

Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света сверхгидратации цеолита ломонтита при высоком давлении в различных водосодержащих средах

С. В. Горяйнов, У. О. Бородина

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН
Новосибирск, Россия*

Аннотация

Сверхгидратация ломонтита изучена методом спектроскопии КР при сравнении сжатия в водной (до 9,3 ГПа) и водно-спиртовой (MEW – метанол / этанол / вода – 16 / 3 / 1) (до 5,8 ГПа) средах. Использовался Ca-Na-K-ломонтит из Ахалцихе (Грузия) $\{Ca_{2,73}Na_{1,44}K_{1,03}(H_2O)_n\} [Al_{7,93}Si_{16,07}O_{48}]$ с $12 < n < 18$ в зависимости от влажности и давления среды, где повышенное содержание соответствует сверхгидратированной фазе. Методом КР обнаружены: гетерогенное состояние Ca-Na-K-ломонтита в области $P = 0-2,2$ ГПа при сжатии в среде MEW, которое отсутствует при его сжатии в воде; нарастающее различие в зависимостях частот линий КР от давления (2,2–4,5 ГПа) при сравнении сжатия в воде и MEW, что может свидетельствовать о проникновении дополнительного количества воды в каналы при сжатии во льде VII; полиморфный переход в ломонтите при 4,5–4,8 ГПа и начало разупорядочения структуры ломонтита (выше 8 ГПа).

Ключевые слова

спектроскопия комбинационного рассеяния света, ломонтит, цеолиты, высокие давления

Благодарности

Работа поддержана государственным заданием (проект № 0330-2016-0004) и РФФИ (грант № 18-05-00966_a)

Для цитирования

Горяйнов С. В., Бородина У. О. Исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света сверхгидратации цеолита ломонтита при высоком давлении в различных водосодержащих средах // Сибирский физический журнал. 2018. Т. 13, № 4. С. 131–137. DOI 10.25205/ 2541-9447-2018-13-4-131-137

High Pressure Raman Study of Laumontite Overhydration in Different Water-Containing Media

S. V. Goryainov, U. O. Borodina

*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Novosibirsk, Russian Federation*

Abstract

Laumontite overhydration was studied using Raman spectroscopy. Compression in water (up to 9.3 GPa) and in water-alcohol medium (MEW – methanol / ethanol / water 16 / 3 / 1, up to 5.8 GPa) were compared. Sample Ca-Na-K-laumontite from Akhaltsikhe, Georgia was selected. The mineral formula is $\{Ca_{2,73}Na_{1,44}K_{1,03}(H_2O)_n\} [Al_{7,93}Si_{16,07}O_{48}]$, where $12 < n < 18$ depending on the humidity and pressure of the medium. By means of Raman spectroscopy, a heterogeneous state of Ca-Na-K-laumontite at $P = 0-2.2$ GPa in MEW medium was revealed, in contrast to compression in water. An increasing difference between wavenumber/pressure dependencies (2.2–4.5 GPa) related to compression in water and MEW can be ascribed to penetration of additional amount of water in crystal channels during compression in ice VII. A polymorphic transition in laumontite at 4.5–4.8 GPa was also detected. The onset of the disordering laumontite structure was observed at pressure above 8 GPa.

Keywords

Raman spectroscopy, laumontite, zeolites, high pressure

Acknowledgements

This work was supported by the state assignment (project no. 0330-2016-0004) and the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 18-05-00966_a)

For citation

Goryainov S. V., Borodina U. O. High Pressure Raman Study of Laumontite Overhydration in Different Water-Containing Media. *Siberian Journal of Physics*, 2018, vol. 13, no. 4, p. 131–137. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2018-13-4-131-137

