

УДК 547.535.36

ТЕРМОМОДИФИКАЦИЯ НАНОПОРОШКА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА**Н.П. Дикий¹, Е.П. Медведева¹, И.Д. Федоренко², Н.П. Хлапова²,
Н.С. Луцай², Ю.В. Ляшко¹, Д.В. Медведев¹, А.П. Гаврик²**¹Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Украина, 61108, Харьков, ул. Академическая, 1

²Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

Украина, 61077, Харьков, пл. Свободы, 4

e-mail: fedorets@univer.kharkov.ua

Поступила в редакцию 30 ноября 2009г.

Методами гамма-спектрометрии, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии изучены элементный состав, кристалличность и характер межмолекулярного взаимодействия в образцах природного и термомодифицированного наноклинотилолита. В полученном γ -спектре клинотилолита наблюдали γ -линии, соответствующие радионуклидам ^{40}K и из семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . По интенсивности спектральных линий определено содержание Th и U и показано, что их концентрация в клинотилолите (Th – $1,06 \cdot 10^{-5}$ и U – $2,75 \cdot 10^{-6}$ г/г) примерно совпадает с распространенностью этих элементов в земной коре. По результатам рентгенографического и ИК-спектроскопического исследований установлено, что в модифицированных образцах сохраняется высокий уровень кристалличности и клинотилолитовой фазы. Незначительные изменения интенсивностей линий дифракционных отражений при $2\theta = 9,93$ и $26,60^\circ$ и трансформация полос поглощения гидроксильных групп (OH, Si-OH, K-OH и Na-OH) свидетельствуют о реорганизации в водно-катионной подсистеме клинотилолита, не затрагивающей его основного алюмосиликатного каркаса.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наноклинотилолит, гамма-активационный анализ, рентгеновская дифрактометрия, ИК-спектроскопия, термообработка, кристалличность структуры.

THERMOMODIFICATION OF NANOPOWDER NATURAL CLINOPTILOLITE**Dikiy N.P.¹, Medvedeva E.P.¹, Fedorets I.D.², Khlapova N.P.²,****Lutsay N.S.², Yu.V. Lyashko¹, Medvedev D.V.¹, Gavrik A.P.²**¹National Scientific Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"

Akademicheskaya st. 1, Kharkov, 61108, Ukraine

²N.V. Karasin Kharkiv National University,

Svobody sq. 4, Kharkov, 61077, Ukraine

Methods of gamma spectroscopy, X-ray diffraction analysis and IR-spectroscopy study element composition, crystallinity and character of an intermolecular interaction in samples of a natural and thermomodified nanoklinoptilolite. In received klinoptilolite γ -spectrum observed γ -the lines matching to radionuclides ^{40}K and from families ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . The content Th and U are determined by measurement of intensity of spectrum lines of and is shown that their concentration in a klinoptilolite (Th - $1,06 \cdot 10^{-5}$ and U - $2,75 \cdot 10^{-6}$ g/g) approximately coincides with abundance of these devices in earth crust. By results of radiographic and IR-spectroscopic examinations it is positioned that in the modified samples the high level of crystallinity and klinoptilolite phases is conserved. Minor alterations intensity of lines of the diffraction reflexions at $2\theta = 9,93$ and $26,60^\circ$ and conversion of absorption bands of hydroxyl groups (OH, Si-OH, K-OH and Na-OH) testify to reorganisation in the vodno-cationic subsystem of a klinoptilolite which are not mentioning its basic aluminosilic carcass.

KEY WORDS: nanoklinoptilolite, gamma - activation analysis, X-ray diffraction analysis, IR-spectroscopy, thermoprocessing, crystallinity.

ТЕРМОМОДИФІКАЦІЯ НАНОПОРОШКУ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТА**Н.П. Дикий¹, О.П. Медведева¹, І.Д. Федоренко², Н.П. Хлапова²,****Н.С. Луцай², Ю.В. Ляшко¹, Д.В. Медведев¹, О.П. Гаврик²**¹Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»

