

УДК 549.67:544.344:532.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КР ВОЛОКНИСТЫХ ЦЕОЛИТОВ ГРУППЫ НАТРОЛИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ВОДНОЙ СРЕДЫ

© 2012 г. С. В. Горяйнов^{1,2}, А. С. Крылов³, А. Ю. Лихачева¹, А. Н. Втюрин³

E-mail: svg@igm.nsc.ru, goryainov@ngs.ru

Методом КР наблюдали появление промежуточных фаз, предваряющих сверхгидратацию как в сколеците $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, так и томсоните $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при их сжатии в водной среде. Первую такую фазу в сколеците следует отнести к обнаруженному ранее рентгенодифракционным методом прекурсу сверхгидратации при ~ 1 ГПа. Для этой промежуточной фазы характерно уширение КР-полос O–H-колебаний, что вызвано разупорядочением H_2O , которое возникает при внедрении дополнительных молекул воды в каналы цеолита. Кроме того, по данным КР, предполагается наличие второй сверхгидратированной и второй промежуточной фаз в сколеците.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно проводят исследование сверхгидратации цеолитов при высоких давлениях, когда избыточная вода внедряется в каналы алюмосиликатного каркаса [1–5]. В сверхгидратированном состоянии цеолиты демонстрируют ряд аномальных свойств, в том числе рост диффузии и ионной проводимости в каналах и порах под давлением водной среды [5, 6]. Структурные исследования сверхгидратации волокнистых цеолитов сколецита $\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{24}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ и томсонита $\text{Na}_4\text{Ca}_8[(\text{AlO}_2)_{20}(\text{SiO}_2)_{20}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [1, 2] показывают образование новых водных позиций в каналах, приводящее к скачку объема за счет расширения каналов, а в случае сколецита зафиксирована малозаселенная дефектная водная позиция, возникающая перед переходом в сверхгидратированную фазу, как прекурсор сверхгидратации при 1.06 ГПа (рис. 1). КР-исследование сколецита доказало стабильность исходной фазы до 5 ГПа при сжатии в непроникающей среде [4], в то время как сжатие в воде приводит к возникновению сверхгидратированной фазы при 1 ГПа (предварительные данные [3]). КР-исследование томсонита при высоких давлениях не проводилось.

Цель работы – изучение по O–H-спектрам КР эволюции водородных связей в цеолитах при их сверхгидратации, включая ее прекурсор. Используя метод КР с аппаратом высокого давления с алмазными наковальнями (ДАС), мы исследовали волокнистые цеолиты NAT-группы натролита (сколецит и томсонит) при высоких давлениях водной среды до 4 ГПа.

МЕТОДИКА

Спектры КР возбуждали излучением (514.5 нм) аргонового лазера и записывали на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в диапазонах 16–1200 и

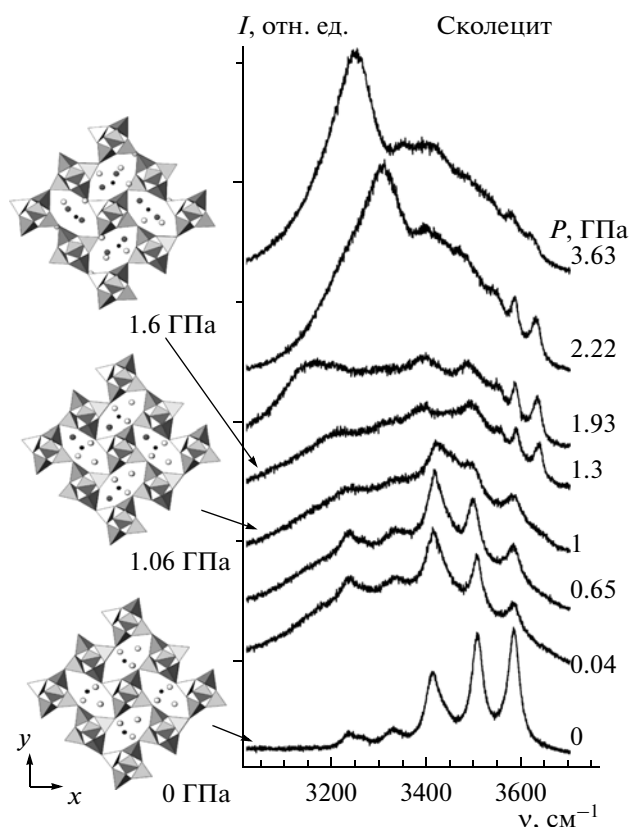


Рис. 1. Спектры КР сколецита при различных давлениях. Кристаллическая структура сколецита: исходная фаза при ~ 0 ГПа, прекурсор сверхгидратации при 1.06 ГПа и сверхгидратированная фаза при 1.6 ГПа [1]. Стрелками указано соответствие структур спектрам КР при наиболее близких давлениях.

