

Микропористые сорбенты для Th^{4+} , REE^{3+} , Cs^+

Паниковский Т.Л.^{ID}, Яковенчук В.Н., Калашникова Г.О., Базай А.В., Яничева Н.Ю.,
Икконен П., Кривовичев С.В.^{ID}

ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, t.panikorovskii@ksc.ru

Аннотация. На Кольском полуострове обнаружен ряд минералов, ставших прототипами функциональных материалов. В работе приведены структурные механизмы адаптации, сопровождающие реакции ионного обмена в зорите, ситинаките и иванюките.

Ключевые слова: микропористые материалы, природоподобные технологии, минерал.

Microporous sorbents for Th^{4+} , REE^{3+} , Cs^+

Panikorovskii T.L.^{ID}, Yakovenchuk V.N., Kalashnikova G.O., Bazai A.V., Ikkonen P.,
Yanicheva N.Yu., Krivovichev S.V.^{ID}

FRC Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, t.panikorovskii@ksc.ru

Abstract. A number of minerals that have become prototypes of functional materials have been discovered on the Kola Peninsula. The paper presents structural adaptation mechanisms accompanying ion exchange reactions in zorite, sitinakite, and ivanyukite.

Keywords: sorbents, microporous materials, nature-like technologies, mineral.

Введение

В 1970 г. на Кольском п-ове в Ловозёрском щелочном массиве была открыта уникальная пегматитовая залежь – Юбилейная, в котором был впервые найден микропористый титаносиликат – зорит (Мерьков, 1973), $\text{Na}_8\text{Ti}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{34}](\text{O},\text{OH})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1 а). В 1989 г. аналог зорита был получен в лабораторных условиях Стивеном Кузницы и запатентован корпорацией Engelhard как молекулярное сито ETS-4 (Kuznicki, 1989). Исследования его обменных свойств в водных растворах показали высокую сорбционную ёмкость в отношении радионуклидов ^{134}Cs и ^{137}Cs . В 1992 г. в Хибинском массиве открыт новый микропористый титаносиликат ситинакит (Меньшиков и др., 1992), $\text{Na}_2\text{KTi}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1 б). Синтетический аналог ситинакита IONSIV IE-911 был синтезирован А. Клеафилдом в 2000 г. и запатентован в качестве сорбента для радионуклидов Cs, Sr и Co. А в 2009 г. в Хибинском массиве была открыта группа минералов иванюкита (Yakovenchuk et al., 2009) с формулой $\text{H}_{4-x}\text{M}_x[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{SiO}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cu}$; $n = 4-8$) (рис. 1 в). Исследования сорбционных свойств показали более высокую эффективность иванюкита по сравнению с ситинакитом, а технология синтеза данного материала разработана в Кольском научном центре (Пат. № 2445270).

Ранее нами описана природная разновидность Th-содержащего иванюкита (Паниковский и др., 2019), а также объединены сведения о минералах Кольской щелочной провинции, используемых в качестве перспективных материалов (Паниковский и др., 2020). В данной работе приведены новые данные о кристаллических структурах ионообменных форм зорита, ситинакита и иванюкита, а также обобщены механизмы вхождения ионов N_2H_5^+ , Cs^+ , La^{3+} , в их структуру по ранее полученным данным.

Механизм вхождения N_2H_5^+ катионов в структуру зорита

Основу кристаллической структуры минерала зорита, $\text{Na}_6\text{Ti}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10-11$), составляет титаносиликатный каркас, содержащий каналы вдоль осей b и c . Каналы вдоль оси b образованы восьмичленными кольцами с сечением диаметра 4.3 Å, каналы вдоль оси c ограничены двенадцатичленными кольцами с эллиптическим сечением с основными диаметрами 4.6 и 7.6 Å. Титаносиликатный каркас зорита состоит из трех геометрических типов полиэдров: тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, октаэдров $[(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_6]$ и тетрагональных пирамид $[\text{TiO}_5]$ и включает две позиции кремния

