

SLEDOVANIE OKTAEDRICKEJ IZOMORFNEJ SUBSTITÚCIE V MONTMORILLONITOCH METÓDOU INFRAČERVENEJ ABSORPČNEJ SPEKTROSKOPIE

DUŠAN GRMAN, MILOSLAV PISÁRČIK, IVAN NOVÁK

Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava

Došlo dne 29. 11. 1971

Analýzou infračervených absorpčných spektier montmorillonitov s rôznou kryštalochemickou charakteristikou sa zistil posuv vlnových dĺžok absorpčných pásov v oblasti 10,5—12,5 μm a 19—23 μm prislúchajúcich vibráciám Fe—OH a Si—O—Fe. Tieto údaje sa korelovali s obsahom oktaedrického Fe³⁺ v štruktúre montmorillonitu. Na základe získanej závislosti možno z polohy absorpčného pásu v oblasti 10,5—12,5 μm informatívne stanoviť množstvo izomorfne zastúpeného Fe v oktaedrickej koordinácii.

ÚVOD

Ílové minerály majú v technickej praxi čo raz väčšie uplatnenie. V poslednej dobe sa sústreďuje záujem o montmorillonit, hlavne pre jeho vynikajúce reologické, mechanické a sorpčné vlastnosti [1].

Pomocou bežných röntgenoštruktúrnych metód sa objasnila štruktúra základných stavebných jednotiek ílových minerálov, avšak riešenie ďalších otázok zmien štruktúry, ktoré sú zapríčinené vzájomnou výmenou rôznych atomov bez zmeny priestorového usporiadania stavebnej jednotky je už za hranicou možnosti týchto metód. Na objasnenie takých zmien štruktúry ako stupeň, charakter a poloha izomorfnej substitúcie je možno popri iných metódach výhodne použiť metódu infračervenej absorpčnej spektroskopie.

Podľa doteraz prijatých predstáv o štruktúre montmorillonitu, je tento tvorený trojvrstvami, ktoré pozostávajú z dvoch tetraedrických vrstiev SiO₄⁴⁻, medzi ktorými sa nachádza vrstva oktaedrov AlO₆³⁻. Teoretický vzorec montmorillonitu (bez ohľadu na izomorfne substitúcie) možno vyjadriť v tvare : Si₈Al₄O₂₀(OH)₄ · n H₂O.

Ako bolo poukázané Marshallom [2] a Hendricksom [3] zloženie montmorillonitov je vždy odlišné od teoretického zloženia v dôsledku izomorfných zmien tak v tetraedroch ako aj v oktaedroch. Časť Si⁴⁺ iónov v tetraedroch môže byť zamenená za Al³⁺ prípadne za Fe³⁺. Najčastejšie prichádza k výmene v oktaedroch, kde Al³⁺ môže byť nahradené Fe³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ a radom ďalších katiónov. Táto izomorfná substitúcia (spolu so sorbovanými katiónmi) je príčinou rozdielnych fyzikálnochemických vlastností jednotlivých montmorillonitov.

Silikátové minerály, ktorých základnou stavebnou jednotkou sú tetraedre SiO₄⁴⁻, majú infračervené absorpčné spektrum charakterizované dvomi intenzívnymi absorpčnými pásmi v oblasti 8—12 a 20—21 μm , Pre skupinu SiO₄ so symetriou T_d sú v IČ spektre aktívne len dve trikrát degenerované vibrácie. Podľa Brestera [4] jedna z nich odpovedá absorpčnému pásu pri 10 μm a je prisúdená valenčnej vibrácii Si—O. Druhá trikrát degenerovaná

vibrácia odpovedá absorpčnému pásu pri $20 \mu\text{m}$ a patrí deformačnej vibrácii Si—O—Si. Pri vrstevnatých dioktaedrických mineráloch prislúchajú ďalšie absorpčné pásy v oblasti $11\text{--}12,5 \mu\text{m}$ a $19\text{--}20 \mu\text{m}$ vibráciám $X^{3+}\text{—OH}$ a Si—O X^{3+} , kde X je oktaedrický katión [5].

V IČ spektre montmorillonitu je poloha valenčnej vibrácie Si—O pri $9,7 \mu\text{m}$ a poloha deformačnej vibrácie Si—O—Si pri $21,5 \mu\text{m}$. V oblasti $19 \mu\text{m}$ sa nachádza pás prislúchajúci vibrácii Al—OH. V IČ spektre nontronitu sú absorpčné pásy prislúchajúce vibráciám Fe—OH a Si—O—Fe v oblasti $12,3 \mu\text{m}$ a $20,6 \mu\text{m}$.