¹ Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск.

² Новосибирский государственный университет.

³ Учреждение Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск.

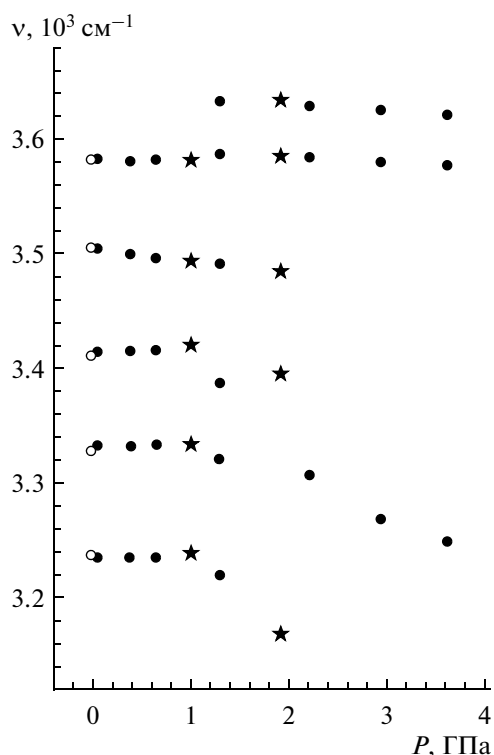


Рис. 2. Зависимость частот полос КР сколецита от давления: при 1 атм (белые кружки), в основных фазах (черные кружки) и двух промежуточных фазах (звездочки).

3000–3700 см^{-1} . Оба кристалла размером $\sim 60 \times 40 \times 40 \text{ мкм}^3$ (сколецит и томсонит состава, приведенного в [1, 2]) помещали в одну зарядку в аппарат ДАС в водную среду. Давление (одинаковое для двух кристаллов) определяли по смещению линии люминесценции рубина R_1 с точностью $\pm 0.03 \text{ ГПа}$. Записывали также спектры КР водной среды при высоких давлениях. Проводили контроль вклада сигнала среды при снятии спектра цеолита. Сигнал среды оставался малым за счет достаточно большой толщины кристалла и малой глубины сбора света объективом OLYMPUSLMPlanFL 50 \times с $\text{WD} = 11 \text{ мм}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обнаружили различие в КР-спектрах сколецита при переходе от воздушной к водной среде (спектры при 0 и 0.04 ГПа на рис. 1) с небольшими сдвигами частот полос $\nu(P)$ (рис. 2). Слабое уширение полос и наличие широкой подставки мы связываем с вхождением малого количества дополнительной воды в каналы сколецита в виде дефектов структуры уже при 1 атм. жидкой водной среды. Согласно данным ЯМР [5] и КР [7], вода может проникать в каналы цеолитов NAT в

начале сжатия при $P \sim (0-1) \text{ ГПа}$, резко усиливая диффузию молекул H_2O в каналах.

Изменение спектров О–Н-колебаний сколецита свидетельствует об изменении позиций H_2O при давлениях 1–1.3 ГПа. О–Н-спектр при 1 ГПа имеет вид размытого спектра исходной фазы. Мы идентифицируем это промежуточное состояние как прекурсор сверхгидратации, структура которого определена по рентгенодифракционным данным [1] при 1.06 ГПа и отличается заполнением 0.1 дефектной H_2O -позиции O70 (рис. 1). По данным КР, можно утверждать, что основная часть позиций атомов О воды сохраняется, а позиции протонов размываются при 1 ГПа, т.е. внедрение дополнительных молекул H_2O в каналы вызывает ориентационный беспорядок в имеющихся позициях H_2O .

Вид спектра О–Н-колебаний сколецита сохраняется в диапазоне $1 < P < 1.9 \text{ ГПа}$. Затем при 1.93 ГПа спектр резко меняется: появляется сильная широкая полоса при 3166 см^{-1} , а вторая по интенсивности полоса испытывает скачок частоты до 3394 см^{-1} . Три другие высокочастотные полосы слабо чувствуют этот переход во вторую промежуточную фазу при 1.93 ГПа (рис. 1). Мы предполагаем, что внедрение дополнительных молекул H_2O в дефектные позиции, соответствующие полосе 3166 см^{-1} , почти не возмущает имевшиеся позиции H_2O со слабыми водородными связями, дающие высокочастотные полосы.

