

ΠΡΟΔΡΟΜΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ (μΡΙΧΕ, FT-IR/IR-μs, RBS) ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΠΑΛΛΑΔΙΟΥ ΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΝ ΓΡΑΝΙΤΙΚΟΥ ΒΙΟΤΙΤΗ

Γκοντελίτσας Α.¹, Κόκκορης Μ.², Χαρισσόπουλος Σ.³, Ζορμπά Τ.⁴, Παρασκευόπουλος Κ.⁴
και Μισαηλίδης Π.⁵

¹ Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15784 Αθήνα,
agodel@geol.uoa.gr

² Τμήμα Φυσικής, ΕΜΠ, Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου, 15780 Αθήνα, kokkoris@central.ntua.gr

³ Ινστιτούτο Πυρηνικής Φυσικής, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», 15310 Αγία Παρασκευή,
sharisop@inp.demokritos.gr

⁴ Τμήμα Φυσικής, ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη, kpar@auth.gr

⁵ Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ, 54124 Θεσσαλονίκη, misalid@chem.auth.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα ανακοίνωση παρουσιάζονται, για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία, προκαταρκτικά πειραματικά αποτελέσματα σχετικά με τη ρόφηση από υδατικά διαλύματα συμπλόκων ιόντων παλλαδίου ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) στην επιφάνεια κρυστάλλων γρανιτικού βιοτίτη. Η διερεύνηση του χημικώς τροποποιημένου φυλλοπυριτικού ορυκτού πραγματοποιήθηκε κυρίως με χρήση προηγμένων, μή-καταστροφικών, φασματοσκοπικών τεχνικών (μΡΙΧΕ, FT-IR/IR-μs, RBS).

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της αντίδρασης διαλελυμένων ιόντων βαρέων μετάλλων με τις επιφάνειες διαφόρων στερεών γεω-υλικών αποτελεί ένα σχετικά νέο πεδίο έρευνας των Φυσικών Επιστημών που συνεπάγεται σημαντικές τεχνολογικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Η διερεύνηση των φυσικοχημικών διεργασιών (διαλυτοποίηση, ρόφηση, ανάπτυξη κρυστάλλων) που λαμβάνουν χώρα στις διεπιφάνειες, καθώς και οι χημικές και δομικές αλλαγές που παρατηρούνται στις επιφανειακές στοιβάδες των κρυστάλλων των ορυκτών, μπορούν να διασαφηνισθούν με συνδυασμένη εφαρμογή σύγχρονων μικροσκοπικών και φασματοσκοπικών τεχνικών (π.χ. Godelitsas et al. 2003). Επιπλέον είναι γνωστό ότι η συμπεριφορά των ορυκτών σε υδατικά μέσα και κατά συνέπεια η χημική δραστηριότητα των επιφανειών τους, εξαρτώνται άμεσα τόσο από την χημική τους σύσταση όσο και από τη χωρική διάταξη των δομικών μονάδων του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι τα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης κ.λ.π.) εξαιτίας της σύστασής τους εμφανίζονται ιδιαίτερα ευπαθή και αντιδρούν πολύ εύκολα με διαλελυμένα ιόντα βαρέων μετάλλων, ενώ το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση ορισμένων τεκτοπυριτικών και φυλλοπυριτικών ορυκτών (ζεόλιθοι, ορυκτά της αργίλου, μαρμαρυγίες) και οξειδίων μετάλλων (οξειδία του Mn) τα οποία είναι μιν ανθεκτικά σε διαλύματα αλλά λόγω της μικροπορώδους ή και στρωματώδους δομής τους έχουν αυξημένες ειδικές επιφάνειες και αξιοσημείωτες ροφητικές-ιοντοανταλλακτικές ιδιότητες. Ο βιοτίτης είναι ένα πολύ κοινό φυλλοπυριτικό ορυκτό η επιφάνεια του οποίου φαίνεται να εμφανίζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα, όσον αφορά αντιδράσεις με ιόντα βαρέων μετάλλων, έναντι άλλων ορυκτολογικών συστατικών (π.χ. χαλαζίας, άστριοι) των πετρωμάτων στα οποία εμφανίζεται (π.χ. Farquhar et al. 1997). Στην παρούσα ανακοίνωση παρουσιάζονται, για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία, ορισμένα προκαταρκτικά αποτελέσματα που αφορούν τη φασματοσκοπική διερεύνηση της επιφάνειας κρυστάλλων τυπικού γρανιτικού βιοτίτη έπειτα από αντίδραση σε υδατικό διάλυμα με αμμωνιακά σύμπλοκα ιόντα του δισθενούς Pd. Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν τεχνικές επιφανειακής ανάλυσης βασισμένες σε δέσμες ιόντων (μΡΙΧΕ, RBS) καθώς και φασματοσκοπία -μικροσκοπία υπερύθρου (FT-IR, IR-μs). Οι έως τώρα συναφείς μελέτες για γρανιτικό βιοτίτη αναφέρονται σε ροφημένα ιόντα λανθανιδών και ακτι-