вул. Академічна 1, м. Харків, 61108, Україна

²Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

пл. Свободи, 4, м. Харків, 61077, Україна

Методами гама-спектрометрії, рентгенівської дифрактометрії і ІЧ-спектроскопії вивчені елементний склад, кристалічність і характер міжмолекулярної взаємодії в зразках природного і термомодифікованого наноклинотилоліту. У отриманому γ -спектрі клинотилоліту спостерігали γ -лінії, відповідні радіонуклідам ^{40}K і з сімейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . За інтенсивністю спектральних ліній визначено вміст Th і U і показано, що їх концентрація в клинотилоліті (Th – $1,06 \cdot 10^{-5}$ і U – $2,75 \cdot 10^{-6}$ г/г) приблизно збігається з поширеністю цих елементів в земній корі. За результатами рентгенографічного і ІЧ-спектроскопічного досліджень встановлено, що в модифікованих зразках зберігається високий рівень кристалічності і клинотилолітової фази. Незначні зміни інтенсивностей ліній дифракційних віддзеркалень при $2\theta = 9,93$ і $26,60^\circ$ і трансформація смуг поглинання гідроксильних груп (OH, Si-OH, K-OH і Na-OH) свідчать про реорганізацію у водно-катионній підсистемі клинотилоліту, що не зачіпає його основного алюмосиликатного каркасу.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: наноклинотилоліт, гама-активаційний аналіз, рентгенівська дифрактометрія, ІЧ-спектроскопія, термообробка, кристалічність структури.

Высококремнистый природный цеолит - клиноптилолит общего состава - $[(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ с отношением $\text{Si}/\text{Al} \geq 4$ является наиболее распространенным и широко используемым природным сорбентом. Отчетливая селективность ионообменных свойств клиноптилолита к крупным ионам используется для сорбции цезия и стронция из радиоактивных отходов на АЭС, для удаления из сбросных вод NH_4^+ , а также для сорбции из промышленных выбросов аминов и тяжелых металлов [1]. Модифицированный природный клиноптилолит с определенным соотношением фаз служит катализатором при крекинге нефти. Использование клиноптилолита в качестве носителей катализаторов стало стимулом для развития нового, не криогенного способа обогащения природного газа [2]. Повышенная адсорбционная способность и высокая активность в реакциях ионного обмена обеспечивают эффективное применение клиноптилолита и в медицинских целях - для обезвреживания токсичных веществ и устранения интоксикации, для локальной терапии поврежденного поверхностного слоя и др. [3]. Наконец, отличные ионообменные свойства в сочетании с высокой стойкостью к воздействию агрессивных сред и радиации открывают новые возможности использования этого цеолита в качестве носителей (матриц) радиоактивных веществ.

Следует отметить, что во многих случаях (в медицине, атомной энергетике, экологии и пр.) клиноптилолит оказывается пригодным к применению только в тонкодисперсном состоянии, с размерами частиц от нескольких единиц до десятков и сотен нм. К примеру, в новой сорбционно - мембранной технологии для обезвреживания жидких радиоактивных отходов процесс извлечения радионуклидов возможен только с применением измельченного до наноразмеров порошка клиноптилолита.

Разнообразие практического применения клиноптилолита обусловлено его структурными особенностями. Самой примечательной из этих особенностей является наличие в его кристаллическом каркасе пустот и каналов, образованных 8 - и 10-членными тетраэдрическими кольцами $(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4$, расположенными в трех направлениях. Каркасная матрица клиноптилолита имеет отчетливое субслоистое строение и двумерную систему каналов с апертурой $3,0 \times 7,6$; $3,3 \times 4,6$ и $2,6 \times 4,7 \text{ \AA}$ [4]. Во внутрикристаллическом пространстве этого минерала вместе с обменными катионами содержатся молекулы кристаллогидратной, так называемой, («цеолитной») воды. Поскольку в элементарном звене $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]$ ион алюминия Al^{3+} , также как и Si^{4+} , находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает Si^{4+} , на каждый атом алюминия приходится один эквивалент одно - и двухвалентных внекаркасных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.), компенсирующих отрицательный заряд тетраэдрических групп. Именно активность внекаркасных катионов определяет возможность практического использования клиноптилолитов и, как следует из анализа экспериментальных данных, важнейшим фактором повышения активации катионов является правильный подбор условий предварительной обработки минерала перед его применением. Несмотря на то, что этой проблеме посвящены многочисленные исследования [1-4], многие представления о влиянии на активность катионов их размера, заряда, плотности и распределения в пористой структуре до сих пор остаются неясными.

Цель настоящей работы – изучение особенностей элементного и фазового состава нанопорошков температурно-модифицированной формы природного клиноптилолита и определение возможности его использования в качестве консервирующих матриц радионуклидов.