Затем с увеличением давления до $P = 2.22 \text{ ГПа}$ и предполагаемым дальнейшим ростом содержания H_2O в каналах происходит значительная перестройка их позиций, и возникает О–Н-спектр с очень сильной льдоподобной полосой при $\sim 3307 \text{ см}^{-1}$ и с группой сильных полос в области $3394-3462 \text{ см}^{-1}$. Причем эти изменения позиций почти не затрагивают другие позиции H_2O : две узкие высокочастотные полосы почти не изменяются, а только начинают уширяться и ослабляться с дальнейшим ростом P . Отметим, что частота льдоподобной полосы сколецита при $\sim 3307 \text{ см}^{-1}$ (а томсонита $\sim 3302 \text{ см}^{-1}$) значительно сдвинута от основной полосы льда VII, более уширена по сравнению со льдом и имеет слабое низкочастотное плечо при $\sim 3225 \text{ см}^{-1}$.

В спектре колебаний каркаса сколецита при указанных переходах также наблюдались скачки частот полос и изменение наклона зависимостей $d\nu/dP$.

Первую промежуточную фазу сколецита наблюдали ранее методом рентгеновской дифракции [1] (рис. 1), однако вторую промежуточную и вторую сверхгидратированную фазы зарегистрировать не удалось. Это связано с ослаблением дифракционных рефлексов при аморфизации, которая ускоренно проходила в порошковом образ-

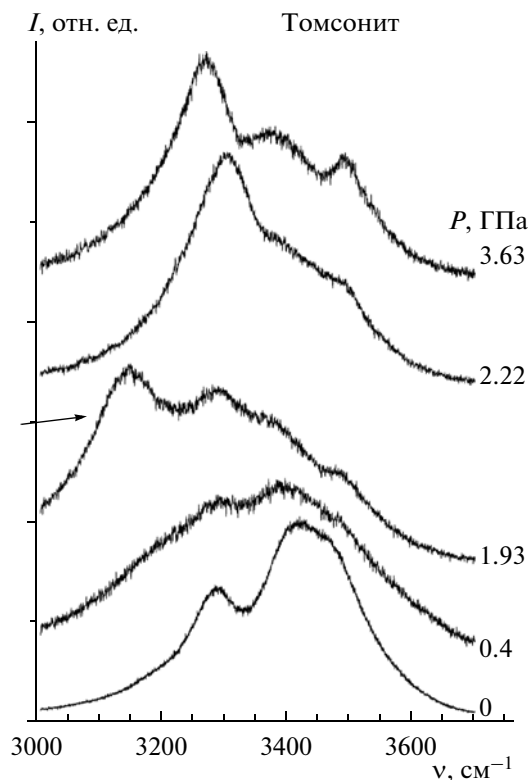


Рис. 3. Спектры КР томсонита при различных давлениях. Стрелкой указан спектр КР промежуточной фазы при давлении 1.93 ГПа.

це, что не позволило определить координаты атомов при высоких давлениях $P > 2$ ГПа. На зависимости объема ячейки сколецита от давления виден скачок при $P \sim 2$ ГПа [1], что может доказывать переход во вторую сверхгидратированную фазу.

В наших экспериментах сколецит сохранял кристалличность, что подтверждается по КР-спектрам О–Н (рис. 1) и каркасных полос, которые не уширились и не ослабевали до давления ~ 4 ГПа. Вторая сверхгидратированная фаза проявляется в КР-спектрах прежде всего по возникновению сильной О–Н-полосы при 3307 см^{-1} и средней интенсивности решеточной полосы 190 см^{-1} , а также по изломам в барических зависимостях частот ряда полос О–Н и каркаса.

КР-спектры томсонита изменяются при переходе от воздушной к водной среде в DAC, хотя оба спектра при 0 и 0.4 ГПа остаются похожими (рис. 3, 4). Эти изменения, приводящие к замыканию спектра, мы связываем с входением малого количества дополнительной воды в каналы.

