



www.volsu.ru

ГЕОГРАФИЯ И ГЕОИНФОРМАТИКА

DOI: <https://doi.org/10.15688/jvolsu11.2017.4.7>

UDC 541.183.12+549.67+546.28

LBC 26.31

PHYSICO-CHEMICAL AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NATURAL MINERAL OF NAKHCHIVAN

Gyunel A. Mamedova

Nakhchivan Branch of the National Academy of Sciences Institute of Natural Resources of Azerbaijan,
Nakhchivan, Azerbaijan Republic

Abstract. The article is devoted to the study of physico-chemical properties and calculation of structural characteristics of the natural mineral of Nakhchivan. A sample of the zeolite was taken from the zeolite-containing horizon in the north-west of the Kyukyuchai river, where its content ranges from 75"80%. The samples were zeolite tuffs of Nakhchivan the 78,5% of which are the main mineral - mordenite, 19,5% quartz and 2,00% anorthite. The natural zeolite of Nakhchivan-mordenite was studied by X-ray diffraction, IR-spectral, elemental, and derivatographic methods of analysis. According to the X-ray diffraction analysis, it is established that the natural mineral is in phase relation characterized by quartz, anorthite (in small amounts) and the main mineral of mordenite, which crystallizes in orthorhombic syngony. The established of chemical formula of mordenite in composition of natural sample by elemental analysis. The calculated main structural characteristics of mordenite in natural sample of Nakhchivan on the basis of the chemical composition – a framework density, the “normalized” framework volume, the “normalized” volume of the compound, the volume of pore. As a result of calculations of the main structural characteristics of the natural sample of Nakhchivan on the basis of chemical composition, it is established that the natural sample of Nakhchivan can be used as an adsorbent, catalyst. The use of local natural raw materials reduces dependence on foreign raw materials, which leads to the rational use of natural resources.

Key words: zeolite, the Nakhchivan mineral, structural characteristics, mordenite, framework density, X-ray analysis, the volume of pore, normalized framework volume.

УДК 541.183.12+549.67+546.28

ББК 26.31

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА

Гюнель Аслан кызы Мамедова

Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана,
г. Нахчыван, Азербайджанская Республика

Аннотация. Статья посвящена изучению физико-химических свойств и вычислению структурных характеристик природного минерала Нахчывана. Природный минерал Нахчывана исследован рентгенографическим, ИК-спектральным, элементным и дериваторграфическим методами анализа. Согласно рентгенографическому анализу установлено, что природный образец в фазовом отношении характеризуется кварцем, анортитом (в малых количествах) и основным минералом – мordenитом, который кристаллизуется в орто-

ромбической сингонии. Установлена эмпирическая формула морденита в составе природного минерала на основе элементного анализа. Рассчитаны основные структурные характеристики морденита в природном образце Нахчывана на основе химического состава плотность каркаса, «нормализованный» объем каркаса, «нормализованный» объем соединения, объем пор. Установление основных характеристик морденита в природном образце позволяет определить специфические свойства данного минерала и уточнить область его применения.

Ключевые слова: цеолит, минерал Нахчывана, структурные характеристики, морденит, плотность каркаса, рентгенофазовый анализ, объем пор, нормализованный объем каркаса.

Введение

Наряду с химическим и минеральным составами природных цеолитов, текстурные и структурные характеристики являются основополагающими при изучении и разработке сорбентов, участвующих в различных адсорбционных процессах [4, с. 360–363; 12, с. 745–750; 19, с. 5742–5743]. Адсорбенты-цеолиты должны обладать развитой удельной поверхностью, иметь большой адсорбционный объем пор и раскрытую пористость [10, с. 211]. При рассмотрении химических и каталитических свойств цеолитов часто достаточно феноменологического описания [2, с. 147–152], однако по-настоящему понять эти явления можно, только детально изучив кристаллическую структуру цеолитов [3, с. 95; 5, с. 83–91; 6, с. 674–680; 7, с. 10877–10886; 11, с. 942–951; 14, с. 381–394; 18, с. 1–12]. Сообщаемость между полостями и каналами, размер, форма, расположение полостей и свободный объем пор [8, с. 200; 9, с. 405; 13, с. 25–35], описывает тип каркаса [15, с. 12407–12412; 16, с. 870; 17, с. 153], что играет важную роль в определении специфических свойств конкретного цеолита.