Charakter IČ spektra montmorillonitov sa pri zámene iónov v tetraedrickej i v oktaedrickej koordinácii zjavne mení. Tieto zmeny sú spôsobené deformáciou mriežky základnej bunky v dôsledku zámien centrálnych katiónov s rôznymi polomermi. Lyon a spolupracovníci [6] zistili, že vlnčet valenčnej vibrácie Si—O sa lineárne znižuje s narastajúcim obsahom Al^{3+} tetraedrickej koordinácii v dôsledku zväčšovania strednej hodnoty medziatomovej vzdialenosti Si—O a Al—O. Stubičan a Roy [7] našli pri syntetických dioktaedrických sludách priamu závislosť medzi množstvom oktaedrického Mg a vlnovou dĺžkou absorpčného pásu prislúchajúceho vibrácii Si—O—Al. Tí istí autori sledovali posuvy pásov prislúchajúcich vibráciám $X^{3+}\text{—OH}$ a Si—O— X^{3+} pri syntetickom beidellite a nontronite. Zistili posuv vlnovej dĺžky sledovaných absorpčných pásov v smere rastúcich vlnových dĺžok v súvislosti s rastúcim iónovým polomerom a atómovou váhou oktaedrických katiónov [7].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Kryštalochemická charakteristika montmorillonitov a nontronitov použitých k štúdiu je uvedená v tabuľke I.

Z prírodných vzoriek boli sedimentáciou pripravené vodné suspenzie o veľkosti častíc pod $2 \mu\text{m}$ a tieto prevedené na Ca-formu. Po vysušení boli rozdrtené na veľkosť pod $90 \mu\text{m}$. Monominerálnosť sa kontrolovala rtg-difrakčnou metódou. Štruktúrne kryštalochemické vzorce boli stanovené vy-

Tabuľka I

Kryštalochemická charakteristika sledovaných montmorillonitov

Koordinácia		IV			VI			XII	
čís. vz.	Lokalita	Si	Al	Fe	Al	Fe	Mg	Ca	Mg
1	Badín 4	7,25	0,11	0,64	3,56	0,21	0,23	0,49	—
2	Mádi	7,51	0,14	0,35	3,13	0,32	9,55	0,48	—
3	Fintice	7,79	0,17	0,04	2,74	0,33	0,93	0,58	—
4	Askangel	7,86	0,14	—	2,82	0,35	0,72	0,58	—
5	Ginovec	7,83	0,17	—	2,95	0,43	0,53	0,48	—
6	Braňany	7,23	0,77	—	2,24	1,57	0,19	0,41	0,10
7	Badín 3	7,04	0,96	—	1,03	2,91	0,06	0,32	0,18
8	Sampor	7,23	0,56	0,21	—	3,72	0,24	0,27	—
9	Nová Ves	7,48	0,25	0,27	—	3,84	—	0,47	—
10	Manito	6,91	1,09	—	0,06	3,81	0,15	0,56	—

luhovacou metódou podľa Osthausa [8], prípadne z chemických analýz podľa Kelley-ho [9].

Infračervené absorpčné spektrá boli namerané metódou KBr tabletiiek na spektrofotometri Perkin—Elmer 221. Pre oblasť NaCl hranola sa použila koncentrácia vzorky v tabletke 1,2 mg/300 mg KBr a v oblasti KBr hranola 0,4 mg/300 mg KBr.

DISKUSIA VÝSLEDKOV

Zmeny infračervených absorpčných spektier v oblasti 10,5—12,5 μm a 19—23 μm v závislosti na obsahu Fe^{3+} v oktaedrickej koordinácii pri montmorillonitoch z rôznych lokalít vidieť na obr. 1. Polohy maxim sledovaných absorpčných pásov sú uvedené v tabuľke II.