В работе проведена длительная - в течение шести часов - высокотемпературная обработка нанопорошков клиноптилолита при температурах 260 и 700°C. Определение содержания примесных элементов в наночастицах клиноптилолита выполнено при помощи гамма-спектрометрии. Экспериментальные данные о фазовом составе, структуре и межмолекулярном взаимодействии структурных групп исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии. Показано, что измельченные до наноразмеров образцы клиноптилолита после высокотемпературной обработки сохраняют высокий уровень кристалличности и клиноптилолитовой фазы.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве исходного материала был использован природный цеолит – клиноптилолит $(\text{NaK})_4\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ Сокирницкого месторождения участка «Саргич» (Украина). Измельченный до наноразмеров порошок клиноптилолита в течение 6 часов подвергали термообработке при температуре 250 и 750°C. Гамма-спектрометрия была использована для определения содержания урана-235, 238 тория-232 и калия-40 в наночастицах клиноптилолита. Измерения проведены с помощью $\text{Ge}(\text{Li})$ -детектора объемом 50 см³ и энергетическим разрешением 3,2 кэВ по линии 1332 ⁶⁰Со, оборудованного трехслойной (Pb-Cu-Al) фоновой защитой. Для установления фазового состава образцов клиноптилолита до и после термообработки использовали метод порошковой рентгенографии с применением плоских препаратов. Регистрация рентгенограмм осуществлялась на дифрактометре ДРОН-2 на медном излучении ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$) при напряжении 30 кВ и токе 10 мА в диапазоне углов от 5 до 60° при скорости сканирования 1°/мин. Присутствие клиноптилолитовой фазы определяли сравнением полученных результатов съемки рентгеновских дифрактограмм исследуемых образцов с результатами съемки эталонных образцов с известным содержанием клиноптилолита. Оценку относительной интенсивности пиков – отношение интенсивности каждой линии к интенсивности самой сильной линии на дифрактограмме (I_i/I_0) проводили по пятибалльной шкале (О.С. – очень сильная; С. – сильная; ср. – средняя; сл. – слабая; оч. сл. – очень слабая). Интенсивность отражения I_i определяли по максимальному значению интенсивности, т.е. по высоте пика в мм. Полученные данные

рентгеноструктурного анализа (РСА) сопоставляли с наиболее полным и постоянно обновляемым определителем фаз – с картотекой объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Кристалличность образцов оценивали по сумме площадей выбранных пиков. Состояние решеточных колебаний Si-O-Al связей в тетраэдрических позициях элементарной ячейки, а также содержание и изменение в размещении катионов и молекул воды во внекаркасной подсистеме клиноптилолита до и после термообработки изучали методом ИК-спектроскопии. Регистрация ИК-спектров проводилась на спектрофотометре Specord-75 IR в диапазоне частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ на образцах в виде таблеток, приготовленных методом прессования с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлен γ -спектр образца ($m=195 \text{ г}$) нанопорошка природного клиноптилолита при времени экспозиции ($t=5,0 \cdot 10^2 \text{ мин}$).