Цель работы заключается в изучении физико-химических свойств природного образца Нахчывана и вычислении основных структурных характеристик, что позволяет определить его специфические свойства и уточнить область применения.

Экспериментальная часть

Нами впервые были исследованы физико-химические свойства и рассчитаны структурные характеристики природного образца цеолита Нахчывана.

Идентификация образца проводилась методами рентгенофазового, ИК-спектроско-

пического, элементного и дериватографического анализов. Фазовый состав исследовался с помощью рентгеновского анализатора 2DPHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2 θ , 20–80 град). ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Nicolet IS-10» в диапазоне частот 400–5000 см^{-1} . Образцы исследуемых цеолитов готовили таблетированием с KBr в воздушной среде в соотношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовался в таблетку толщиной 1 мм. Элементный состав представлен на анализаторе Launch of Triton XL ditution refrigerator – Oxford instrument. Навеску исследуемого образца гомогенизировали сплавлением, затем их готовили в виде прессованных дисков диаметром 40 мм на подложке из борной кислоты. В качестве эталонных образцов использовали смесь химических реактивов Al_2O_3 и SiO_2 , в качестве источника возбуждения использовали рентгеновскую трубку, высокое напряжение до 8 кВ, гелиевую продувку, вращатель образцов, систему селективных фильтров Focus S, которая улучшает эффективное разрешение и обеспечивает более низкие пределы обнаружения. Термогравиметрический анализ образцов проводился на «Q-Дериватографе 1500-Д» венгерской фирмы MOM в динамическом режиме в области температур 20–1000 °С. Режим съемки: скорость нагрева 10°/мин; скорость движения бумаги 2,5 мм/мин; чувствительность ДТА, ТГ равна 500 мВ; керамические тигли; эталон – Al_2O_3 .

Результаты и обсуждения

В состав исследуемого природного образца входит морденит, кварц и в малых количествах анортит. Природный образец был взят из цеолитосодержащего горизонта на северо-запа-

де реки Кюкючай, где его содержание колеблется в пределах 75–80 %. В качестве образцов служили цеолитовые туфы Нахчывана, 78,5 % которого составляет основной минерал – морденит, 19,5 % кварц и 2,00 % анортит.

Установлена эмпирическая формула морденита в исходном образце в виде:



На рисунке 1 представлена дифрактограмма природного образца Нахчывана. По данным рентгенографического анализа, морденит кристаллизуется в орторомбической сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=18,09$; $b=20,51$ и $c=7,52$ Å.

На рисунке 2 представлены кривые дифференциального термического анализа (ДТА) природного образца, а на рисунке 3 его ИК-спектр.

Термогравиметрический метод анализа природного цеолита устанавливает область дегидратации, количество воды и термостабильность.

Как видно из рисунка 2 кривая ДТА природного цеолита характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Дегидратация морденита происходит в двух стадиях и в широком температурном интервале 120–650 °С. При этих стадиях потеря в массе составляет 11,14 %. Первый эндотермический эффект с максимумом 185 °С соответствует уходу молекул воды, которые находятся в пустотах структуры, а второй эндотермический эффект с максимумом 615 °С относится к дегидратации кристаллизационной воды, находящейся в структуре морденита.

Полная дегидратация природного цеолита морденита заканчивается при 615 °С. Как видно из рентгенографического анализа струк-