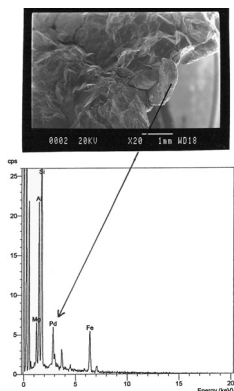
νιδών (Ce, Nd, Th, και κυρίως U(VI)) αλλά και σε ιόντα του δισθενούς Hg (Alonso et al. 2003a,b, Berry et al. 1993,1994, Dran et al. 1988, Misaelides et al. 1998,2001). Αξίζει να σημειωθεί, στα πλαίσια της παρούσας ανακοίνωσης, η γενικότερη σχετική έλλειψη βιβλιογραφίας για αντιδράσεις ιόντων πλατινοειδών (PGE) με ορυκτά σε υδατικά διαλύματα παρά το συνεχώς αυξανόμενο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον που σχετίζεται με τους καταλύτες των αυτοκινήτων (π.χ. Sures et al. 2002).

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

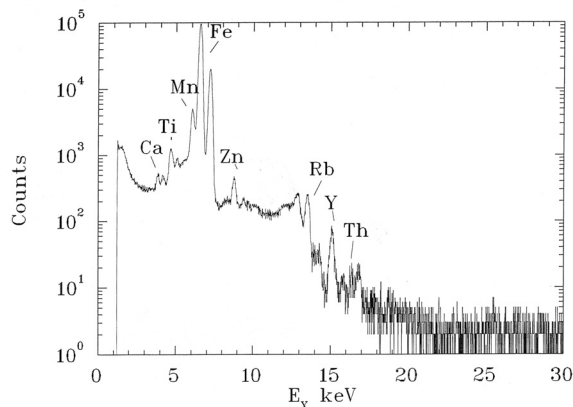
Λεπτές-στιλπνές τομές δειγμάτων εμπορικού γρανίτη, που περιείχαν ευδιάκριτους κρυστάλλους τυπικού βιοτίτη, αφήθηκαν να αντιδράσουν για μία εβδομάδα με υδατικό διάλυμα $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1000 ppm Pd) σε συνθήκες εργαστηριακού περιβάλλοντος. Στη συνέχεια εκπλύθηκαν επανειλημμένα με αποσταγμένο ύδωρ ώστε να απομακρυνθούν τυχόν φυσιοροφημένα χημικά συστατικά, και μετά ξηράθηκαν στον αέρα. Οι κρύσταλλοι του γρανιτικού βιοτίτη μελετήθηκαν, τόσο πριν όσο και μετά από την αντίδραση, με μικροαναλυτή πρωτονίων (Scanning Proton Microprobe - μPIXE) χρησιμοποιώντας δέσμες πρωτονίων 3 MeV από τον 4 MV Dynamitron Tandem επιταχυντή του Πανεπιστημίου Ruhr του Bochum, καθώς και με φασματοσκοπία οπισθοσκεδασμού κατά Rutherford (RBS) χρησιμοποιώντας δέσμες 3 MeV σωματίων-α από τον 4.5 MV επιταχυντή Tandem του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Επίσης, πραγματοποιήθηκε καταγραφή των ροφημένων στο ορυκτό αμμωνιακών συμπλόκων του Pd χρησιμοποιώντας μικροσκόπιο υπερύθρου (IR- μs) της Perkin Elmer, ενώ είχε προηγηθεί διερεύνηση των αρχικών υλικών σε δισκία KBr με φασματόμετρο υπερύθρου Bruker IFS 113v. Τέλος, διάφορα θραύσματα γρανίτη εξετάσθηκαν και με σαρωτικό ηλεκτρονικό μικροσκόπιο Jeol JSM 840-A / Link 10000 AN EDS.

3 ΠΡΟΔΡΟΜΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

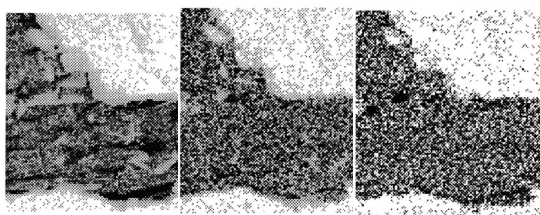
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται μικροφωτογραφία από SEM ενός κρυστάλλου γρανιτικού βιοτίτη έπειτα από την αντίδραση με υδατικό διάλυμα $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, καθώς και το αντίστοιχο φάσμα EDS το οποίο αποδεικνύει την ύπαρξη του μετάλλου στην επιφάνεια του ορυκτού. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στα φάσματα των υπόλοιπων ορυκτών του πετρώματος δεν εμφανίσθηκαν κορυφές του Pd, ενώ στην περίπτωση του βιοτίτη οι μεγαλύτερες σε ένταση κορυφές αναλογούν σε σημεία των ακμών του κρυστάλλου. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται το φάσμα μPIXE του αρχικού βιοτίτη, όπου και φαίνονται οι κορυφές ορισμένων κύριων στοιχείων, καθώς και των περιεχόμενων στο ορυκτό ιχνοστοιχείων, ενώ στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται επιλεγμένοι στοιχειακοί χάρτες μPIXE (από τη λεπτή-στιλπνή τομή) και πιο συγκεκριμένα χάρτες που αφορούν στην κατανομή Fe, Ti, και Zn. Ο χάρτης κατανομής του Pd, μετά από την αντίδραση (σε επίπεδα ppm), είναι παρόμοιος με αυτούς των αρχικών ιχνοστοιχείων, όπως π.χ. του Zn, με σχεδόν ομογενή κατανομή του μετάλλου σε όλη τη μάζα του κρυστάλλου. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά τμήματα των φασμάτων απορρόφησης FT-IR τόσο του αρχικού βιοτίτη (με κύρια κορυφή $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) όσο και του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ με κύρια κορυφή $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ η οποία μπορεί να αποδοθεί στις δονήσεις του αμμωνιακού συμπλόκου του δισθενούς Pd (π.χ. Drozdova et al. 1999).



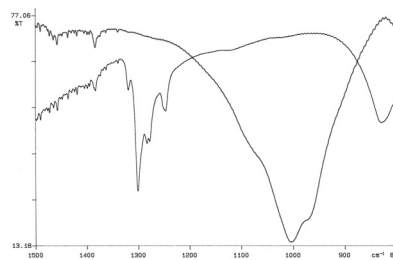
Σχήμα 1. Δεδομένα SEM-EDS για Pd ροφημένο στην επιφάνεια γρανιτικού βιοτίτη



Σχήμα 2. Φάσμα μPIXE του βιοτίτη

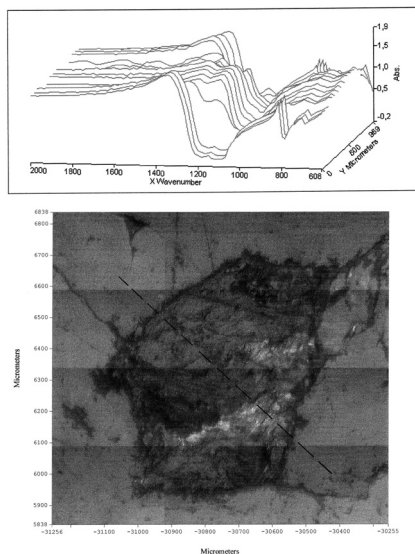


Σχήμα 3. Χάρτες μPIXE της κατανομής Fe, Ti, και Zn στην επιφάνεια του αρχικού βιοτίτη