Цеолиты – микропористые структуры – при высоких давлениях могут переходить в сверхгидратированное состояние при сжатии в воде (водосодержащей среде), когда количество молекул H_2O в элементарной ячейке (эл. яч.) кристалла повышается по сравнению с исходным содержанием. Такой переход может происходить скачкообразно (как в натролите [1]) или монотонно (как в цеолите NaA [2; 3]), когда содержание H_2O нарастает с давлением. Отметим, что цеолит Са-ломонтит переходит в сверхгидратированное состояние по особой схеме уже при помещении в жидкую воду при 1 атм., когда содержание H_2O в эл. яч. (n) повышается до $18H_2O$ по сравнению с исходным содержанием на воздухе $12H_2O$ [4]. Предельное насыщение водой до $18H_2O$ достигается только в сверхгидратированном Са-ломонтите уже при 1 атм., тогда как в таком Са-Na-K-ломонтите содержится меньше воды, $12 < n < 18$, причем n меняется с ростом P . Сверхгидратированный переход в ломонтите при высоких P (с шагом ~ 1 ГПа) был изучен рентгеноструктурным методом [4], тогда как КРС спектроскопия для этого ранее не применялась. Эти структурные исследования выявили эволюцию состояния H_2O в ломонтите с давлением, однако было невыясненным отличие при сжатии в различных водосодержащих средах.

В данной работе методом спектроскопии КР (Horiba Jobin Yvon LabRam HR800) проведено исследование поведения ломонтита при сжатии в водной (до 9,3 ГПа) и водно-спиртовой (MEW – метанол / этанол / вода 16 / 3 / 1) (до 5,8 ГПа) средах. Использовался ломонтит из Ахалцихе (Грузия) $\{Ca_{2,73}Na_{1,44}K_{1,03}(H_2O)_n\} [Al_{7,93}Si_{16,07}O_{48}]$, где $12 < n < 18$ в зависимости от влажности, что включает как исходную, так и сверхгидратированную фазу.

Сравнительное изучение спектров КР ломонтита в двух средах выявило схожесть поведения (например, похожую барическую эволюцию спектров в области до 1200 см^{-1} , рис. 1) с заметным различием в области О-Н колебаний (рис. 2) и в зависимостях частот линий от P , что показано на рис. 3. КР линии демонстрируют постепенную эволюцию по интенсивности и частоте с увеличением давления (рис. 1–4). Например, соотношение интенсивностей двух интенсивных линий при 489 и 520 см^{-1} резко меняется в области $P \sim 2,8\text{--}4,4$ ГПа (см. рис. 1). В таблице даны основные параметры линий в спектре КР и их отнесение к определенным колебаниям. Можно выделить внутренние колебания в тетраэдрах TO_4 ($T = Si, Al$): деформационные О-Т-О моды лежат в области $450\text{--}720\text{ см}^{-1}$, а валентные Т-О – в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$.

При сжатии ломонтита в водно-спиртовой среде его спектры КР в области валентных О-Н колебаний значительно меняются при $P \sim 0\text{--}2,3$ ГПа (см. рис. 2). Пространственный анализ образца (с разрешением 2 мкм) обнаружил гетерогенную структуру в этом диапазоне давлений (некоторые спектры О-Н колебаний представлены на рис. 2).

На рис. 3 показана барическая зависимость частоты интенсивной КР-линии ломонтита при 489 см^{-1} , соответствующей «дышащему» колебанию четверных алюмосиликатных колец R4, при сжатии в воде и водно-спиртовой (MEW) среде. Барическая зависимость частоты линии при 489 см^{-1} демонстрирует отличие в поведении при сжатии в двух средах: наличие гетерогенной структуры при использовании MEW среды в области $0\text{--}2,2$ ГПа; нарастающее различие в области $2,2\text{--}4,5$ ГПа (см. рис. 3). Выполнив расчет динамики решетки ломонтита с использованием программы LADY (М. Б. Смирнов [5]), дана интерпретация линий КР (см. таблицу), и найдена форма колебаний для всех линий, например, для интенсивной линии 489 см^{-1} , определенная на рис. 5 как «дышащая» мода. Отметим, что такие «дышащие» моды (breathing modes) были найдены ранее в спектре цеолита натролита [5]. (Аналогичный термин используется для описания «радиально-дышащих» колебаний в углеродных нанотрубках [6].)