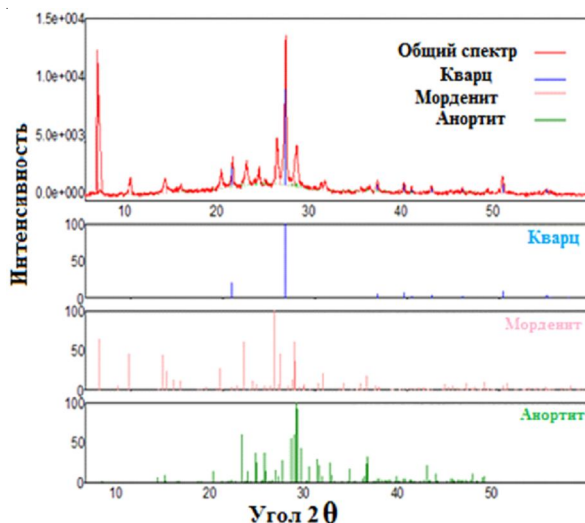


Рис. 1. Дифрактограмма природного минерала Нахчывана

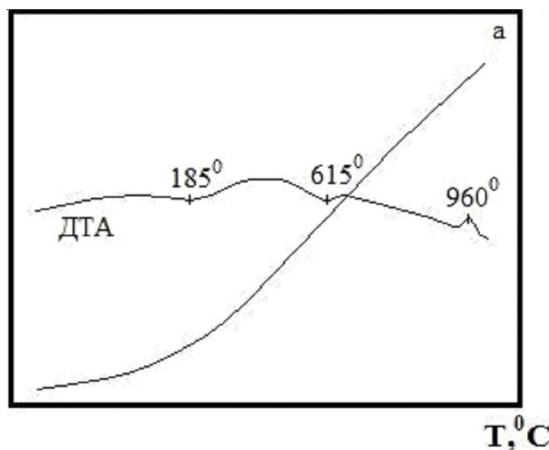


Рис. 2. Кривая ДТА природного минерала

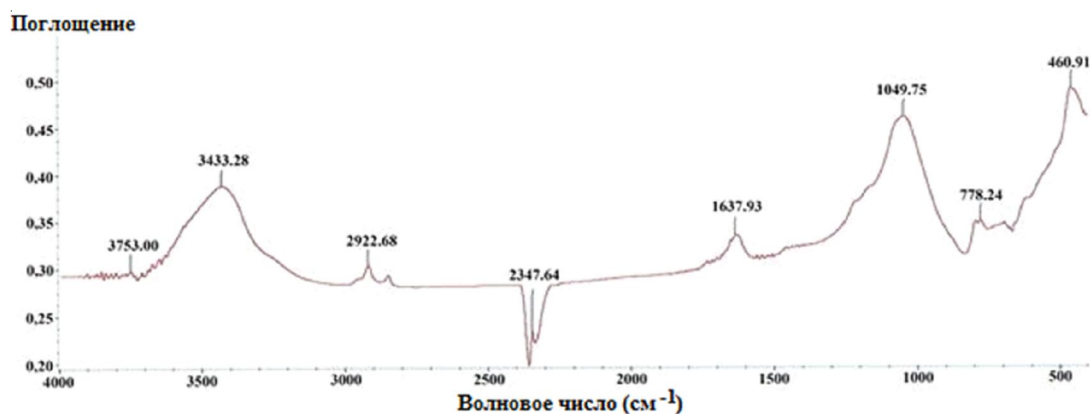


Рис. 3. ИК-спектр природного минерала

тура природного цеолита стабильна до 960 °С, то есть природный цеолит Нахчывана стабилен при высоких температурах. При поднятии температуры выше 960 °С, как показал рентгенографический анализ, структура природного цеолита разрушается. В результате термической обработки в продукте реакции присутствуют кварц и в небольшом количестве анортит.

Полосы поглощения в диапазоне частот 250–1400 см⁻¹ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов. Наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдается при 1049.75 см⁻¹ и отвечает колебанию связи Si–O–Si. Полоса поглощения 778.24 см⁻¹ связана с валентными колебаниями связи Al–O, а 460.91 см⁻¹ – с деформационными колебаниями Al–O₄. С наличием цеолитной воды связаны полосы поглощения в диапазоне 3100–3700 см⁻¹, 1637.93 см⁻¹ – полоса деформационных колебаний молекул воды. Полосы поглощения в интервале 2100–3000 см⁻¹ объясняются присутствием карбонатов кальция и натрия. Отсутствие полосы поглощения 960 см⁻¹ свидетельствует о высокой кристалличности и отсутствии в составе всех цеолитов примеси аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения 3720–3740 см⁻¹, соответствующей аморфной SiO₂, также указывает на высокую кристалличность образца.

По результатам химического состава, определенного рентгенографическим и элементным методами анализа, рассчитаны параметры пористой структуры природного цеолита Нахчывана. Методика расчета параметров структуры цеолитов основана на отношении числа молекул воды m к числу крем-

неалюмоокислородных тетраэдров n по формуле: $(m/(n+2))$ и соотношения объемов, занимаемых водой ($V_{H_2O} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$) и тетраэдрами ($V_t = 24 \text{ см}^3/\text{моль}$, $M_t = 60$). На основе химического состава цеолита были рассчитаны объем пор, свободный объем пор (без воды и катионов), плотность каркаса цеолита (без воды и катионов), плотность гидратированного цеолита, плотность дегидратированного цеолита, число тетраэдров в 1 см³ цеолита, концентрация обменных катионов, концентрация ионов кислорода, энергия активации самодиффузии воды.