Согласно структурным данным [2], уже при давлении воды $P \sim 0$ ГПа каркас томсонита немного расширяется, что доказывает внедрение воды в каналы. Эта фаза цеолита, погруженного в воду, с очень малым количеством избыточной во-

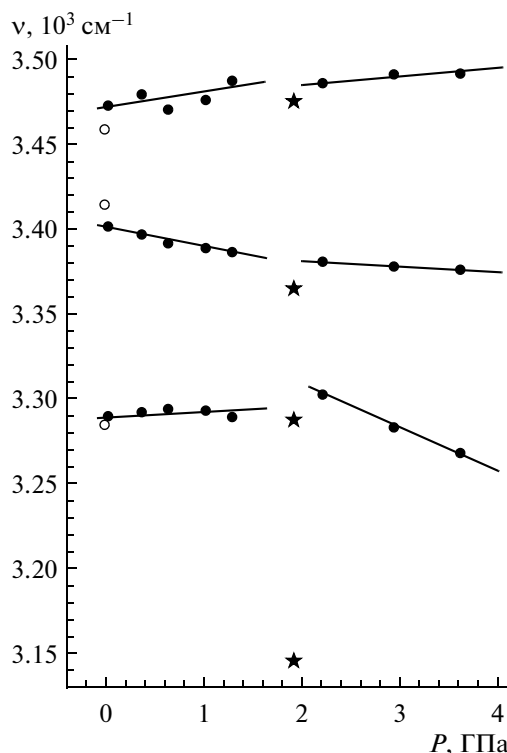


Рис. 4. Зависимость частот полос КР томсонита от давления: при 1 атм (белые кружки), в основных фазах (черные кружки) и промежуточной фазе (звездочки). Проведены линейные интерполяции зависимости для исходной (без точки $P \sim 0$ ГПа) и сверхгидратированной фаз.

ды имеет такую же симметрию, что фаза на воздухе при 1 атм и в дальнейшем будет называться исходной фазой. КР-спектры исходной фазы томсонита слабо меняются при сжатии в водной среде в диапазоне давлений ~ 0 –1.3 ГПа.

Затем при $P = 1.93$ ГПа КР-спектр томсонита резко изменяется с появлением двух сильных О–Н-полос при ~ 3144 и 3287 см^{-1} , что мы связываем с возникновением промежуточной сверхгидратированной фазы (т.е. прекурсора сверхгидратации), предвещающей фазовый переход в сильно насыщенную водой сверхгидратированную фазу при $P = 2.22$ ГПа.

По данным [2], с увеличением давления до ~ 2 ГПа наблюдаются скачкообразный рост количества воды в каналах и изменение параметров ячейки томсонита. В спектре КР томсонита при 2.22 ГПа появляется очень сильная льдоподобная полоса при $\sim 3302 \text{ см}^{-1}$, а также имеется сильное высокочастотное плечо этой полосы. Таким образом, КР-спектры значительно изменяются при переходе в сверхгидратированное состояние при $P \sim 2$ ГПа. В спектре колебаний каркаса томсонита также наблюдались скачки частот полос и изменение наклона зависимостей dv/dP при переходе в сверхгидратированное состояние. Отметим, что с ро-

стом давления до 3.63 ГПа в томсоните сильно усиливается полоса воды $\sim 3490 \text{ см}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Методом КР мы наблюдали появление промежуточных фаз, предваряющих сверхгидратацию как в сколеците, так и в томсоните. Для первой промежуточной сверхгидратированной фазы сколецита характерно уширение О–Н-полос (при 1 ГПа, рис. 1), эту фазу следует отнести к прекурсу сверхгидратации при 1.06 ГПа согласно рентгеноструктурным данным [1]. В томсоните подобная фаза пока не обнаружена рентгенодифракционным методом [2].

Дополнительно, в сколеците методом КР наблюдали появление второй промежуточной (при 1.93 ГПа) и второй сверхгидратированной (при ~ 2.2 ГПа) фаз. Для этой промежуточной сверхгидратированной фазы, наблюдаемой при 1.93 ГПа как в сколеците, так и в томсоните, характерно появление сильной полосы (3166 и 3144 см^{-1} соответственно) молекул H_2O с короткой водородной свя-

зью, которая возникает вследствие уплотнения начинки каналов.

Авторы благодарят за поддержку данной работы СО РАН (Интеграционный проект 109) и РФФИ (гранты № 11-05-01121-а, 11-02-92716-ИНД-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Likhacheva A.Yu. et al.* // Zeitschr. Kristallogr., Suppl. 2007. V. 26. P. 405.
2. *Likhacheva A.Yu. et al.* // Amer. Miner. 2007. V. 92. P. 1610.
3. *Бажан И.С. и др.* // Докл. РАН. 1999. Т. 364. С. 97.
4. *Gillet P., Malezieux J.-M., Itie J.-P.* // Amer. Miner. 1996. V. 81. P. 651.
5. *Moroz N.K., Kholopov E.V. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2001. V. 42. P. 113.
6. *Горяйнов С.В., Секко Р.А., Хуанг И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 7. С. 953; *Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2006. V. 70. № 7. P. 1079.
7. *Goryainov S.V., Belitsky I.A.* // Phys. Chem. Minerals. 1995. V. 22. № 7. P. 443.