалюминированную форму.



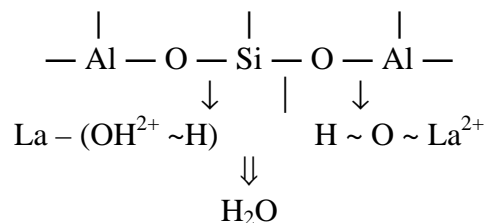
В спектре сколецита наблюдается появление новой полосы поглощения при 953 см⁻¹. Поскольку в этой области проявляются колебания связи Al – OH, то можно сделать вывод о том, что ионы лантана сорбируются на этих центрах с образованием

новых связей La – O [3, 14]. В спектрах мезолита наблюдается смещение п. п. 939 см^{-1} до 932 см^{-1} .

Сорбция ионов лантана сопровождается снижением избыточного отрицательного заряда каркаса (ИОЗК), т.е. ионности каркасных связей Т-О, о чем можно судить по общему высокочастотному смещению полос поглощения, в особенности, в области антисимметричных валентных колебаний TO_4 [15]. Предполагается, что смещение полос, наблюдаемое в спектрах сколецита с 1014 до 1021, стильбита с 1022 до 1024, анальцима с 1023 до 1027, шабазита с 1021 до 1024 (см^{-1}) (табл. 1), происходит в результате образования донорно-акцепторной связи между свободными d-орбиталями лантана и не поделённой электронной парой атомов кислорода, расположенных на поверхности цеолита [14]. В области антисимметричных валентных колебаний по внешним связям (1050 – 1150 см^{-1}) произошли сдвиги частот в спектрах сколецита с 1096 до 1102 см^{-1} и анальцима с 1136 до 1123 см^{-1} .

Спектры анальцима, стильбита и шабазита характеризуются одной сильной п.п. деформационных колебаний молекул воды, соответственно 1634, 1651, 1652 см^{-1} . В спектрах узкопористых волокнистых цеолитов, к которым относятся исследуемые минералы - сколецит, мезолит, наблюдается более тонкая структура вследствие сильного взаимодействия катиона с молекулами воды [2]. Так, в спектре сколецита, кроме узких п.п. деформационных колебаний воды при 1649 и 1664 см^{-1} , имеется п.п. 1593 см^{-1} , которая смещается в низкочастотную область до 1591 см^{-1} под влиянием ионов лантана.

Полоса поглощения при 3540 см^{-1} , отвечающая колебаниям структурных ОН-групп в малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках, исчезает в спектре La-формы стильбита, что позволяет сделать заключение об образовании связи La - O в указанных местах локализации. В спектре La-формы анальцима п.п. при 3564 см^{-1} становится интенсивнее и смещается до 3557 см^{-1} ; La- формы шабазита с 3577 до 3564 см^{-1} в результате возможного ослабления гидроксильных связей. Возможно, ионы лантана сорбируются в виде аквакомплекса.



Спектр сколецита содержит семь п.п. в области валентных колебаний воды 3591, 3535, 3509, 3408, 3332, 3232 и 3059 см^{-1} , из которых наиболее сильные 3535, 3408, 3332, 3232 см^{-1} вызваны основными колебаниями асимметричной молекулы. Слабые п.п. являются комбинационными частотами типа $\nu_s + w$, где ν_s – частота валентного колебания ОН- связи воды, w – частота колебания решетки каркаса. В спектре La-формы сколецита наблюдается сдвиг п.п. до 3585, 3507, 3409, 3327, 3231, 3073 см^{-1} и увеличение их интенсивности, свидетельствующей об изменении распределения заряда внутри молекулы воды, происшедшего в результате образования более полярной связи La - ОН. Полоса поглощения при 3650 см^{-1} структурных гидроксильных групп и п.п. изолированных ОН-групп при 3690 см^{-1} отсутствуют в спектрах исходных образцов.