Рис. 1. КР спектры ломонтита при сжатии в водно-спиртовой (MEW) среде в области $70\text{--}780\text{ см}^{-1}$, записанные при увеличении и один – при уменьшении давления ($P = 0,6\text{ ГПа}$)

Fig. 1. Raman spectra of laumontite at compression in water-alcohol medium (MEW) in the range of $70\text{--}780\text{ см}^{-1}$, recorded at increasing pressure and one at decreasing pressure ($P = 0,6\text{ ГПа}$)

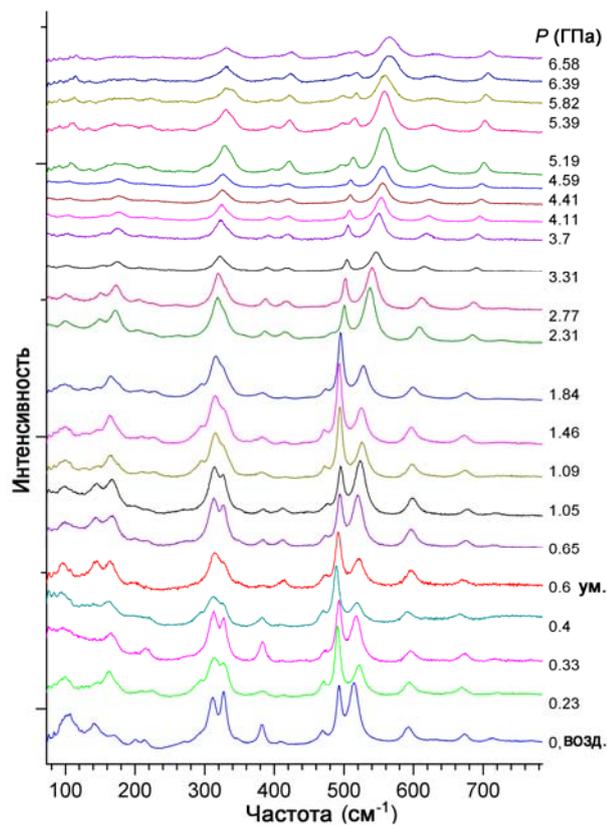
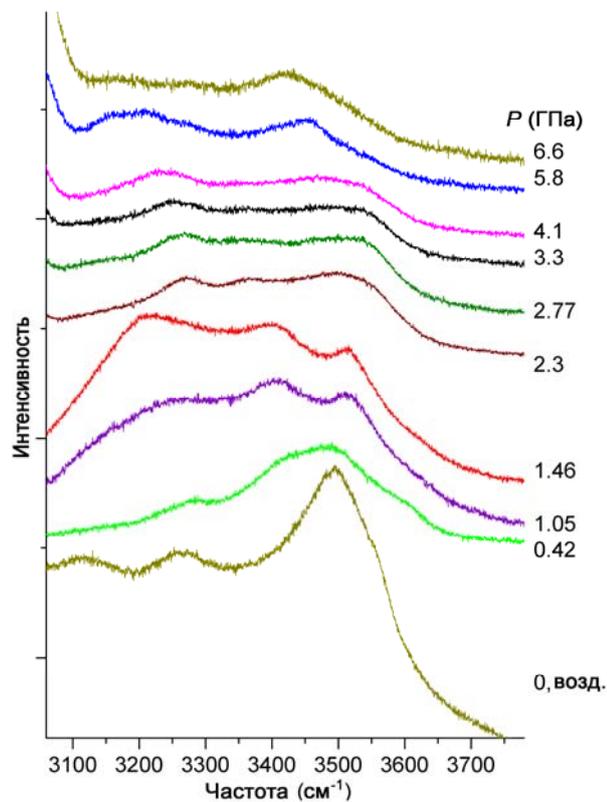


Рис. 2. КР спектры ломонтита при сжатии в водно-спиртовой (MEW) среде в области $3050\text{--}3770\text{ см}^{-1}$ валентных О-Н колебаний

Fig. 2. Raman spectra of laumontite at compression in water-alcohol medium (MEW) in the $3050\text{--}3770\text{ см}^{-1}$ range of the stretching O-H vibrations



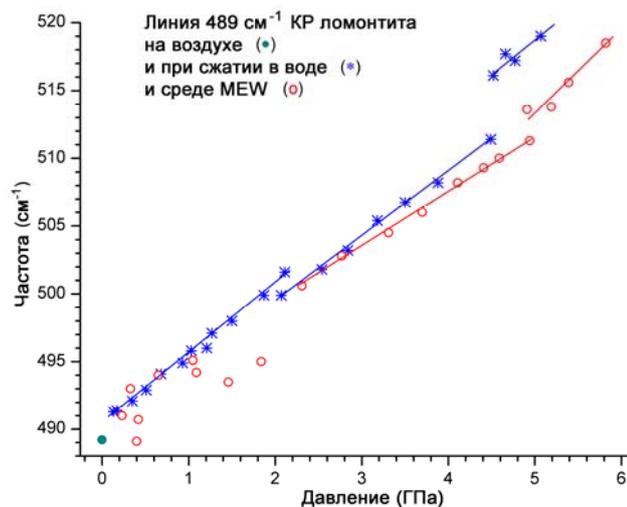


Рис. 3. Барическая зависимость частоты интенсивной линии КР ломонтита 489 см^{-1} при сжатии в воде и водно-спиртовой (MEW) среде

