

# Badania FT-IR zeolitów z różnych grup strukturalnych

Włodzimierz MOZGAWA, Magdalena KRÓL, Katarzyna BARCZYK – Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Kraków

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 7, 667-674

Tablica I

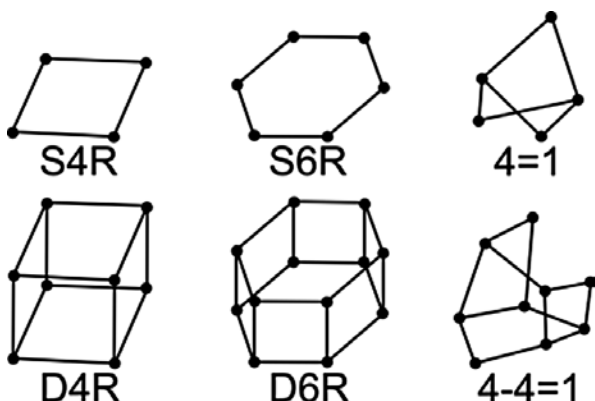
## Zeolity wykorzystane do badań

Nazwa minerału	Typowy wzór	Kod IUPAC	SBU	Członowość pierścieni
Analcytm	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	ANA	S4R	4, 6, 8
Phillipsyt	$\text{K}_2(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})_4[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	PHI	S4R	4, 8
Harmotom	$\text{Ba}(\text{Ca}_{0,5}, \text{Na})[\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	PHI	S4R	4, 8
Gismondyt	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	GIS	S4R	4, 8
Laumontyt	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	LAU	S4R	4, 6, 10
Zeolit A	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	LTA	D4R	4, 6, 8
Kankrynit	$\text{Na}_5\text{Ca}[\text{CO}_3(\text{AlSiO}_4)_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CAN	S6R	4, 6, 12
Levyn	$\text{NaCa}_{2,5}[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	LEV	S6R	4, 6, 8
Offretyt	$\text{KCaMg}[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	OFF	S6R	4, 6, 8, 12
Chabazyt	$\text{Ca}_2[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	CHA	D6R	4, 6, 8
Faujasyt	$\text{Na}_{20}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_8[\text{Al}_{60}\text{Si}_{132}\text{O}_{384}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	FAU	D6R	4, 6, 12
Gmelinit	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	GME	D6R	4, 6, 8, 12
Edingtonit	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	EDI	4=1	4, 8
Thomsonit	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	THO	4=1	4, 8
Skolecyt	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	NAT	4=1	4, 8
Natrolit	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	NAT	4=1	4, 8
Brewsteryt	$\text{Sr}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	BRE	4-4=1	4, 5, 6, 8
Stilbit	$\text{NaCa}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$	STI	4-4=1	4, 5, 6, 8, 10
Heulandyt	$(\text{K}, \text{Na})\text{Ca}_4[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	HEU	4-4=1	4, 5, 8, 10
Klinoptilolit	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})_3[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	HEU	4-4=1	4, 5, 8, 10

## Wprowadzenie

Zeolity naturalne, to grupa uwodnionych tektoglinokrzemianów, o specyficznej i bardzo zróżnicowanej strukturze zawierającej wolne przestrzenie wypełnione jonami oraz cząsteczkami wody, mającymi dużą swobodę ruchu.

Podstawową jednostką strukturalną zeolitów (PBU – ang. *Primary Building Units*) są tetraedry połączone ze sobą poprzez mostki tlenowe i tworzące tzw. wtórne jednostki strukturalne (SBU – ang. *Secondary Building Units*), które w obecnie stosowanej nomenklaturze służą do uporządkowania wszystkich zeolitów na siedem głównych grup strukturalnych (rys. 1) [1]. Jednostki takie łącząc się ze sobą tworzą luźne struktury charakteryzujące się obecnością kanałów i komór o różnych kształtach (ale ściśle określonych wymiarach), wyznaczających typy szkieletu, oznaczanych trójliterowym kodem [2]. Podział ze względu na SBU jest dość umowny, bowiem w danym szkielecie może występować więcej niż jeden typ SBU. Klasyfikacja zeolitów na podstawie SBU, choć powszechnie stosowana, nie jest doskonała.