На основе химического состава морденита в образце по нижеследующей формуле был рассчитан объем пор [3], который составил 0,169 моль/см³:

$$V_m = \frac{m \cdot V_{H_2O}}{2M_{Me} + M_t(n+2)}$$

Для характеристики свойств цеолита пользуются величиной «плотность каркаса» – FD, выражаемая числом T-атомов (T-атомы это атомы кремния и алюминия). Плотность каркаса – это число T-атомов (Si, Al) приходящих на 1000 Å³. Но величина «плотность каркаса» не связана напрямую с «плотностью» структуры цеолита в целом. Авторы [1, с. 123–130] предлагают выражать степень пористости каркаса не через его «плотность каркаса», а через удельный объем, приходящийся на один атом кремния, алюминия и кислорода. Новый параметр $V_{\text{н}} (\text{Å}^3)$ – «нормализованный объем каркаса» – получается делением объема элементарной ячейки на число кремния, алюминия и кислорода в ней. И от $V_{\text{н}}$ ос-

тается один шаг до параметра $V_N (\text{Å}^3)$ – «нормализованный» объем соединения. Он вычисляется как эффективный объем «среднего атома», то есть делением объема элементарной ячейки на число N всех атомов в ней:

$$V_N = \frac{V_{\text{э.я.}}}{N}$$

Таким образом, V_N соединения соответствует его формуле, в которой сумма стехиометрических индексов приведена к единице.

Плотность каркаса (1), нормализованный объем каркаса (2) и нормализованный объем соединения (3) определяются по нижеследующим формулам:

$$FD = \frac{1000 \cdot n_{(\text{Si}, \text{Al})}}{V_{\text{э.я.}}} \quad (1)$$

$$V_{\text{fr}} = \frac{V_{\text{э.я.}}}{n + 2n} \quad (2)$$

$$V_N = \frac{V_{\text{э.я.}}}{[m + 3x][n + 2n]} \quad (3)$$

Плотность каркаса (FD) – число атомов кремния и алюминия на 1000 Å^3 . Объем каркаса (V_{fr}) $[(\text{Si}, \text{Al})_n \text{O}_{2n}]$ – нормированный на один «средний» атом кремния, алюминия и кислорода, то есть $[n+2n]$ атомов. Объем цеолита (V_N) $(\text{M}_m(\text{H}_2\text{O})_x[(\text{Si}, \text{Al})_n \text{O}_{2n}])$ – нормированный на один «средний» атом N , то есть $N=(m+3x)+[n+2n]$.

Согласно расчетам $FD=17,19 \text{ Å}^3$; $V_{\text{fr}}=19,40 \text{ Å}^3$; $V_N=11,05 \text{ Å}^3$. Вычисленные значения этих величин хорошо соответствуют с литературными данными природного морденита [20, с. 235].

Надо иметь в виду, что реальные химические вещества и, тем более, минералы всегда находятся в тесном взаимодействии с окружающей средой, содержат многие дефекты, развитую поверхность, и потому их реальные свойства могут отличаться от идеальных. Это справедливо и для вышеперечисленных величин. Вычисленные по структурным данным вышеперечисленные величины являются идеализированными, и в принципе требуют корректировки за счет широко трактуемой «границной области», как результата взаимодействия вещества и среды. Важно, что среда с ее РТХ-параметрами также может быть

оценена в единой шкале, и существует корреляция между V_N среды и V_N реальных веществ. Однако в обсуждении многих минералогических аспектов полезно использование и идеализированных величин. По параметру V_N разные классы веществ занимают определенные характерные интервалы, отражающие специфику их свойств.

Вывод

Впервые были исследованы физико-химические свойства и рассчитаны структурные характеристики природного образца цеолита Нахчывана. Согласно рентгенографическому анализу установлено, что природный образец в фазовом отношении характеризуется кварцем, анортитом (в малых количествах) и основным минералом – морденитом, который кристаллизуется в орторомбической сингонии. Установлена химическая формула морденита в природном образце на основе элементного анализа. В результате вычислений основных структурных характеристик природного образца Нахчывана на основе химического состава, установлено, что природный образец Нахчывана может быть использован в качестве адсорбента, катализатора. Использование местного природного сырья уменьшает зависимость от зарубежного сырья, что приводит к рациональному использованию природных ресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакакин, В. В. Унифицированные формульные и объемные характеристики в сравнительной кристаллохимии природных цеолитов / В. В. Бакакин, Ю. В. Сереткин // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – С. 123–130.
2. Кулиева, Т.З. Рентгенографическое и спектральное исследование природного цеолита / Т. З. Кулиева, М. И. Чырагов, Ч. Г. Ахундов // Новости Бакинского Университета. – 2014. – № 2. – С. 147–152.
3. Кузьмичева, Г. М. Основные разделы кристаллографии / Г. М. Кузьмичева. – М. : МИТХТ, 2002. – 95 с.
4. Михайлова, О. А. Текстурные и структурные свойства природных и модифицированных дисперсных систем / О. А. Михайлова, Т. З. Лыгина, В. А. Гревцев, Ф. Л. Аухадеев // Структура и