Fig. 3. Pressure dependence of the frequency of intensive 489 см^{-1} mode of laumontite at compression in water (stars) and water-alcohol MEW medium (circles)

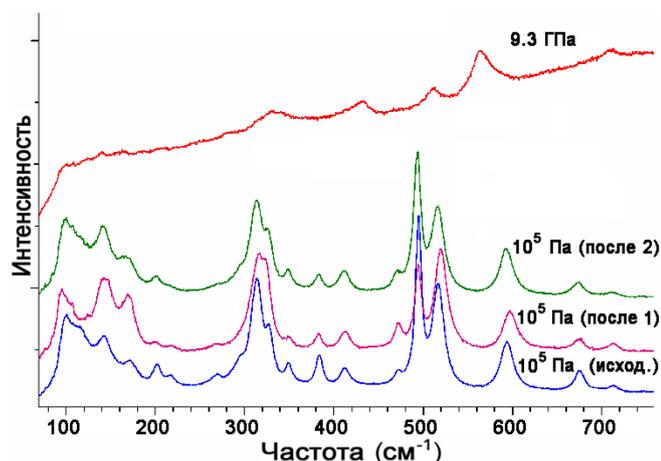


Рис. 4. КР спектры ломонтита: исходного, сжатого в воде при $9,3\text{ ГПа}$ (верхний спектр) и после снятия нагрузки при 1 атм. (10^5 Па) после 10 минут (после 1) и 40 минут (после 2)

Fig. 4. Raman spectra of laumontite: initial sample (lower spectrum); during compression in water medium at $9,3\text{ ГПа}$ (upper spectrum); after compression-decompression at 1 бар (10^5 Па) in 10 minutes («after 1») and 40 minutes («after 2»)

При сжатии ломонтита в воде при давлении выше 8 ГПа начинает нарастать разупорядочение структуры, причем это изменение обратимо вплоть до достигнутого $P = 9,3\text{ ГПа}$ (см. рис. 4). Переход в сверхгидратированное состояние ломонтита полностью обратим с некоторым временным гистерезисом после снятия давления, что доказывает сравнение спектров (после 1) и (после 2) с исходным спектром (см. рис. 4).