Rys. 1. Wtórne jednostki strukturalne (SBU) występujące w strukturach zeolitów [3]

W pracy omówiono widma zeolitów należących do sześciu głównych grup strukturalnych, odnosząc interpretację do charakterystycznych elementów ich budowy. Wykazano, iż istnieje związek pomiędzy typem SBU, a jego widmem oscylacyjnym. Przypisania pasm dokonano na podstawie wyników poprzednich prac, w których opierając się na obliczeniach *ab initio* analizowano wizualizacje drgań otrzymane dla jednostek strukturalnych zbudowanych z pojedynczych i podwójnych pierścieni 4- i 6-członowych, terminowanych protonami i różnymi jonami [4, 5]. Identyfikacja tych pasm dostarcza informacji o budowie glinokrzemianowego szkieletu zeolitów.

## Metodyka

Badania spektroskopowe minerałów wykonano w zakresie środkowej (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) i dalekiej podczerwieni (400–50  $\text{cm}^{-1}$ ) na spektrometrze fourierowskim Bruker Vertex 70V. Pomiaru robiono w próżni, techniką transmisyjną, wykonując pastylki odpowiednio z KBr lub polietylenu. Widma rejestrowane były w skali absorbancji ze zdolnością rozdzielczą 2  $\text{cm}^{-1}$ , mierząc 256 skanów.

W tablicy I wymieniono nazwy zeolitów poddanych badaniom spektroskopowym, przedstawiono ich uproszczone wzory, trójliterowy kod, rodzaj SBU oraz członowości pierścieni, jakie dominują w danej strukturze. Badane zeolity zidentyfikowano wstępnie na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej [6].

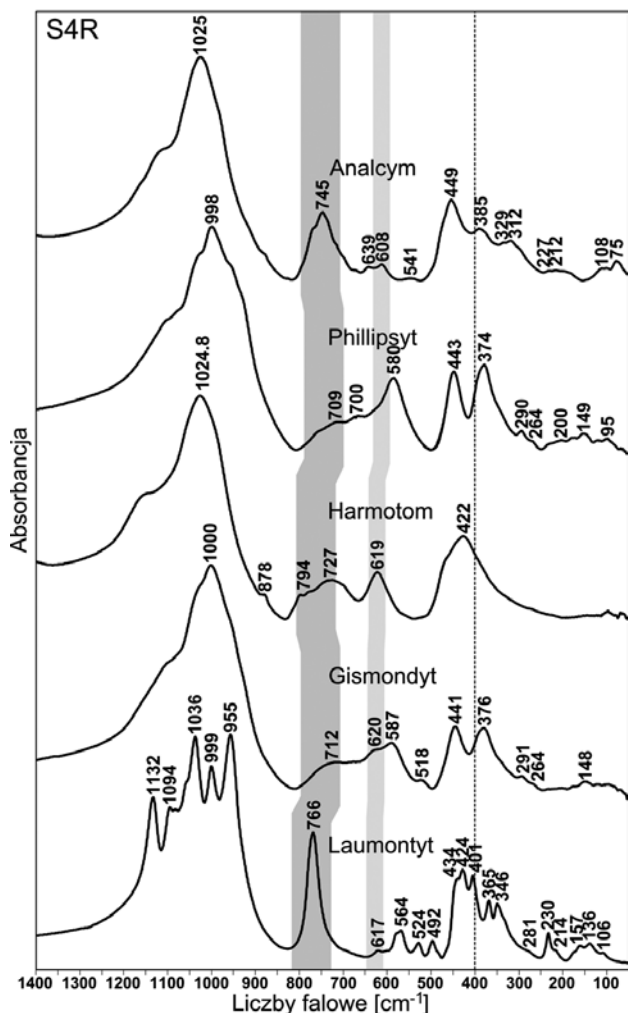
## Wyniki i dyskusja

Widma w podczerwieni zeolitów należących do sześciu z siedmiu głównych grup strukturalnych przedstawiono na rysunkach 2÷7. Pasma związane z drganiami charakterystycznymi SBU zaznaczono schematycznie na rysunkach.

W zestawieniu widm w podczerwieni zeolitów należących do grupy S4R (rys. 2) powtarzają się pasma w zakresie 720–780  $\text{cm}^{-1}$ . Pasma te można powiązać z drganiami pierścieni 4-członowych. Ponieważ mają one najniższą członowość ze wszystkich występujących w strukturach omawianych zeolitów, pasma pochodzące od ich drgań występują przy stosunkowo wysokich wartościach liczb falowych w zakresie pasm pseudosieciowych [7].

