

Kraków, 14 lutego 2017

Artur Kuligiewicz

Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk

Tytuł rozprawy doktorskiej: **The refinement of adsorbed water structure in smectites using infrared spectroscopy and thermogravimetric studies**

Polski tytuł: **Uściślenie struktury wody zaadsorbowanej w smektytach przy użyciu pomiarów spektroskopii w podczerwieni oraz termogravimetrycznych**

Promotor: dr hab. Arkadiusz Derkowski, prof. ING PAN

Abstract

Smectites are important constituents of sedimentary rocks and in numerous cases they control key rock properties such as water sorption capacity and cation exchange capacity. The detailed knowledge of smectite hydration state including position and bonding of H₂O molecules is therefore crucial. This thesis aims at the refinement of the structure of adsorbed H₂O molecules in smectite using Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIRS) and thermogravimetric (TG) analysis. Special attention was paid to solving the issue of overlap between mid-infrared signature of the molecular, adsorber H₂O and structural OH groups of smectite, and exploring the possibility of using water molecules as a probe of smectite properties. In addition, the quantification of molecular water fraction which is interacting with the structure of smectite the most strongly, so called tightly bound water (TBW), was performed along with an analysis of smectite dehydration behavior. Investigations were performed on a series of dioctahedral smectites of pre-determined crystal-chemical composition and structure, representing virtually the whole variability of chemical composition and 2:1 layer structure found in nature. The results showed that the method employing D₂O-saturation is an effective Tool for removing the overlap between stretching bands originating from hydroxyl groups in the 2:1 layer and the adsorbed water. Subsequent examination of an unperturbed envelope of O-D stretching bands revealed that the position of a sharp, high frequency component of this envelope shows a linear correlation with a smectite layer charge. Based on this finding, a new method of the layer charge measurement in smectites was proposed. Thermogravimetric investigations of smectite dehydration resulted in calculating amounts of TBW for a wide collection of smectites at different temperatures.

Main factors controlling TBW content were temperature and interlayer cation hydration enthalpy, with drying time and 2:1 layer structure being significant only in particular cases. Calculation of activation energies of dehydration were performed for TBW and the fraction of water dominated by H₂O molecules not involved in strong interactions with a smectite structure. Based on results and calculations, it was proposed that TBW is strongly bound to interlayer cations and its removal is not finished before onset of dehydroxylation.

Key words: smectite, Infrared Spectroscopy, thermal analysis, D₂O, layer charge, activation Energy

Streszczenie

Smektyty są ważnym składnikiem skał sedymentacyjnych, który w głównej mierze kontroluje ich zdolność sorpcyjną wody i pojemność kationowymienną. Z tego powodu szczegółowa znajomość mechanizmów hydratacji smektytów jest istotna. Celem niniejszej pracy jest uszczegółowienie struktury wody zaadsorbowanej przez smektyty przy użyciu fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni oraz analizy termogravimetrycznej. Główny nacisk został położony na rozwiązanie problemu nakładania się pasm drgań rozciągających strukturalnych grup OH oraz wody międzypakietowej w zakresie średniej podczerwieni, zbadanie potencjału wykorzystania cząsteczek wody jako sondy właściwości smektytu oraz na obliczenie ilości wody zaadsorbowanej najsilniej związanej ze strukturą smektytu. W badaniach wykorzystano kolekcję próbek smektytów dioktaedrycznych, która obejmowała praktycznie całą zmienność składu chemicznego i struktury pakietu 2:1 występującą w naturze. Wyniki pozwoliły na stwierdzenie, iż metoda nasycania smektytów D₂O, jest bardzo efektywną metodą rozdzielającą pasma drgań rozciągających strukturalnych grup OH i grup OH zaadsorbowanych cząsteczek H₂O. Badanie tych pasm cząsteczek wody, w formie D₂O, wykazały, że pozycja wąskiego pasma rozciągającego grup OD o wysokiej częstotliwości jest liniowo skorelowana z ładunkiem pakietu 2:1. Pozwoliło to na opracowanie nowej metody pomiaru ładunku smektytu. Badania termogravimetryczne dehydratacji smektytu pozwoliły na dokładne obliczenie zawartości wody silnie związanej w różnych temperaturach dla szerokiej kolekcji smektytów. Głównymi czynnikami wpływającymi na zawartość wody silnie związanej były temperatura oraz entalpia hydratacji kationu międzypakietowego. Czas suszenia oraz struktura pakietu 2:1 miały znaczenie jedynie w szczególnych przypadkach. Dodatkowo, obliczono energie aktywacji dehydratacji

dla wody silnie związanej oraz dla wody zaadsorbowanej niezwiązanej silnymi oddziaływaniami z pakietem 2:1. Na podstawie obliczeń została wysunięta hipoteza, iż woda silnie związana zaangażowana jest w silne oddziaływania z kationem międzypakietowym, a jej usuwanie w czasie ogrzewania nie jest zakończone przed rozpoczęciem dehydroksylacji pakietu 2:1.

Słowa kluczowe: smektyt, spektroskopia w podczerwieni, analiza termiczna, ładunek pakietu, energia aktywacji