Интерпретация спектра КР ломонтита, записанного при комнатных условиях при 22 °С

Номер линии	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	I/I_A	Симметрия	Интерпретация линий
1	107	28	482/9.4	B_g^+ A_g	тран. _x K^+ тран. O_d + тран. TO_4 тран. TO_4 + тран. Ca + тран. K
2	142	30	372/8.64	A_g	тран. TO_4 + деф. $R4(O_4)$
3	171	22	330/5.7	A_g	тран. TO_4 + деф. $R4(O_4)$ + тран. Ob + тран. Ca
4	201	14	150/1.6	B_g^+ A_g	тран. O_d + тран. K либр. TO_4 + тран. O_d + тран. _{xz} Ca + тран. _v K
5	216	11.4	290/2.5	A_g	либр. TO_4 + деф. $R6(O_6)$ + деф. $R4(O_4)$
6	284	34	114/3	A_g	либр. TO_4 + деф. $R4(O_4)$
7	297	14	178/1.9	A_g	либр. TO_4 + деф. $R6(O_6)$ + деф. $R4(O_4)$
8	313	14	1069/11.6	A_g^+ A_g	либр. TO_4 + деф. $R6(O_6)$ либр. TO_4 + дыш. $R6(O_6)$
9	329	10	1044/7.9	A_g	либр. TO_4 + тран. _{xz} Ob + тран. _{xz} Ca
10	340	24	143/2.6	A_g	либр. TO_4 + деф. $R6(O_6)$ + тран. _{xy} Oa
11	384	11	502/4.2	A_g	либр. TO_4 + тран. _{xz} Ob + тран. _{xy} Oa
12	477	29	223/4.9	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + тран. _{xz} Ob + тран. Oa
13	489	9.0	1245/13	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + дыш. $R4(O_4)$
14	520	18.5	1146/17	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + тран. O_d + тран. Ob + тран. Oa
15	594	15.2	242/2.8	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + дыш. $R4(O_4)$
16	675	13.3	177/1.8	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + тран. Oa + тран. O_d
17	714	9.6	55/0.4	A_g	$O-T-O$ деф. TO_4 + $T-O-T$ деф. $\{O_4, O_6, O1\}$
18	1022	28	74/1.6	A_g	сим. $T-O$ вал. TO_4 $\{O_3, O_2, O7, O4\}$
19	1076	21.4	142/2.3	A_g	сим. $Al-O$ вал. AlO_4 $\{O_5, O_2, O3\}$
20	1097	18	74/1	A_g	асим. $T-O$ вал. TO_4 $\{O_2, O7, O5\}$
21	1110	22.5	96/1.6	A_g	асим. $T-O$ вал. TO_4 $\{O_7, O_3, O2\}$
22	3128	103	140/13	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{Oa-Oa (2.75\text{Å})\}$
23	3271 пл.	122	321/39	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{Ob-Ob (2.77\text{Å})\}$
24	3370 пл.	91	252/22	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{O1-Ob (2.87\text{Å})\}$
25	3445	93	506/44	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{O5-Oc (2.91\text{Å})\}$
26	3498	77	739/57	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{O5-Oa (2.95\text{Å}), O4-Od (3\text{Å})\}$
27	3552 пл.	58	392/21	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{O7-Od (3.12\text{Å}), Oa-Ob (3.03\text{Å})\}$
28	3602 пл.	51	99/5	A_g	$O-H$ вал. H_2O $\{O2-Ob (3.19\text{Å}), O3-Oa (3.21\text{Å})\}$

Приведены экспериментальные данные частот (ν , см⁻¹), ширины ($\Delta\nu$, см⁻¹), пиковых (I , отсчеты детектора) и интегральных нормированных интенсивностей линий (I_A , отн. ед.). Интерпретация линий выполнена на основании расчета динамики решетке с использованием программы LADY [5]. Сокращения для типов колебаний: тран. – трансляционные, либр. – либрационные, кат. – катионов, деф. – деформационные, вал. – валентные, дыш. – «дышащие»; пл. – плечо линии; $Oa-Od$ – 4 позиции молекул воды H_2O ; $O1-O7$ – 7 атомов кислорода каркаса. В скобках указаны атомы, группы атомов и водородные связи ($Oi-H...Oj$) с основными амплитудами и длинами связей.