Jednak pierścienie 4-członowe nie są jedynymi, jakie występują w strukturach minerałów należących do tej grupy. W analcytmie obserwowane są także zdeformowane pierścienie 6-członowe, co powinno mieć wpływ na postać widm, czyli powodować pojawienie się na nich pasm pochodzących od obu jednostek. Sytuacja wygląda inaczej w strukturach kolejnych zeolitów tej grupy, tj. phillipsytu i harmotomu (PHI), w których jednostki S4R łącząc się tworzą podwójne pierścienie 8-członowe. W przypadku kolejnego zeolitu – gismondytu (GIS) – jest podobnie. Ma on również strukturę zbudowaną z pierścieni 4-człon-

nowych, łączących się z utworzeniem 8-członowych, przy czym tym razem są one pojedyncze. W związku z tym, drugi zakres drgań, tj. 610–620  $\text{cm}^{-1}$ , ze względu na niższą częstotliwość [7], można uznać za charakterystyczny dla drgań pierścieni 6-członowych. Pierścienie takie występują w analcymie i pollucycie, natomiast nie ma ich w pozostałych strukturach, co oznacza przypisanie omawianego zakresu drganiom pierścieni 4- i 6-członowych. Pasma z zakresu pseudosieciowego o niższych liczbach falowych występują tylko w widmach gismondytu (518  $\text{cm}^{-1}$ ) i laumontytu (524 i 492  $\text{cm}^{-1}$ ). Nie można wykluczyć, ich związku z drganiami pierścieni 8-członowych, jednak te nie powinny dawać pasm charakterystycznych w widmach [8].



Rys. 2. Widma IR zeolitów grupy S4R

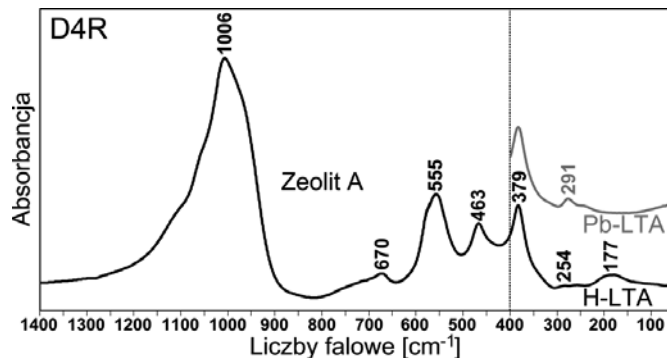
Struktura ostatniego zeolitu z tej grupy – laumontytu – jest wyraźnie odmienna. Występują w niej pierścienie 4-, 6- i 10-członowe. Dodatkowo pierścienie 4- czy 6-członowe występują w kilku konformacjach. Różna forma pierścieni powoduje, że w strukturze występuje pewien rozrzut długości i kątów wiązań, co sprawia, że w widmach laumontytu liczba pasm jest większa, w porównaniu z widmami pozostałych zeolitów.

Przedstawicielem kolejnej grupy jest syntetyczny zeolit A (LTA). Jego struktura zbudowana jest wyłącznie z jednostek D4R, czyli połączonych dwóch pierścieni 4-członowych. Jednak oprócz pierścieni 4-członowych, można rozpoznać także pierścienie 6-członowe.

Na rysunku 3 przedstawiono eksperymentalne widmo LTA. Na podstawie interpretacji widm teoretycznych jednostek D4R [9] – można dokonać przypisania pasm następującym drganiami:

- 1006  $\text{cm}^{-1}$  – asymetryczne drgania rozciągające wiązania mostkowe –  $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}(\text{Si})$  i  $\nu_{\text{as}} \text{Si-O}(\text{Al})$
- 726  $\text{cm}^{-1}$  – symetryczne drgania rozciągające mostki krzemotlenowe –  $\nu_{\text{s}} \text{Si-O-Si}$
- 670  $\text{cm}^{-1}$  – symetryczne drgania rozciągające mostki krzemoglinotlenowe –  $\nu_{\text{s}} \text{Si-O-Al}$