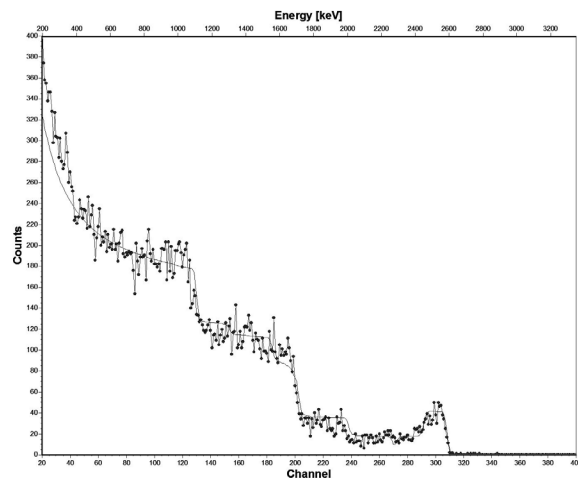


Σχήμα 4. Φάσματα απορρόφησης FT-IR του αρχικού βιοτίτη και του $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$

Η ίδια ακριβώς κορυφή είναι αυτή η οποία καταγράφεται στα φάσματα του Σχήματος 5, που ελήφθησαν με το IR-μs από την επιφάνεια του βιοτίτη έπειτα από την αντίδραση, αποδεικνύοντας την ύπαρξη όχι απλώς του μετάλλου αλλά του συμπλόκου ιόντος $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Το μέγεθος του συγκεκριμένου επιπέδου τετραγωνικού συμπλόκου είναι $\sim 7.5 \text{ \AA}$ (Pommier & Gélín 1999) και βεβαίως ο μηχανισμός με τον οποίο ροφείται από το υδατικό διάλυμα στην επιφανειακή δομή του βιοτίτη είναι αντικείμενο υπό εξέταση. Υπάρχει πάντως η πιθανότητα να μη διαχέεται αντικαθιστώντας ιόντα στους ενδοστρωματικούς χώρους του επιφανειακού κρυσταλλικού πλέγματος του φυλλοπιριτικού ορυκτού, αλλά να ροφείται σχηματίζοντας χημικούς δεσμούς σε θέσεις δομικών ατελειών της επιφάνειας οι οποίες δημιουργούνται από παράλληλες αντιδράσεις διαλυτοποίησης. Πάντως η εισχώρηση των συμπλόκων ιόντων του Pd, έως κάποιο βάθος σε ναοκλίμακα, στις επιφανειακές στοιβάδες των κρυστάλλων του βιοτίτη αποδεικνύεται από τα φασματοσκοπικά δεδομένα RBS (Σχήμα 6, Πίνακας 1) τα οποία προέκυψαν στα πλαίσια της διερευνητικής εργασίας. Τα ανωτέρω προκαταρκτικά αποτελέσματα αποτελούν, όπως σημειώθηκε και στην εισαγωγή της παρούσας ανακοίνωσης, και τα πρώτα στοιχεία της διεθνούς βιβλιογραφίας σχετικά με την αντίδραση ιόντων δισθενούς Pd με την επιφάνεια βιοτίτη και γενικότερα με την επιφάνεια κρυστάλλων φυλλοπιριτικών ορυκτών.



Σχήμα 5. Οπτική εικόνα από το IR-μs και τρισεξάδομη παρουσίαση συνεχόμενων φασμάτων που ελήφθησαν με γραμμική σάρωση της επιφάνειας του βιοτίτη



Σχήμα 6. Φάσμα RBS από την επιφάνεια του βιοτίτη

Πίνακας 1. Ανάλυση στόχου (δέσμη 3 MeV, σωματάρια α)