динамика молекулярных систем. – 2007. – № 1. – С. 360–363.

5. Пушаровский, Д. Ю. Структурная минералогия силикатов / Д. Ю. Пушаровский // Саровский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 83–91.

6. Сереткин, Ю. В. Кристаллическая структура Mg-замещенного шабазита / Ю. В. Сереткин, В. В. Бакакин, И. А. Белицкий // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 674–680.

7. Bushuev, Y. G. Atomistic simulations of structural defects and water occluded in SSZ-74 zeolite / Y. G. Bushuev, G. Sastre // J. Phys. Chem. – 2009. – vol. 113. – no. 25. – pp. 10877–10886.

8. Bekkum, H. Van Introduction to zeolite science and practice / H. Van Bekkum, E. M. Flanigen, P. A. Jacobs, J.C. Jansen. – Amsterdam : Elsevier Science, 2001. – 200 p.

9. Baerlocher, C. Atlas of zeolite framework types (6th ed.) / C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson. – New York : Elsevier Inc., 2007. – 405 p.

10. Fischer R. X. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures / R. X. Fischer, W. H. Baur. – Berlin : Springer, 2006. – 211 p.

11. Jhonson, M. Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite: in situ X-ray diffraction and computer modeling / M. Jhonson, D. Oconnor, P. Barnes // J. Phys. Chem. – 2003. – vol. 107. – pp. 942–951.

12. Kim, D. J. Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites / D. J. Kim, V. S. Ahn // Zeolites. – 1991. – vol. 11. – iss. 7. – pp. 745–750.

13. Kayalu, S. S. Estimation of crystallinity in flyash – based zeolite A using XRD and IR spectroscopy (Research Communications) / S. S. Kayalu, J. S. Udhoji, S. U. Meshraeu, R. R. Naidu, S. Debotta // Current Science. – 2005. – vol. 89. – iss. 12. – pp. 25–35.

14. McCusker, L. B. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. Nomenclature of structural and compositional characteristic / L. B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt // Pure and Applied Chemistry. – 2001. – vol. 73. – iss. 2. – pp. 381–394.

15. Ramdas, P. Cheeseman and Michael W. Deem. A database of new zeolite-like materials / P. Ramdas, A. Phillip // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – vol. 13. – pp. 12407–12412.

16. Strunz, H. Strunz mineralogical tables / H. Strunz, E. H. Nickel. – Stuttgart : Verlag, 2001. – 870 p.

17. Smith, J. V. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures / J. V. Smith. – Berlin : Springer, 2000. – 153 p.

18. Shevchenko, V. Structural chemistry of metal microclusters: questions and answers / V. Shevchenko, V. Blatov, G. Ilyushin // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – vol. 35. – pp. 1–12.

19. Takaishi, T. Stability of the Al-O-Si-O-Al linkage in a zeolitic framework / T. Takaishi, M. Kato, K. Itabashi // J. Phys. Chem. – 1994. – vol. 98. – pp. 5742–5743.

20. Treacy, M. M. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites / M. M. Treacy, J. B. Higgins. – New York : Elsevier, 2001. – 235 p.

REFERENCES

1. Bakakin V.V., Seretkin Yu.V. Unifitsirovannye formul'nye i ob'emnye kharakteristiki v sravnitel'noy kristallokhimii prirodnykh tseolitov [Unified formula and volume characteristics in comparative crystal chemistry of natural zeolites]. *Zhurnal strukturnoy khimii [Journal of structural chemistry]*, 2009, vol.50, pp. 123-130.

2. Kulieva T.Z., Chyragov M.I., Akhundov Ch.G. Rentgenograficheskoe i spektral'noe issledovanie prirodnogo tseolita [X-ray and spectral analysis of natural zeolite]. *Novosti Bakinskogo Universiteta [News of Baku University]*, 2014, no.2, pp. 147-152.