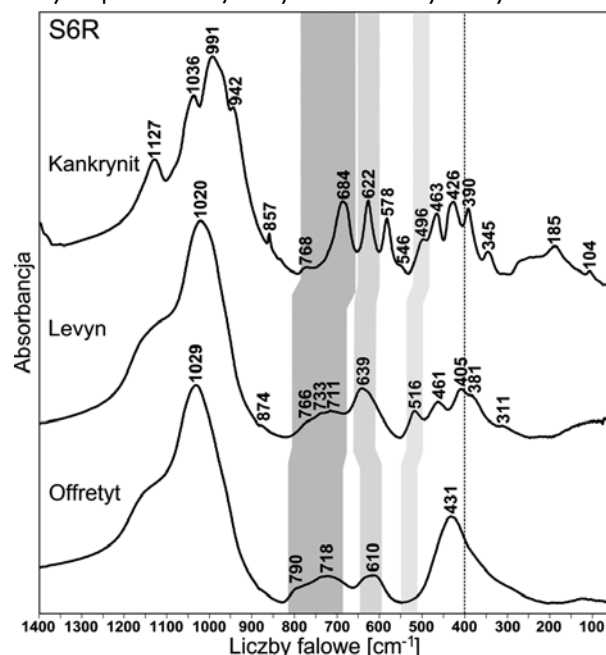
- 555  $\text{cm}^{-1}$  – (pasmo złożone) symetryczne drgania rozciągające mostki krzemotlenowe –  $\nu_{\text{s}} \text{Si-O-Si}$  oraz drgania zginające –  $\delta \text{O-Si-O}$
- 468  $\text{cm}^{-1}$  – drgania zginające –  $\delta \text{O-Si-O}$ , zachodzące w „przeciwfazie”
- 377  $\text{cm}^{-1}$  – drgania zginające –  $\delta \text{O-Si-O}$  oraz  $\delta \text{O-Al-O}$ .



Rys. 3. Widmo IR LTA – zeolitu grupy D4R

Symetrycznym drganiom rozciągającym pierścieni 4-członowych w strukturze LTA odpowiada pasmo przy 555  $\text{cm}^{-1}$  [9]. Jego złożona obwiednia wskazuje, że jest ono superpozycją kilku pasm składowych. Widma obliczeniowe wskazują na obecność dwóch rodzajów pierścieni 4-członowych [9], przy czym nie można wykluczyć związku tego pasma z drganiami pierścieni 6-członowych. Charakterystycznym drganiom zginającym realizowanym w pierścieniach 4-członowych, odpowiadają pasma położone przy niższych liczbach falowych, tj. przy 466 i 377  $\text{cm}^{-1}$ . Za pasmo związane z charakterystycznymi drganiami pierścieniowymi należy również uznać pasmo pojawiające się w zakresie FIR, przy ok. 270  $\text{cm}^{-1}$ , wywołane drganiami Na–O.

Wymiana jonowa powoduje zmianę położenia i intensywności pasm związanych z drganiami pierścieniowymi [10, 11]. Największe zmiany dotyczą położenia pasm leżących przy najniższych częstościach (rys. 3). Drgania te zmieniają rozmieszczenie kationów terminalnych w jednostkach w trakcie drgania. Do analogicznych wniosków prowadzi porównanie widm jednostek modelowych zakończonych kationami  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$  [11]. Obserwowane różnice w widmach można wiązać z różnicami w masach atomowych i promieniach jonowych kationów wymiennych.



Rys. 4. Widma IR zeolitów grupy S6R

W przypadku kolejnej grupy (S6R) podstawową jednostkę strukturalną stanowią pojedyncze pierścienie 6-członowe. Drganiami tych pierścieni powinny towarzyszyć w widmach pasma przesunięte w kie-