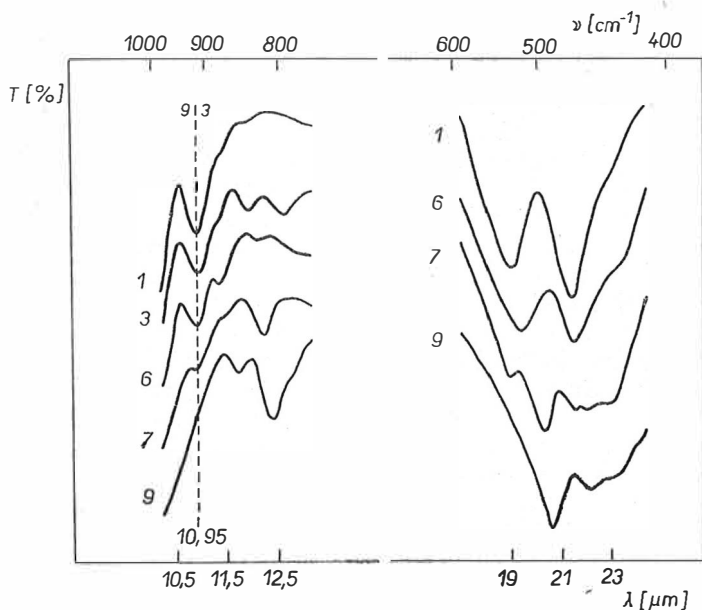
Ako vidieť z obr. 1 s rastúcim obsahom Fe^{3+} (a súčasne klesajúcim obsahom Al^{3+}) v oktaedrickej koordinácii, klesá intenzita absorpčného pásu pri 10,95 μm , ktorý prislúcha vibrácii Al—OH. Absorpčný pás má maximálnu intenzitu pri vzorke Badín-4. V infračervenom spektre vzorky Nová Ves, kde v oktaedrickej koordinácii sú výlučne atómy Fe^{3+} tento pás chýba. Už pri minimálnom obsahu Fe^{3+} v oktaedroch sa súčasne objavuje nový absorpčný pás pri 11,9 μm , ktorý možno prisúdiť vibrácii Fe—OH. Intenzita uvedeného pásu rastie so stúpajúcim obsahom Fe^{3+} v oktaedrickej koordinácii montmorillonitov a maximálnu intenzitu dosahuje pri vzorke Nová Ves. Pri vzorke s minimálnym obsahom Fe^{3+} má vlnová dĺžka spomínaného pásu hodnotu 11,85 μm . S rastúcim obsahom Fe^{3+} v oktaedrickej koordinácii sa posúva vlnová dĺžka tohoto pásu k vyšším hodnotám a pri vzorke Nová Ves dosahuje hodnotu 12,30 μm . Tento posuv priamo súvisí so zväčšovaním rozmeru elementárnej bunky montmorillonitu pri zámene Al^{3+} iontami Fe^{3+} [10]. Táto zmena súvisí so zväčšovaním medziatomových vzdialeností, čo má za následok zníženie pevnosti väzby a tým aj zmenšenie hodnoty charakteristickej frekvencie. Závislosť vlnovej dĺžky absorpčného pásu prislúchajúceho vibrácii Fe—OH od koncentrácie Fe^{3+} v oktaedrickej koordinácii je na obr. 2.

Tabuľka II

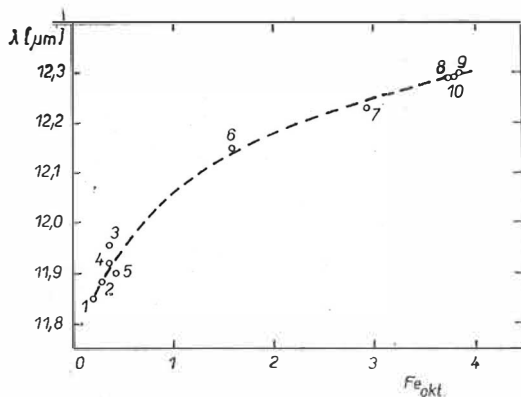
Polohy charakteristických absorpčných pásov sledovaných montmorillonitov

Čís. vz.	Lokalita	Vibrácia μm			
		Al—OH	Fe—OH	Si—O—Al	Si—O—Fe
1	Badín 4	10,95	11,85	19,00	—
2	Mádi	10,95	11,88	19,20	—
3	Fintice	10,95	11,96	19,30	—
4	Askangeľ	10,95	11,92	19,30	—
5	Ginovec	10,95	11,90	19,30	—
6	Braňany	10,95	12,15	19,30	—
7	Badín 3	10,95	12,23	19,00	20,30
8	Sampor	—	12,29	—	20,60
9	Nová Ves	—	12,30	—	20,60
10	Manito	—	12,29	—	20,40

Zmeny infračerveného absorpčného spektra v závislosti od oktaedrickej substitúcie sú znázornené na obr. 1. V spektre vzorky Badín-3 vidieť, že pri poklese intenzity absorpčného pásu vibrácie Si—O—Al sa súčasne objavuje nový pás pri 20,30 μm . Tento absorpčný pás možno prisúdiť vibrácii Si—O—Fe, ako to potvrdzuje infračervené spektrum vzorky Nová Ves. Ako je vidieť z uvedených spektier, absorpčný pás prislúchajúci vibrácii Si—O—Fe sa objavuje len pri vzorkách s vyšším obsahom Fe^{3+}



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá montmorillonitov. 1 — Badín 4, 3 — Fintice, 6 — Braňany, 7 — Badín 3, 9 — nontronit Nová Ves.