3. Kuzmicheva G.M. *Osnovnye razdely kristallografii*. Moscow, MITKHT Publ., 2002. 95 p.

4. Mikhaylova O.A., Lygina T.Z., Grevtsev V.A., Aukhadeev F.L. Teksturnye i strukturnye svoystva prirodnykh i modifitsirovannykh dispersnykh system [Textural and structural properties of natural and modified dispersed systems]. *Struktura i dinamika molekulyarnykh system [Structure and dynamics of molecular systems]*, 2007, no.1, pp. 360-363.

5. Pushcharovskiy D. Yu. Strukturnaya mineralogiya silikatov [Structural mineralogy of silicates]. *Sarovskiy obrazovatel'nyy zhurnal [Sarov educational journal]*, 1998, no.3, pp. 83-91.

6. Seretkin Yu. V., Bakakin V.V., Belitskiy I.A. Kristallicheskaya struktura Mg-zameshchennogo shabazita [Crystalline structure of Mg-substituted chabazite]. *Zhurnal strukturnoy khimii [Journal of structural chemistry]*, 2005, vol.46, no.4, pp. 674-680.

7. Bushuev Y. G., Sastre G. Atomistic simulations of structural defects and water occluded in SSZ-74 zeolite. *J. Phys. Chem*, 2009, vol. 113, no.25, pp. 10877-10886.

8. Bekkum H. Van, Flanigen E.M., Jacobs P.A., Jansen J.C. Introduction to zeolite science and practice. Amsterdam, Elsevier Science Publ., 2001, 200 p.

9. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of zeolite framework types (6th ed.). New York, Elsevier Inc. Publ., 2007, 405 p.

10. Fischer R.X., Baur W.H. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures. Berlin, Springer Publ., 2006, 211 p.

11. Jhonson M., Oconnor D., Barnes P. Cation exchange, dehydration and calculation in clinoptilolite:

in situ X-ray diffraction and computer modeling. *J. Phys. Chem.*, 2003, no.107, pp. 942–951.

12. Kim D.J., Ahn V.S. Direct synthesis and characterization of high-SiO₂-content mordenites. *Zeolites*, 1991, vol.11, no.7, pp. 745-750.

13. Kayalu S.S., Udhoji J.S., Meshraeu S.U., Naidu R.R. and Debotta S. Estimation of crystallinity in flyash – based zeolite A using XRD and IR spectroscopy (Research Communications), *Current Science*, 2005, vol.89, no.12, pp. 25-35.

14. McCusker L. B., Liebau F. and Engelhardt G. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. Nomenclature of structural and compositional characteristic. *Pure and Applied Chemistry*, 2001, vol.73, no.2, pp. 381-394.

15. Ramdas P., Phillip A. Cheeseman and Michael W. Deem. A database of new zeolite-like materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, no.13, pp. 12407-12412

16. Strunz H., Nickel E.H. Strunz mineralogical tables. Stuttgart, Verlag Publ., 2001, 870 p.

17. Smith J.V. Microporous and other framework materials with zeolite-type structures. Berlin, Springer Publ., 2000, 153 p.

18. Shevchenko V., Blatov V., Ilyushin G. Structural chemistry of metal microclusters: questions and answers. *Glass Physics and Chemistry*, 2009, vol.35, pp. 1-12.

19. Takaishi T., Kato M., Itabashi K. Stability of the Al-O-Si-O-Al linkage in a zeolitic framework. *J. Phys. Chem.*, 1994, vol.98, pp. 5742-5743.

20. Treacy M. M., Higgins J. B. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. New York, Elsevier Publ., 2001, 235 p.

Information about the Author

Gyunel Aslan Mamedova, PhD in chemistry sciences, Associate professor, Head of laboratory of «Sorptions processes», Nakhchivan Branch of the National Academy of Sciences Institute of Natural Resources of Azerbaijan, prospect Heydar Aliyev 76, AZ 7000 Nakhchivan, Azerbaijan Republic, gunelmamadova@mail.ru.

Информация об авторе

Гюнель Аслан кызы Мамедова, кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией «Сорбционные процессы», Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения Национальной академии наук Азербайджана, просп. Гейдара Алиева, 76, AZ 7000 г. Нахчыван, Азербайджанская Республика, gunelmamadova@mail.ru.