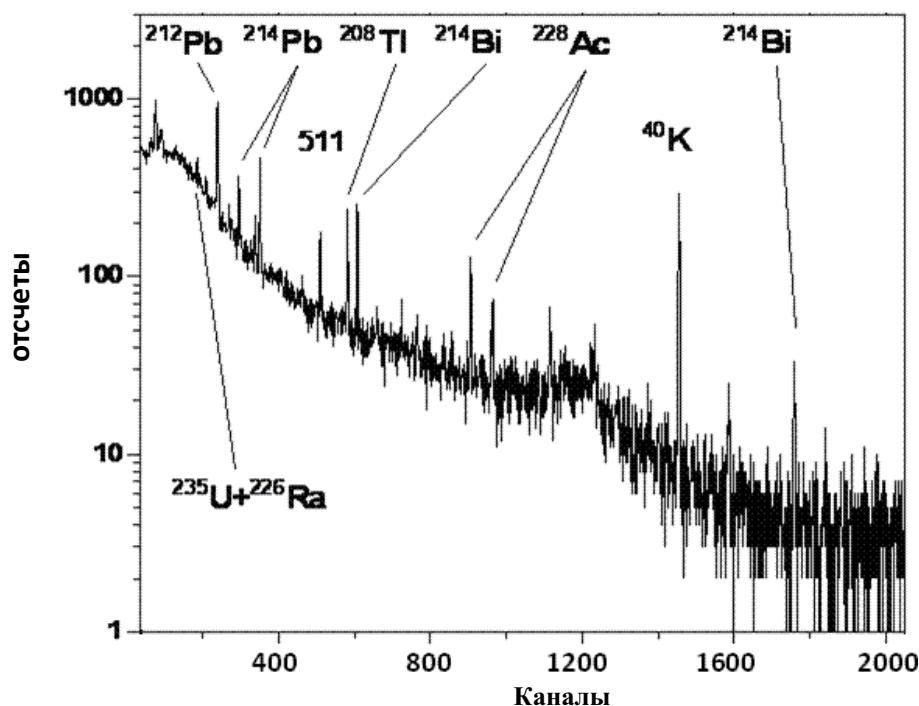


Рис. 1. Гамма-спектр нанопорошка клиноптилолита

Как видно из рис. 1, для клиноптилолита наблюдаются γ -линии превышающие фоновые и соответствующие радионуклидам ^{40}K и из семейств ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th . По интенсивностям линий γ -спектра определено содержание в клиноптилолите следующих элементов: U – $2,75 \cdot 10^{-6}$, Th – $1,06 \cdot 10^{-5}$ и K – $2,49 \cdot 10^{-2} \text{ г/г}$. Эти данные близки к паспортным данным образца клиноптилолита Сокирницкого месторождения: Th – 12 г/т и K_2O – $2,96\%$, т.е. $1,2 \cdot 10^{-5}$ и $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ г/г}$, соответственно.

Измерения после капсулирования образца клиноптилолита показали, что при неизменных интенсивностях γ -линий от радионуклидов ^{228}Ac и ^{40}K для ^{214}Pb , ^{214}Bi и ^{212}Pb , ^{208}Tl наблюдается их возрастание и совпадение активностей двух последних с активностью для ^{228}Ac . Это свидетельствует об уходе $\sim 15 \div 20 \%$ из незакапсулированного образца высокоподвижного газа радона (т.е. его радионуклидов, образующихся во всех трех радиоактивных семействах). Полученные результаты показывают, что содержание в образце Th и U примерно совпадает с распространенностью этих элементов в земной коре (Th $\approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ и U $\approx 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ г/г}$), а их отношение в образце (3,87) несколько выше чем среднее в коре (2,78).

На рис. 2 (кривые а, б и в) представлены дифрактограммы нанопорошков клиноптилолита в исходном состоянии и после термообработки при 260 и 700°C . Вид этих дифрактограмм – характер расположения интерференционных максимумов, их ширина и интенсивность – указывают на высокую кристалличность исследуемых образцов.

На всех трех кривых рис. 2 можно наблюдать, характерные для клиноптилолитовой фазы интерференционные максимумы – три в начале спектра при малых брэгговских углах $2\theta = 7,4, 9,93$ и $11,1^\circ$ и пару максимумов, отстоящих друг от друга на небольшом расстоянии при $2\theta = 22,5$ и $26,6^\circ$. Малые углы дифракции первых линий спектров свидетельствуют о больших размерах элементарной ячейки и о низкой конфигурационной симметрии кристаллов, характерных для морфологии клиноптилолита. Действительно, этот

вид природного цеолита, согласно минералогическим данным [5], кристаллизуется в моноклинной сингонии (призматический класс симметрии, пр.гр. $C2/m$) и представлен обычно кристаллами в виде пинакоида с развитыми боковыми гранями, размер элементарной ячейки которого достигает $\sim 2130 \text{ \AA}$.

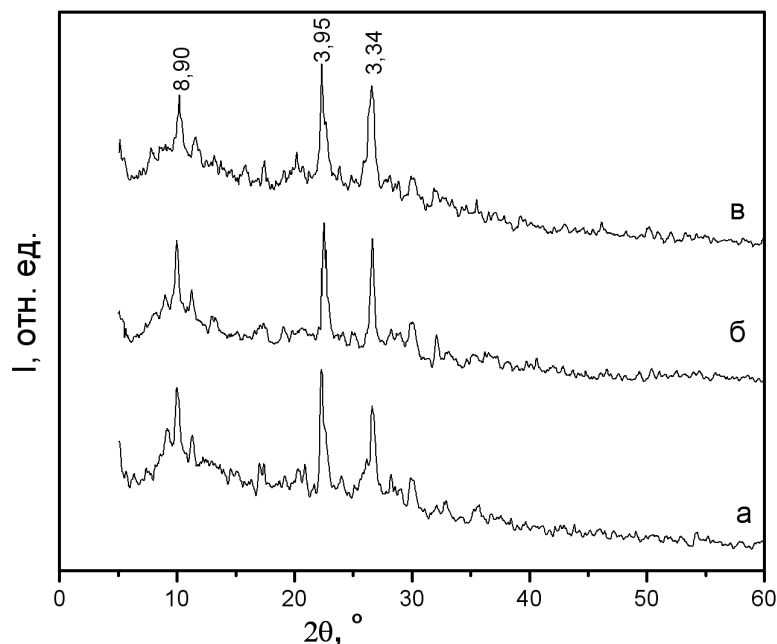


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошков клиноптилолита в исходном состоянии и после термообработки при 260° и 700°C.
а - исходный, б - 260°C, в- 700°C