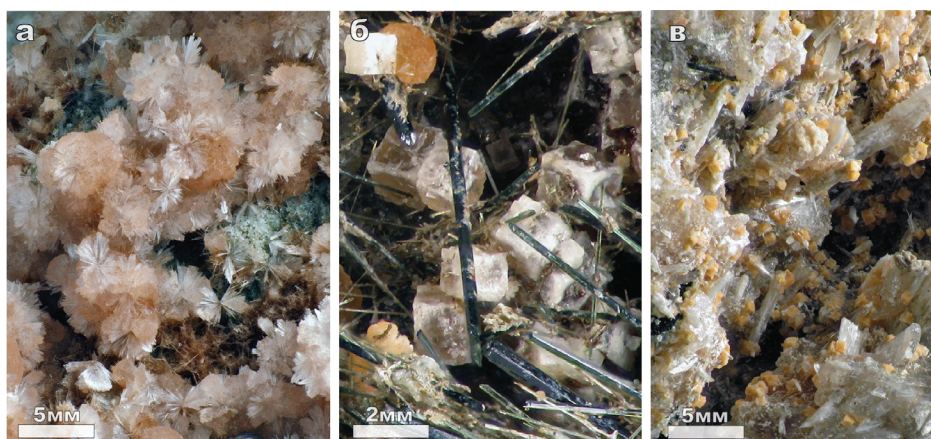


Рис. 1. Минералы прототипы сорбентов: зорит (а), ситинакит (б), иванюкит (в).

Fig. 1. Mineral prototypes of sorbents: zorite (a), sitinakite (б), ivanyukite-Na-C (в).

Si1, Si2 и две позиции титана Ti1, Ti2. Зеркально-симметричные пары тетраэдров $[\text{Si1O}_4]$ и $[\text{Si2O}_4]$ образуют взаимно-перпендикулярные диортогруппы, составляющие ксонотлитоподобные ленты $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_\infty$. Зоритовая лента, расположенная вдоль оси c , может быть представлена как сконденсированная зеркальной плоскостью пара волластонитовых цепочек.

Для получения гидразин-замещённой формы зорита был использован 1М солянокислый раствор гидразина, который готовили путём растворения соли гидразина $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ (чда, ГОСТ 22159-76) в дистиллированной воде. Кристаллы выдерживались в данном растворе в течение 48 часов, затем промывались в воде и проводилась расшифровка изменённой структуры.

Кристаллическая структура N_2H_5 -замещенного зорита, была также уточнена в пространственной группе $Cmmm$, $a = 7.1406(9)$, $b = 23.424(1)$, $c = 6.9926(9)$ до фактора сходимости $R_1 = 0.088$ для 445 независимых рефлексов. В целом, каркас не претерпел никаких изменений, в то время, когда каналы структуры потеряли весь Na, остались лишь слабозаселённые позиции K1, расположенные в углах двенадцатичленного кольца (рис. 2).

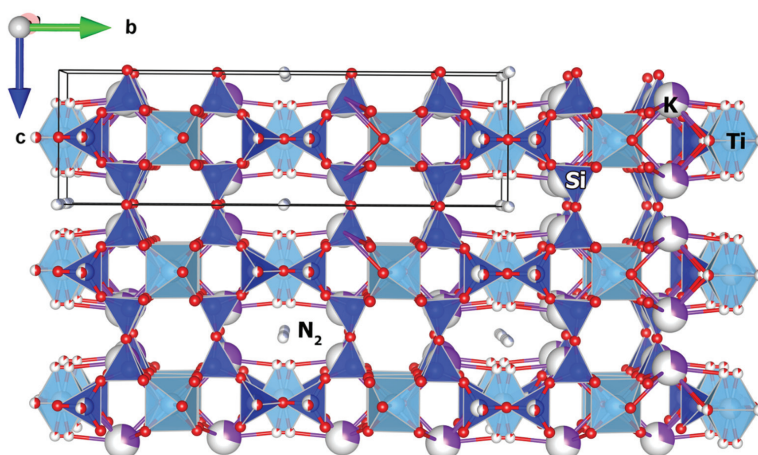


Рис. 2. Кристаллическая структура N_2H_5 -замещенного зорита.