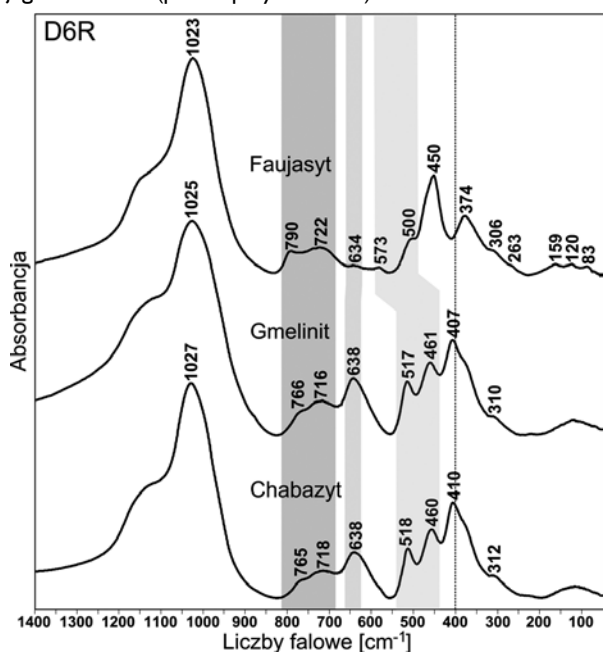
runku niższych liczb falowych w stosunku do pasm pochodzących od pierścieni 4-członowych. Widma w podczerwieni zeolitów należących do tej grupy przedstawiono na rysunku 4.

Widma lewynu (LEV) i offretytu (OFF) są podobne do widm zeolitów z grupy S4R (np. harmotomu). Dzieje się tak dlatego, że poza pierścieniami 6-członowymi, w strukturze zeolitów tej grupy występują także 4- i 8-członowe, czyli tak jak w strukturach większości zeolitów pierwszej grupy. Ponadto w strukturach obu zeolitów tworzą się podwójne pierścienie 6-członowe (D6R). Stąd ich widma powinny zawierać pasma położone w podobnych zakresach jak w widmach grupy, która omówiona będzie w następnej kolejności (rys. 5). W związku z tym, wyodrębnienie pasm związanych wyłącznie z jednym rodzajem jednostek strukturalnych jest trudne. Stąd wniosek, że podział zeolitów ze względu na SBU jest umowny i trudno wyznaczyć ostre granice oddzielające struktury różnych grup. Jest zrozumiałe, że widma nie mogą jednoznacznie rozstrzygać o rozpoznaniu SBU. Na podstawie widma nie jest jednoznacznie możliwe rozpoznanie SBU.

W widmach IR kankrynit, lewynu i offretytu (rys. 4) w zakresie pseudosieciowym występują co najmniej trzy grupy pasm. Pierwsza, to pasma przy 768 i 684  $\text{cm}^{-1}$  w widmie kankrynit, przy ok. 766 i 733  $\text{cm}^{-1}$  w widmie lewynu, oraz 790 i 718  $\text{cm}^{-1}$  w widmie offretytu. Można je wiązać z drganiami pierścieni 4-członowych. Przy nieco niższych liczbach falowych, tj. przy odpowiednio 622, 639 i 610  $\text{cm}^{-1}$ , występują dość intensywne pasma o złożonym kształcie, który wskazuje na obecność kilku pasm składowych. Można je powiązać z drganiami zarówno pierścieni 4-, jak i 6-członowych.

W omawianych strukturach występują zarówno pierścienie 6-członowe pojedyncze, jak i podwójne. Na podstawie porównania z widmami kolejnej grupy można zakładać, że pasma związane z drganiami tych ostatnich występują przy nieco wyższych liczbach falowych.

Trzecia grupa pasm występuje w zakresie 520–410  $\text{cm}^{-1}$ . Oczywisty jest związek tych pasm z drganiami zginającymi O-Si(Al)-O, niemniej pasma 496  $\text{cm}^{-1}$  w widmie kankrynit i 516  $\text{cm}^{-1}$  w widmie lewynu należy wiązać z drganiami pierścieniowymi. O ile w przypadku lewynu można było powiązać je z drganiami pierścieni 8-członowych, to w przypadku kankrynit jest to niemożliwe. Bardziej prawdopodobny jest ich związek z pierścieniami 6-członowymi, które w omawianych strukturach są znacznie zdeformowane. Tym samym brak takiego pasma w widmie offretytu wiąże się z brakiem deformacji takich jednostek w jego strukturze. Należy zaznaczyć, że odmienna postać widma kankrynit wynika ponadto z obecności pasm grup węglanowych w jego strukturze (pasma przy 857  $\text{cm}^{-1}$ ).