Заключение

Анализ ИК-спектров выявил, что сорбция ионов лантана на минеральных формах цеолитов - сколеците, анальциме, мезолите, стильбите вызывает снижение

избыточного отрицательного заряда каркаса цеолитов в результате компенсации положительными ионами редкоземельного металла. Сорбция ионов лантана происходит на поверхностных центрах цеолита, подвергшихся частичному dealюминированию, с образованием новых связей La – O с кислородом каркаса. Кроме того, ион лантана образует связь с кислородом гидроксильных групп, локализующихся либо в малых полостях, гексагональных призмах или содалитовых ячейках цеолита.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО проект № 0340-2016-0006 и гранта РФФИ 16-05-01041_а.

Список литературы

1. Цицишвили Г.В. Природные сорбенты. М. Наука. 1967. С. 45-56.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. Мир. 1976. 781 с.
3. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М. Недра. 1976. 199 с.
4. Горохов В.К. Цеолиты Сахалина. Владивосток. Дальневост. кн. изд-во. 1982. 108 с.
5. Трохимец А.И. // *Журнал физической химии*. 1997. Т. 71. № 11. С. 2013.
6. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Под ред. Дж. Рабо. Т.1. М. Мир. 1980. 506 с.
7. Ульянова Н.Ю. Дисс. канд. хим. наук. Санкт-Петербург. 2016. 139 с.
8. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 8. С. 1361-1366
9. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С. 439-444
10. Зонхоева Э.Л., Дампилова Б.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 5 С. 916-922.
11. Цеолитоносность базальтов Забайкалья / Под ред. Андреева Г.В. Новосибирск. Наука. сиб. Отд-ние. 1989. 96 с.
12. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М. Наука. 1988. 128 с.
13. Ракитская Т.Л. // *Вісник ОНУ. Хімія*. 2015. Т. 20. Вип. 2(54). С. 6-15. Режим доступа: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)
14. Макаров А.В. Дисс. Канд. Техн. наук. Томск, 2013. 17 с.
15. Кошелева Л.С. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 1994. № 3. С. 387-391

References

1. Cicishvili G.V. Prirodnye sorbenty. M., Nauka, 1967, pp. 45-56.
2. Brek D. Ceolitovye molekulyarnye sita. M., Mir, 1976, 781 p.
3. Boldyrev A.I. Infkrasnye spektry mineralov. M., Nedra, 1976, 199 p.
4. Gorohov V.K. Ceolity Sahalina. Vladivostok, Dal'nevost. kn. izd-vo, 1982, 108 p.
5. Trohimec A.I., *ZHurnal fizicheskoy himii*, 1997, Vol. 71, No 11, pp. 2013.
6. Himiya ceolitov i kataliz na ceolitalh / Pod red. Dzh. Rabo. T.1. M., Mir, 1980, 506 p.
7. Ul'yanova N.Yu. Diss. kand. him. nauk. Sankt-Peterburg, 2016, 139 p.
8. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L., *ZHurnal fizicheskoy himii*, 2013, Vol. 87, No 8, pp. 1361-1366.
9. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L., *Sorbcionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 3, pp. 439-444.
10. Zonhoeva E.H.L., Dampilova B.V., *Sorbcionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017, Vol. 17, No 5, pp. 916 -922.
11. Ceolitonost' bazal'tov Zabajkal'ya / Pod red. Andreeva G.V. Novosibirsk, Nauka, sib. Otd-nie, 1989, 96 p.
12. Chelishchev N.F., Volodin V.F., Kryukov V.L. Ionoobmennye svojstva prirodnyh vysokokremnistyh ceolitov. M., Nauka, 1988, 128 p.
13. Rakitskaya T.L., *Visnik ONU. Khimiya*, 2015, Vol. 20, No 2 (54). pp. 6-15. Rezhim dostupa: [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2\(54\).50624](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.2(54).50624)

14. Makarov A.V. Diss. Kand. Tekhn. nauk. Tomsk, 2013. 17 p.

Дампилова Баярма Викторовна – к.х.н., н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФБГУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

Зонхоева Эльвира Лопсондоржиевна - к.х.н., в.н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФБГУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

15. Kosheleva L.S., *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*, 1994, No 3, pp. 387-391.

Dampilova Bayarma V. – Ph.D (Chem), researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, bdampilova@geo.stbur.ru

Zonkhoeva Elvira L. – Ph.D (Chem), leading researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, zonkhoevae@geo.stbur.ru