Πάχος ($\times 10^{15}$ at/cm ²)	Pd
2200	0.012
2600	0.005
50000	-

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Alonso U., Missana T., Patelli A., Ravagnan J. & Rigato V. 2003a. RBS and μ PIXE analysis of uranium diffusion from bentonite to the rock matrix in a deep geological waste repository. *Nucl. Instr. Meth. B*, 207, 195-204.
- Alonso U., Missana T., Patelli A., Rigato V. & Rivas P. 2003b. Study of contaminant transport into granite microfractures using nuclear ion beam techniques. *J. Contam. Hydrol.*, 61, 95-105.
- Berry J.A., Bishop H.E., Cowper M.M., Fozard P.R., McMillan J.W. & Mountfort S. 1993. Measurement of the sorption of actinides on minerals using microanalytical techniques. *Analyst*, 118, 1241-1246.
- Berry J.A., Bishop H.E., Cowper M.M., Fozard P.R. & McMillan J.W. 1994. The use of microanalytical techniques to measure the distribution of uranium and plutonium sorbed on rocks and minerals. *Radiochim. Acta*, 66/67, 243-250.
- Dran J.-C., Della Mea G., Paccagnella A., Petit J.-C. & Menager M.-T. 1988. Sorption of actinide analogues on granite minerals studied by MeV ion beam techniques. *Radiochim. Acta*, 44/45, 299-304.
- Drozdova L., Novakova J., Schulz-Ekloff G. & Jaeger N.I. 1999. Ship-in-bottle synthesis of palladium carbonyl complexes in NaY and NaX zeolites via the direct carbonylation of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. *Micropor. Mesopor. Materials*, 28, 395-403.
- Farquhar M., Vaughan D., Hughes C., Charnock J. & England K. 1997. Experimental studies of the interaction of aqueous metal cations with mineral substrates: Lead, cadmium, and copper with perthitic feldspar, muscovite, and biotite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3051-3064.
- Godelitsas, A., Astilleros J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S. & Putnis, A. 2003. Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 37(15), 3351-3360.
- Misaelides P., Godelitsas A., Stephan A., Meijer J., Rolfs C., Harissopoulos S., Kokkoris M. & Filippidis A. 1998. Application of proton microprobe and ¹²C-Rutherford Backscattering Spectroscopy to the identification of Hg(II)-cations sorbed by granite minerals. *Radiochim. Acta*, 83, 43-50.
- Misaelides P., Godelitsas A., Harissopoulos S. & Anousis I. 2001. Interaction of granitic biotite with selected lanthanides and actinides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 247, 325-328.

- Pommier B & Gélín P. 1999. On the nature of Pd species formed upon exchange of H-ZSM-5 with Pd(NH₃)₄²⁺ and calcination in O₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1665-1672.
- Sures B., Zimmermann S., Messerschmidt J. & Bohlen A. 2002. Relevance and analysis of traffic related platinum group metals (Pt, Pd, Rh) in the aquatic biosphere, with emphasis on palladium. *Ecotoxicology*, 11, 385-392.

ABSTRACT

PRELIMINARY SPECTROSCOPIC INVESTIGATION (μ PIXE, FT-IR/IR- μ s, RBS) OF PALLADIUM COMPLEX IONS SORBED ON THE SURFACE OF GRANITIC BIOTITE CRYSTALS

Godelitsas A.¹, Kokkoris M.², Harissopoulos S.³, Zorba T.⁴, Paraskevopoulos K.⁴ and Misaelides P.⁵

¹ *Department of Geology & Geoenvironment, National and Kapodistrian University of Athens, 15784 Zographou, Greece, agodel@geol.uoa.gr*

² *Department of Physics, National Technical University of Athens, 15780 Zographou, Greece, kokkoris@central.ntua.gr*

³ *Institute of Nuclear Physics, NCSR "DEMOKRITOS", 15310 Aghia Paraskevi, Greece, sharisop@inp.demokritos.gr*

⁴ *Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, kpar@auth.gr*

⁵ *Department of Chemistry, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece, misailid@chem.auth.gr*

This conference presentation contains preliminary experimental results, appearing for the first time in the literature, with regard to the sorption of (Pd(NH₃)₄²⁺) ions on the surface of granitic biotite crystals. The investigation of the chemically modified phyllosilicate mineral was carried out using advanced non-destructive spectroscopic techniques (μ PIXE, FT-IR/IR- μ s, RBS).