Идентификация присутствующих в исследуемых образцах фаз подтверждает, что материал образцов содержит, в основном, клиноптилитовую фазу (выше 75%) и небольшое количество α -кварца, гематита и рутила. При проведении идентификации спектров руководствовались двумя параметрами — значением межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий. Содержание клиноптилолита, оценивали по интенсивности его базовых дифракционных отражений со значениями межплоскостных расстояний $d = 8,90 \text{ \AA}$, $7,97 \text{ \AA}$, $3,95 \text{ \AA}$, $2,97 \text{ \AA}$. Данные о межплоскостных расстояниях с указанием относительной интенсивности интерференционных максимумов для нанопорошка клиноптилолита в исходном состоянии приведены в табл. 1.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния природного клиноптилолита

Цеолит, месторождение, формула, состав	Межплоскостные расстояния, d , $\text{\AA}$
Клиноптилолит (Сокирница, Закарпатье, Украина) (NaK) ₄ Ca [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]•24H ₂ O Содержание, масс. % : SiO ₂ -66,7; Al ₂ O ₃ -12,3; Fe ₂ O ₃ -1,05; FeO-0,78; TiO ₂ -0,18; MnO-0,19; CaO-2,10; Na ₂ O-2,06; MgO-1,07; P ₂ O ₅ -0,04; K ₂ O-2,96; SO ₂ -0,04; F-0,03; H ₂ O-10,0	Базовые линии: 3,95 (О.С.) - 8,90(С.) - 7,97(ср.) - 2,97(ср.) Полный спектр: 11,7(ср.) - 9,4 (ср.) - 8,90(С.) - 7,97(ср.) - 6,80(сл.) - 5,89(ср.) - 5,24(сл.) - 4,66(ср.) - 4,47(ср.) - 4,30(ср.) - 3,95(О.С.) - 3,70(ср.) - 3,60(ср.) - 3,34(С.) - 3,16(ср.) - 3,06(сл.) - 2,97(ср.) - 2,76(ср.)
Клиноптилолит (Patagonia) (NaK) ₄ Ca [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]•24H ₂ O	Базовые линии* 3,93 (100) - 8,94(90) - 7,92 (80) - 11,9(40) Полный спектр: 11,9(40) - 8,94(90) - 7,92(80) - 6,82(70) - 5,93(50) - 5,57(10) - 5,25(20) - 4,63(60) - 4,34(60) - 4,11(30) - 3,93(100) - 3,71(40) - 3,55(50) - 3,42(70) - 3,17(50) - 3,08(40) - 2,96(70) - 2,78(60)

* JCPDS 24-319 (JCPDS — Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) опытных и табличных значений d и относительной интенсивности линий однозначно указывает на доминирующую в образцах клиноптилитовую фазу. Для

сравнения в этой же таблице представлены данные, полученные для образцов клиноптилолита другого месторождения (Patagonia) [6]. Базовые отражения, определяющие топологию клиноптилолитовой фазы, в обоих образцах практически совпадают. Некоторые различия в значениях межплоскостных расстояний и интенсивностей отражений можно объяснить тем, что эти образцы, хотя и незначительно, но могут отличаться по химическому и стехиометрическому составу. Согласно химическому анализу, содержание основной фазы (клиноптилолита) в обоих образцах составляет не менее 75%, а концентрации примесных фаз таких, как α -кварц, рутил, гематит и др., в этих минералах могут и различаться друг от друга. Кроме этого, линии клиноптилолита могут совпадать с линиями других цеолитных фаз (гейландит, морденит, монтмориллонит и др.), которые в малых количествах обычно присутствуют в клиноптилолите.

Присутствие кристаллического кварца можно обнаружить только по характерным для этой фазы малоинтенсивным линиям со значениями $d = 4,23$ и $2,46$ Å, поскольку основной максимум ($d = 3,33$ Å) практически полностью совпадает с базовой линией клиноптилолита ($d = 3,34$ Å). По этой же причине было затруднительно однозначно идентифицировать и рутил (TiO_2), так как на характерные для этой фазы линии с $d = 3,22$ и $2,49$ Å происходит наложение линий других фаз (клиноптилолита и α -кварца). О наличии рутила в составе образца можно было судить только по слабому пику со значением $d = 1,696$ Å. В отличие от α -кварца и рутила, гематит идентифицируется достаточно легко – на его присутствие в образцах указывают небольшие пики в конце спектра со значениями $d = 3,67$, $2,69$ и $2,51$ Å. На основании проведенного фазового анализа можно утверждать, что материал исходного образца содержит, в основном, клиноптилолитовую фазу (выше 75%) и небольшое количество α -кварца, гематита и рутила.