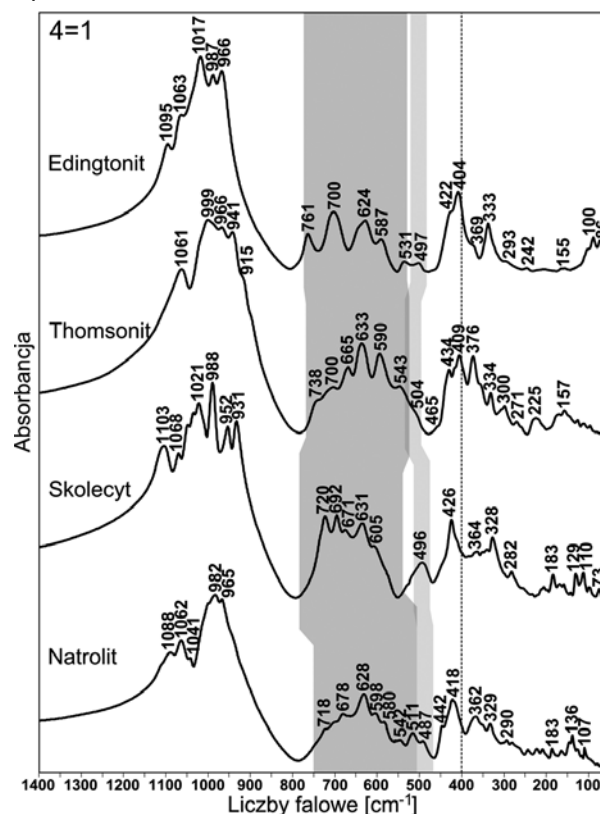


Rys. 5. Widma IR zeolitów grupy D6R

Wszystkie struktury zeolitów grupy D6R zawierają podwójne pierścienie 6-członowe oraz pojedyncze pierścienie 4-członowe. Oprócz tego, faujasyt zawiera pojedyncze pierścienie 6- i 12-członowe, chabazyt – 8-członowe, a gmelinit – 8- i 12-członowe. Ponieważ struktury zeolitów z tej grupy mają – w zakresie uporządkowania średniego zasięgu – wiele elementów wspólnych ze strukturami lewynu i offretytu, pasma przyporządkowane drganiom charakterystycznym grupy S6R można odnieść do widm grupy D6R.

Pasma w zakresie 720–790  $\text{cm}^{-1}$  związane są z symetrycznymi drganiami rozciągającymi pierścienie 4-członowe. Powtarzające się na wszystkich widmach pasma przy ok. 635  $\text{cm}^{-1}$ , są – podobnie jak w widmach lewynu i offretytu – złożone z kilku składowych i, jak w tamtych przypadkach, można je wiązać z drganiami różnych rodzajów pierścieni 6-członowych [12]. Pasma przy 574 i 502  $\text{cm}^{-1}$  w widmie faujasytu (FAU) oraz pasma przy ok. 520 i 460  $\text{cm}^{-1}$  w widmach gmelinitu (GME) i chabazytu (CHA) można również wiązać z drganiami pierścieni 6-członowych w jednostkach D6R lub ewentualnie z drganiami pierścieni o wyższej członowości.

Widma gmelinitu i chabazytu są prawie identyczne. Jest to wynikiem bardzo zbliżonych struktur obu zeolitów, które różnią się przede wszystkim rodzajem kationu nietetraedrycznego (gmelinit to tzw. chabazyt sodowy). Wyraźne podobieństwo widm zeolitów z tej grupy do widm lewynu i offretytu z grupy S6R sprawia, że na podstawie drgań aktywnych można by je było połączyć we wspólną grupę. Pozwala to stwierdzić, że drgania jednostek D6R można dość jednoznacznie zidentyfikować w widmach IR.