Obr. 2. Závislosť polohy maxima absorpčného pásu Fe—OH vibrácie od obsahu Fe oktaedrického (vyjadrené na elementárnu buňku $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$).

v oktaedrickej koordinácii. Naproti tomu sa absorpčný pás prislúchajúci vibrácii Fe—OH objavuje už pri vzorkách s malým obsahom oktaedrického Fe³⁺.

Literatúra

- [1] Gregor M., Čičel B.: *Bentonit a jeho využitie*. SAV Bratislava, 1969.
- [2] Marshall C. E.: *Z. Krist.* 91, 433 (1935).
- [3] Hendricks S. B.: *J. Geol.* 50, 276 (1942).
- [4] Brester C. J.: *Zeit. Phys.* 24, 324 (1924).
- [5] Stubičan V., Roy R.: *Zeit. Kristallogr.* 115, 200 (1961).
- [6] Lyon R. I. P., Tuddenham W. M.: *Nature* 185, 374 (1960).
- [7] Stubičan V., Roy R.: *Amer. Mineral.* 46, 32 (1961).
- [8] Osthaus B. B.: *Clays and Clay Min., Nat. Acad. Sci.*, 327, 404 (1954).
- [9] Kelley W. P.: *Clays and Clay Technol., Calif. Div. Min. Bull.* 169 (1954).
- [10] Radoslovich E. W.: *Amer. Mineral.* 47, 617 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКТАЭДРИЧЕСКОЙ ИЗОМОРФНОЙ ЗАМЕНЫ
В МОНТМОРИЛЛОНИТАХ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ
АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Душан Грман, Милослав Писарчик, Иван Новак

Институт неорганической химии САН, Bratislava

Было установлено смещение длины волн абсорбционных полос в области 10,5—12,5 μm и 19—23 μm , соответствующих вибрациям Fe—OH и Si—O—Fe в инфракрасных абсорбционных спектрах монтмориллонитов с разной кристаллохимической характеристикой. Приведенные данные соотносились со содержанием октаэдрического Fe³⁺ в структуре монтмориллонита. Используя полученную зависимость можно на основании расположения абсорбционной полосы в области 10,5—12,5 μm предварительно установить количество изоморфного замещенного Fe в октаэдрической замене.

Рис. 1. Инфракрасные спектры абсорбции монтмориллонитов: 1 — Бадин, 4, 3 — Фитице, 6 — Браньяны, 7 — Бадин 3, 9 — нотронит Нова Вес.

Рис. 2. Зависимость расположения максимума полосы абсорбции Fe—OH вибрации от содержания октаэдрического Fe (выражено на элементарную клеточку O₂₀(OH)₄).

INVESTIGATION OF OCTAHEDRAL ISOMORPHIC
SUBSTITUTION IN MONTMORILLONITES BY MEANS
OF INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY

Dušan Grman, Miloslav Pisárčik, Ivan Novák

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

A shift of absorption band wavelengths was established in regions of 10.5 to 12.5 μm and 19 to 23 μm , appertaining to vibrations of Fe—OH and Si—O—Fe in infrared absorption isotherms of montmorillonites having different crystallochemical characteristics. These data were correlated with the content of octahedral Fe³⁺ in the montmorillonite structure. On the basis of the relationship thus determined it is possible to estimate informatively the amount of isomorphic Fe exchanged during octahedral substitution.

D. Grman, M. Pisárčik, I. Novák:

Fig. 1. Infrared absorption spectra of montmorillonites. 1 — Badín 4, 3 — Fintice, 6 — Braňany, 7 — Badín 3, 9 — nontronite Nová Ves.

Fig. 2. Plot of the position of absorption band maximum pertaining to Fe—OH vibration vs. content of octahedral Fe (expressed per elementary cell $O_{20}(OH)_4$).

Adresa autora: Ústav anorganickej chémie SAV, Dúbravská cesta, Bratislava