Что касается термообработанных образцов то, как уже отмечалось выше, их дифрактограммы по внешнему виду аналогичны дифрактограмме клиноптилолита в исходном состоянии. При сравнении спектров на рис. 2 (кривые а, б и в) не обнаружено ни сдвигов интерференционных максимумов, ни искажений их формы. Замеченные различия в дифрактограммах, связаны только с изменением интенсивности линий некоторых базисных отражений. А именно, после выдержки при 260°C наблюдается слабое понижение интенсивности линии при $2\theta = 9,93^\circ$ ($d = 8,90$ Å) и более значительное уменьшение интенсивности пика при $2\theta = 26,60^\circ$ ($d = 3,34$ Å). После термообработки при 700°C – уменьшаются интенсивности пиков при $2\theta = 9,93^\circ$ и при $2\theta = 11,10^\circ$ ($d = 7,97$ Å), в то время как, пик при $2\theta = 26,60^\circ$, по сравнению с исходным состоянием, увеличивается по высоте почти в 1,2 раза. Отметим, что в обоих случаях неизменной оставалась интенсивность самого сильного базисного отражения клиноптилолита при $2\theta = 22,60^\circ$ ($d = 3,95$ Å). Проведенный рентгенофазовый анализ образцов клиноптилолита до и после выдержки при высокой температуре не приводит к изменению углов рассеивания, а оказывает влияние только на интенсивность характеристических линий, причем снижение интенсивности различных характеристических линий происходит неравномерно. Это свидетельствует о том, что наряду с возможным частичным разрушением кристаллической структуры решетка клиноптилолита становится более дефектной.

Обнаруженные изменения интенсивностей линий в дифрактограммах термообработанного клиноптилолита являются, на наш взгляд, следствием изменений в катионной подсистеме этого минерала. Известно, что цеолитная вода, заполняющая внутренние полости каркаса и соединяющие их каналы, легко выделяется при медленном нагревании до $150 - 400^\circ\text{C}$ [1]. Этот процесс дегидратации сопровождается разрушением аквакомплексов $\text{Mn}^{n+}(\text{H}_2\text{O})_x$, свободно плавающих внутри полостей каркаса. Освободившиеся при этом катионы мигрируют в различные кристаллографические места цеолитной решетки и жестко связываются с кислородными атомами алюмокремниевых тетраэдров. Пространственная координация катионов при этом существенно изменяется. Новое позиционное расположение катионов и образование новых связей с кислородом каркаса изменит плотность расположения атомов вблизи базисных плоскостей кристаллической решетки, что в результате приведет к изменению структурного фактора рассеяния рентгеновского излучения, определяющего интенсивность дифрагированной волны, т.е. интенсивность пика на дифрактограмме.

Дополнительно, используя уравнение Шеррера [7], был определен средний размер наночастиц клиноптилолита:

$$L = 0,9\lambda / B \cos \theta,$$

где L – размер наночастицы, B – полуширина на полувысоте пика, θ – угол, соответствующий дифракционному максимуму при 2θ , λ – длина волны рентгеновского излучения. По результатам расчета средний размер частиц тестируемого порошка составил ~ 32 нм.

На рис. 3 (кривые а, б, в) представлены ИК-спектры образцов наноклиноптилолита – до и после термообработки при 260 и 700°C .

Как видно из рисунка, спектр исходного образца (рис. 3, кривая а), существенно отличается от двух, практически одинаковых, спектров образцов после термообработки (кривые б, в). В ИК-спектре исходного образца обращают на себя внимание широкие, сглаженные контуры полос, характерные для водонасыщенной разности клиноптилолита [8]. Напротив, в спектрах термообработанных образцов наблюдаются интенсивные полосы поглощения решеточных колебаний тетраэдрических связей Si-O-Al, типичные для кристаллических мономинеральных цеолитов [9]. Можно заметить, что контур каждой из широких полос в спектре исходного образца практически полностью соответствуют суммарной огибающей для индивидуальных узких полос серии

частот в спектрах термообработанных образцов.