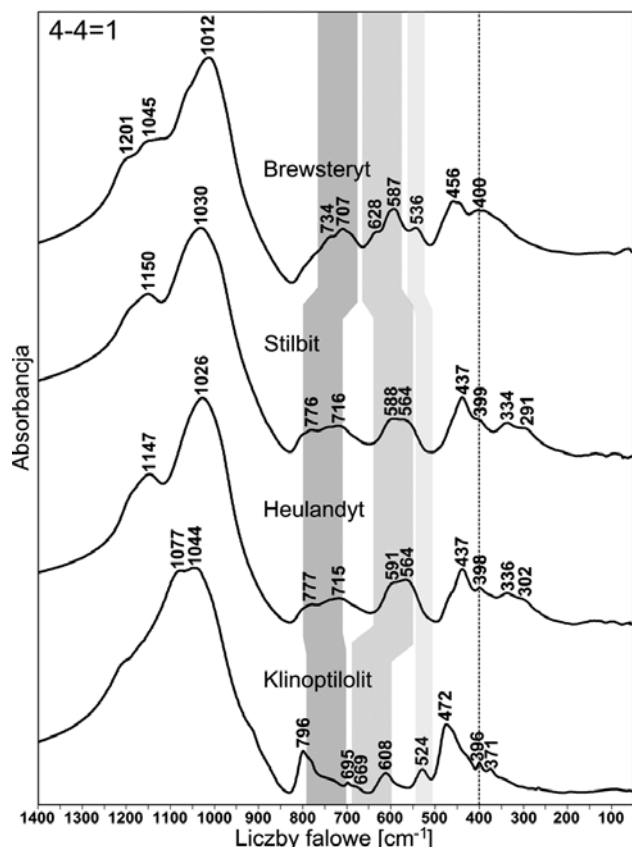


Rys. 6. Widma IR zeolitów grupy 4=1

Zeolity należące do grupy 4=1 ( $T_5O_{10}$ ), znane także jako zeolity włókniste [13], tworzą najbardziej charakterystyczną grupę spośród wszystkich omawianych. SBU łączą się w łańcuchy, które z kolei tworzą przestrzenną strukturę. Tylko ze względu na budowę jednostki 4=1, wyróżniamy w strukturze zeolitów tej grupy kilka rodzajów pierścieni 4-członowych. Dodatkowo łańcuchy łącząc się tworzą pierścienie 8-członowe. Ponieważ wszystkie należące do tej grupy zeolity mają taką budowę, ich widma IR mają bardzo zbliżoną postać i są dobrym narzędziem do ich identyfikacji.

Obecność kompleksu 4=1 powoduje, że w widmach IR w zakresie pseudosieciowym pojawia się cały szereg pasm (rys. 6). Lokują się one

w zakresie 500–760  $\text{cm}^{-1}$ . Występowanie w nim dużej ilości pasm należy wiązać z wieloma rodzajami pierścieni 4-członowych, różniących się geometrią. Pasma występujące przy niższych liczbach falowych, tj. w zakresie 500–490  $\text{cm}^{-1}$ , można powiązać z drganiami pierścieni 8-członowych.



Rys. 7. Widma IR zeolitów grupy 4–4=1

Kompleks tetraedrów 4–4=1 ( $\text{T}_{10}\text{O}_{20}$ ) ma najbardziej złożoną budowę SBU spośród wszystkich występujących w strukturach zeolitów. W ramach kompleksu występują zarówno pierścienie 4- jak i 5-członowe. Ponadto we wszystkich strukturach tworzą się pierścienie 8-członowe. W strukturze brewsterytu (BRE) występują także pierścienie 6-członowe, a w strukturach heulandytu (HEU), klinoptilolitu (HEU) i stilbitu (STI) 10-członowe (tab. 1).

Na rysunku 7 przedstawiono widma IR zeolitów należących do grupy 4–4=1. Pasma w zakresach 790–690  $\text{cm}^{-1}$  oraz 540–510  $\text{cm}^{-1}$  są prawdopodobnie związane z drganiami pierścieni 4-członowych odpowiednio rozciągającymi i zginającymi. W widmie brewsterytu złożone pasmo z maksimum przy 587  $\text{cm}^{-1}$ , może być przypisane drganiom pierścieni 6-członowych. Ponieważ w strukturze wszystkich omawianych zeolitów tej grupy występują pierścienie 5-członowe, we wszystkich widmach należy spodziewać się pasm powtarzających się w tym samym zakresie liczb falowych. Na podstawie porównania z widmami obliczeniowymi jednostki 4–4=1 [11] można przypuszczać, że pasma odpowiadające drganiom charakterystycznym dla pierścieni 5-członowych występują w zakresie 590–675  $\text{cm}^{-1}$ .