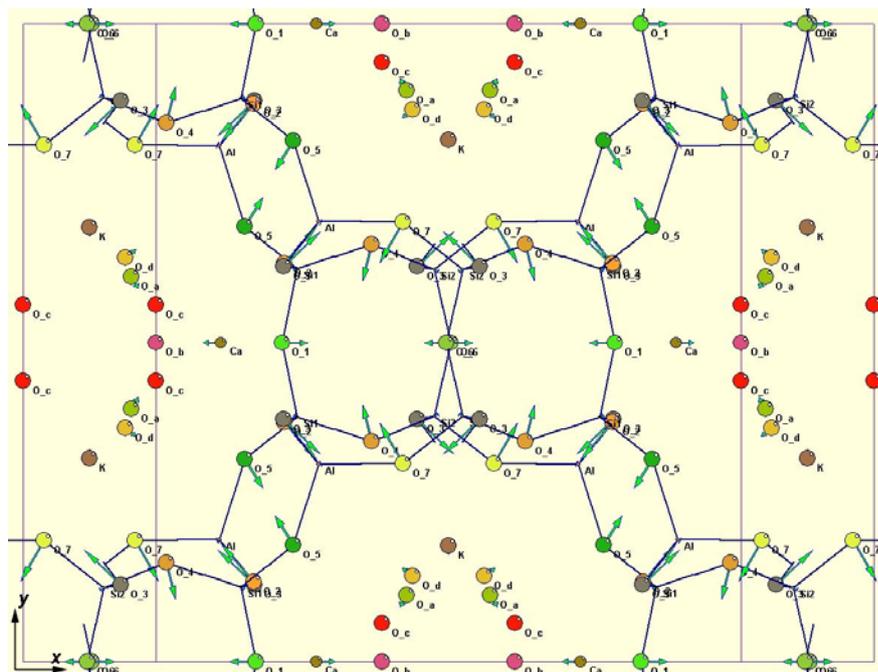


Рис. 5. Форма колебаний самой интенсивной КР линии ломонтита при 489 см^{-1} , которая является деформационным О-Т-О «дышащим» колебанием четверных алюмосиликатных колец R4 (в центре). Проекция (xy) моноклинной $C2/m$ ячейки ломонтита. Oa-Od – 4 позиции молекул H_2O

Fig. 5. Vibration shape of the most intensive laumontite Raman line at 489 cm^{-1} that is the bending O-T-O «breathing» vibration of four-membered aluminosilicate rings R4 (in the center). The XY projection of monoclinic $C2/m$ cell of laumontite is shown. Oa-Od are four sites of H_2O molecules

Таким образом, нами методом КР обнаружено:

- 1) гетерогенное состояние Ca-Na-K-ломонтита в области $P = 0\text{--}2,2$ ГПа при сжатии в среде МЕВ, которое отсутствует при его сжатии в воде;
- 2) нарастающее различие в зависимостях частот линий КР от давления в области 2,2–4,5 ГПа при сравнении сжатия в воде и МЕВ, что может свидетельствовать о проникновении дополнительного количества воды в каналы при сжатии в воде (льде VII);
- 3) полиморфный переход в ломонтите при давлении 4,5–4,8 ГПа (для обеих сред);
- 4) при сжатии в воде выше 8 ГПа структура ломонтита начинает разупорядчиваться;
- 5) переход в сверхгидратированное состояние ломонтита полностью обратим с некоторым гистерезисом, который вызван низким коэффициентом диффузии H_2O в каналах ломонтита.

Список литературы / References

1. Seryotkin Y. V., Bakakin V. V., Fursenko B. A., Belitsky I. A., Joswig W., Radaelli P. G. Structural evolution of natrolite during over-hydration: a high-pressure neutron diffraction study. *Eur. J. Mineral.*, 2005, vol. 17, p. 305–313.
2. Goryainov S. V., Secco R. A., Huang Y., Likhacheva A. Y. Pressure-induced ionic conductivity of overhydrated zeolite NaA at different water / zeolite ratios. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2013, vol. 171, p. 125–130.

3. **Likhacheva A. Yu., Malyshev M. E., Manakov A. Yu., Goryainov S. V., Ancharov A. I.** Non-hydrostatic compression of zeolite NaA in water medium: connection to anomalous conductivity. *Z. Kristallogr.*, 2009, vol. 224, p. 137–143.
4. **Rashchenko S. V., Seryotkin Yu. V., Bakakin V. V.** An X-ray single crystal study of alkaline cations influence on laumontite hydration ability: II. Pressure-induced hydration of Na,K-rich laumontite. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2012, vol. 159, p. 126–131.
5. Goryainov S.V., Smirnov M.B. Raman spectra and lattice-dynamical calculations of natrolite // *Eur. J. Mineral.* 2001. Vol. 13. P. 507-519.
6. **Поносков Ю. С., Уймин М. А., Ермаков А. Е., Щеголева Н. Н., Мысик А. А.** Комбинированное рассеяние света и электронная микроскопия нанокмозитов со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка // *ФТТ.* 2013. Т. 55, вып. 7. С. 1425–1432.
Ponosov Yu. S., Uimin M. A., Ermakov A. E., Shchegoleva N. N., Mysik A. A. Raman light Scattering and electron microscopy of nanocomposites with structure of metal core – carbon shell structure. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 7, p. 1528–1535.

Материал поступил в редколлегию
Received
01.10.2018

Сведения об авторах / Information about the Authors

Горайнов Сергей Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия)

Sergey V. Goryainov, Candidate of Science (Physics and Mathematics), Senior Researcher, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (3 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

svg@igm.nsc.ru

Бородина Ульяна Олеговна, аспирант, инженер, Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН (пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, Россия)

Uliyana O. Borodina, Postgraduate Student, Engineer, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (3 Academician Koptyug Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation)

BorodinaUO@igm.nsc.ru