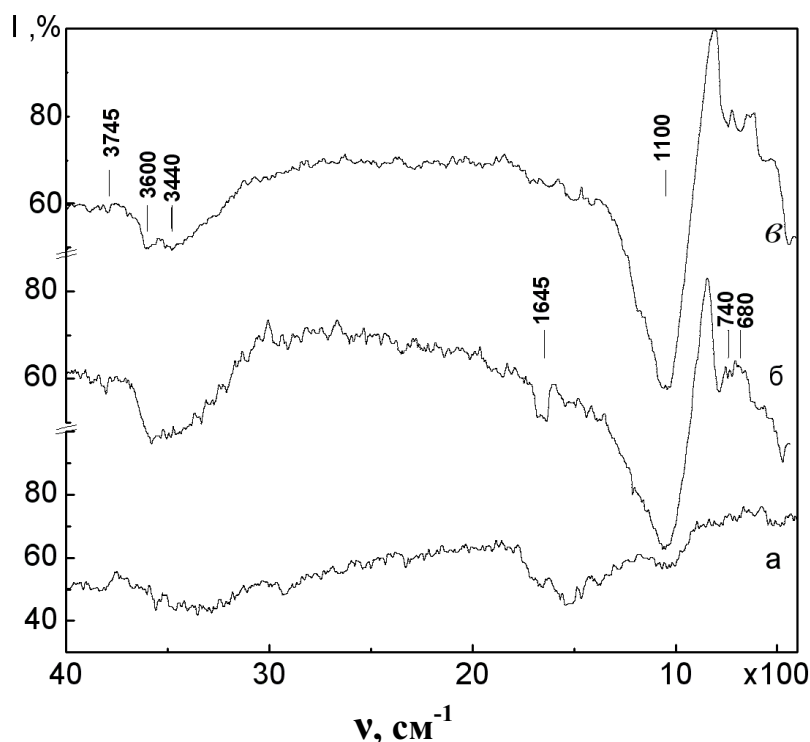


Рис. 3. ИК-спектры образцов наноклиноптилолита до и после термообработки.
а - исходный, б- 260°C, в-700°C

Более подробное рассмотрение, приведенных на рис. 3 (кривые а, б, в), спектров показывает, что основные проявленные на них полосы относятся к валентным связям кремния и алюминия с кислородом и водорода с кислородом. В дальней ИК-области ($\nu \leq 1150 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются характерные для структуры цеолитов полосы поглощения 680, 740 и $1060\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$, ассоциируемые с решеточными колебаниями внешне-тетраэдрических связей Si-O-Al [8]. Наряду с этим в ИК-спектре присутствуют полосы при $1640\text{--}1650$ и $3620\text{--}3440 \text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям О-Н - связей в цеолитной воде и гидроксильных группах - Si-OH, К-ОН, Na-OH, Ca-(OH)₂. В области 1340 см^{-1} проявляется полоса, соответствующая колебаниям Si-O - связей в кристаллическом кварце. В образцах отмечается также незначительное количество аморфного кремнезема - полоса поглощения при 805 см^{-1} . В области $420\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются мелкие максимумы, соответствующие колебаниям Me-O связей в оксидах примесных металлов (гематита, рутила и др.)

После термообработки при 260 и 700°C в ИК - спектрах клиноптилолита наблюдаются значительные изменения, свидетельствующие о происходящих в образцах процессах дегидратации. Если судить по интенсивности полосы деформационных колебаний воды (1645 см^{-1}), то можно утверждать, что основная масса молекулярно - сорбированной воды теряется уже после термообработки при 260°C. Однако, интенсивность этой полосы уменьшается до нуля только после выдержки образцов при 700°C. Дополнительно, в обоих спектрах наблюдается значительное понижение интенсивностей полос, ассоциируемых с валентными колебаниями свободной воды в цеолитах (3600 и 3440 см^{-1}) и полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям гидроксильных групп ($3750\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$). Причем полосы поглощения гидроксильных групп наблюдаются после термообработки и при 260 и при 700°C: оба спектра характеризуются типичным набором полос - 3745 , 3635 и 3580 см^{-1} . Гидроксильные группы, соответствующие полосе поглощения при 3745 см^{-1} , могут быть отнесены к Si-OH группировкам, обычно локализующихся на структурных дефектах. Эта полоса самая слабая и наблюдается практически во всех спектрах природных цеолитов независимо от типа катионов. Напротив, интенсивность полос поглощения в области $3500\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ зависит от катионного состава цеолитов - сильные в спектрах гейландита и слабые в спектрах клиноптилолита, что соответствует уменьшению в клиноптилолите концентрации двухвалентных катионов. В контексте этого факта заметное понижение интенсивности широкой полосы в интервале $3650\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ можно объяснить, в основном, эффектом уменьшения Ca - (OH)₂. Заметим, что освободившийся из гидроксида ион Ca^{2+} , наряду с другими ионами (K^+ , Na^+ и др.), легко мигрирует и встраивается в кристаллическую структуру клиноптилолита. Изменения в ИК-спектрах в области $3750\text{--}3450 \text{ см}^{-1}$ особенно отчетливо проявляются в спектре образца, обработанного при 700°C (рис. 3, кривая в). Можно утверждать, что в образце после обработки при 700°C присутствуют только структурные ОН - группы и продукты их дегидроксилирования. Причем ОН - группы - это группы, образованные при