### Podsumowanie

W widmach w podczerwieni pasma pierścieniowe, czyli pasma typowe dla uporządkowania średniego zasięgu, występują w zakresie pseudosieciowym, tj. 400–800  $\text{cm}^{-1}$ . Natomiast w zakresie dalekiej podczerwieni (poniżej 400  $\text{cm}^{-1}$ ) rozpoznać można pasma związane z typowymi drganiami sieciowymi (w tym drganiami kationów nietetraedrycznych typu Me–O). Stwierdzono, że na pozycje pasm związanych z drganiami tego typu ma wpływ rodzaj kationu wymiennego. Zaobserwowano także, że wzrost członowości pierścienia powoduje zmianę położenia pasm pseudosieciowych w kierunku niższych liczb falowych. Wykazano także, że rozpoznanie na widmie

zeolitu pasm związanych z drganiami normalnymi jednostek SBU pozwala na jego zakwalifikowanie do odpowiedniej grupy strukturalnej.

### Podziękowanie

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2009–2012 przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, jako projekt badawczy nr N 507 316 536.

### Literatura

- Breck D.W.: *Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons, New York–London–Sydney–Toronto 1974.
- Handke M.: *Krystalochemia krzemianów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2005.
- Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H.: *Atlas of Zeolite Framework Types*. 5th revised edition. Elsevier, Amsterdam 2001.
- Mozgawa W., Jastrzębski W., Handke M.: *Cation-terminated structural clusters as a model for the interpretation of zeolite vibrational spectra*. Journal of Molecular Structure 2006, **792–793**, 163–169.
- Mozgawa W., Handke M., Jastrzębski W.: *Vibrational spectra of aluminosilicate structural clusters*. Journal of Molecular Structure 2004, **704**, 247–257.
- Mozgawa W.: *The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites*. Journal of Molecular Structure 2001, **596**, 129–137.
- Sitarz M., Mozgawa W., Handke M.: *Vibrational spectra of complex ring silicate anions - method of recognition*. Journal of Molecular Structure 1997, **404**, 193–197.
- Dowty E.: *Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals*. Physics and Chemistry of Minerals 1987, **14**, 6, 542–552.
- Mozgawa W., Jastrzębski W., Handke M.: *Vibrational spectra of D4R and D6R structural units*. Journal of Molecular Structure 2005, **744–747**, 663–670.
- Mozgawa W., Król M., Bajda T.: *Application of IR spectra in the studies of heavy metal cations immobilization on natural sorbents*, Journal of Molecular Structure 2009, **924–926**, 427–433.
- Mozgawa W.: *Spektroskopia oscylacyjna zeolitów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2007.
- Fernandez-Jimenez A., Palomo A.: *Mid-infrared spectroscopic studies of alkali-activated fly ash structure*. Microporous and Mesoporous Materials 2005, **86**, 207–214.
- Graham, I.T., Pogson, R.E., Colchester, D.M. & Baines, A.: *Zeolite crystal habits, composition, and paragenesis*; Blackhead Quarry, Dunedin, New Zealand - Mineralogical Magazine 2004, **67**, 625–737.

Dr hab. inż. Włodzimierz MOZGAWA jest profesorem nadzwyczajnym na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie. Jego praca badawcza koncentruje się głównie na badaniach strukturalnych krzemianów i glinokrzemianów z wykorzystaniem spektroskopii oscylacyjnej. Dodatkowo zajmuje się praktycznym wykorzystaniem sorbentów naturalnych do immobilizacji szkodliwych jonów. Jest autorem 172. opracowań, w tym m.in. 51. artykułów w czasopiśmie z listy filadelfijskiej oraz 55. opracowań w materiałach konferencyjnych.

Dr inż. Magdalena KRÓL pracuje na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie. Stopień magistra uzyskała w 2007 r., a tytuł doktora w dziedzinie chemii w 2011 r. W swojej pracy badawczej zajmuje się badaniami strukturalnymi oraz określeniem właściwości sorpcyjnych zeolitów i smektytów naturalnych oraz ich potencjalnym zastosowaniem w otrzymywaniu materiałów budowlanych. Jest autorką 7. prac, w tym 4. w czasopiśmie z listy filadelfijskiej, oraz 9. prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych.

Mgr inż. Katarzyna BARCZYK jest doktorantką na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie. W 2010 r. ukończyła z wyróżnieniem studia na kierunku Technologia Chemiczna, specjalność Analityka i Kontrola Jakości.