дегидратации, а не исходная молекулярная «цеолитовая» вода. Эти группы связаны с каркасом цеолита и поэтому являются более термоустойчивыми, по сравнению с исходной кристаллогидратной водой.

Рассмотренные выше процессы дегидратации, свидетельствуют о развитии при высоких температурах интенсивной диффузионной подвижности частиц в каналах и полостях цеолита. Можно полагать, что в случае диффузии H_2O и катионов изменение межмолекулярного взаимодействия внутри цеолита приведет к реорганизации водно-катионных ансамблей и к формированию новой внекаркасной подсистемы. С другой стороны это означает, что высокотемпературная обработка приводит к удалению нецеолитных компонентов и, следовательно, увеличивает концентрацию клиноптилолитовой фазы в образцах.

Таким образом, с помощью гамма-спектрометрии, рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии в работе получены экспериментальные свидетельства высокой чистоты и высокой устойчивости нанопорошков природного клиноптилолита к высокотемпературному воздействию. Результаты проведенных исследований указывают на то, что в процессе длительной обработки при повышенных температурах (260 и 700°C) образцы наноклинноптилолита не претерпели существенных изменений в своем фазовом составе и сохранили исходную кристаллическую структуру. Это означает, что они по своим структурным свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемых к их применению в качестве носителей радиоактивных веществ.

ВЫВОДЫ

1. Проведены экспериментальные исследования элементного и фазового состава, кристаллической структуры и характера молекулярного взаимодействия в образцах природного и термообработанного при 260 и 700°C наноклинноптилолита.

2. Для определения содержания примесных элементов в наночастицах клиноптилолита использована гамма-спектрометрия. По интенсивностям линий γ -спектра получены оценки содержания Th и U в образце и показано, что их концентрация в клиноптилолите ($Th = 1,06 \cdot 10^{-5}$ и $U = 2,75 \cdot 10^{-6}$ г/г) примерно совпадает с распространенностью этих элементов в земной коре ($Th \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ и $U \approx 3,6 \cdot 10^{-6}$ г/г).

3. По результатам рентгенографического и ИК-спектроскопического исследования установлено, что в модифицированных образцах сохраняется высокий уровень кристалличности и клиноптилолитовой фазы.

4. Наблюдающиеся изменения интенсивностей линий дифракционных отражений при $2\theta = 9,93$ и $26,60^\circ$ и трансформация полос поглощения гидроксильных групп (ОН, Si-ОН, К-ОН и Na-ОН) свидетельствуют о реорганизации, происходящей в процессе термообработки в водно-катионной подсистеме клиноптилолита, не затрагивающей его основного алюмосиликатного каркаса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Челищев Н. Ф., Беренштейн Б. Г., Володин В. Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. – М. Недра, 1987. – 176 с.
2. Faghihian H., Talebi M., Piruozi M. Adsorption of Nitrogen from Natural Gas by Clinoptilolite // J.Iran. Chem.Soc. – 2008. – Vol.5. – P. 394-399.
3. Dimova L., Kirov G., Petrov O., Lihareva N. Zn - exchanges clinoptilolite from Beli plast deposit, Eastern Rhodopes, Bulgaria // Geosciences 2008. PROCEEDINGS. - Bulgarian Geological Society, Sofia. -2008. – P. 21-22.
4. Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. Строение и диффузионная подвижность внекаркасной подсистемы в гидратированных аммонийных формах цеолитов клиноптилолита и шабозита // Журн. структур. химии. – 2002.- Т. 43. С. 642-648.
5. Семушкин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 127 с.
6. Selected powder diffraction data minerals JCPDS (JCPDS 6-0239). USA. 1974. – 833 p.
7. Klug H., Alexander L. X-ray Diffraction Procedure. – Wiley: New York, 1962. – 125 p.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. - М.: Мир, 1976. – 781 с.
9. Болдырев А.И. ИК спектры минералов. - М.: Недра. 1976. – 76 с.