Fig. 2. Crystal structure of N_2H_5 -exchanged zorite.

Вследствие ОД (от английского order-disorder, имеется ввиду статистическая заселённость позиций кремния) строения зорита (Сандомирский, Белов, 1979), ион гидразиния N_2H_5^+ также локально разупорядочен и расположен в центре 8-членных колец вдоль кристаллографической оси a .

Уточнённая формула N_2H_5 -замещенного зорита по данным рентгеноструктурного анализа может быть записана как: $(\text{K}_{2.00}\text{Na}_{1.00})_{3.00}(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{Ti})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{OH})_5$.

Механизм вхождения REE³⁺ катионов в структуру ситинакита

Во всех наблюдаемых ранее случаях трансформации элементарной ячейки ситинакита (Throgood et al. 2010; Tripathi et al. 2005) вызваны ионообменными реакциями, сопровождающимися процессом миграции ионов. Ионообменные процессы в ситинаките, описанные в литературе, сопровождаются ротацией молекул H₂O вследствие замещения Na⁺ → Cs⁺. Включение La³⁺ в структуру ситинакита по схеме замещения 3Na⁺ ↔ 1La³⁺ + 2□ приводит к перестройке системы водородных связей, что отражается в изменении диапазона валентных колебаний Н-О-Н, наблюдаемых в спектрах комбинационного рассеяния (рис. 3). В La-обменной форме ситинакита появляется дополнительная полоса при 3367 см⁻¹, которая связана с упорядочением ОН-групп в структуре.

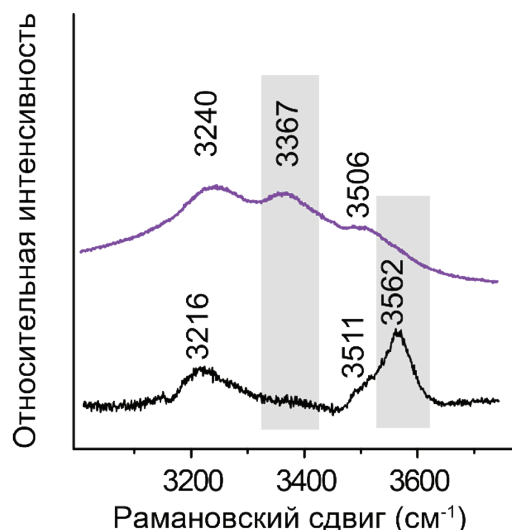


Рис. 3. КР-спектр исходной (чёрная кривая) и La-обменной формы ситинакита (фиолетовая кривая) в области валентных колебаний О-Н связи.

Fig. 3. Raman spectrum of the original (black curve) and La-exchanged form of sitinakite (purple curve) in the region of valent vibrations of the O-H bond.

Согласно анализу локального баланса валентности связей, в исходном ситинаките имеет-ся только одна позиция кислорода O2 с суммарной валентностью (1.63 в.е.), тогда как для атомов O1 и O3 средние валентные усилия близки к 2 в.е. В La-обменном ситинаките только атом O5 связан с ОН-группой с суммарной валентностью 1.56 в.е. Изменение общей симметрии приводит к расщеплению позиции O2 в ситинаките на позиции O5 и O4 в La-обменном ситинаките (Panikorovskii et al., 2022).

Ионообменные разновидности иванюкита

Для получения иванюкита-К, структурно изученные кристаллы иванюкита-Na-T были помещены в воду на 1 час. Его последующая модификация в Cs-замещенную форму была произведена посредством обработки иванюкита-К 1М раствором HCl в течение часа с последующей выдержкой декатионизированных кристаллов иванюкита-Na-T в 1М растворе CsCl в течение суток. Кристаллические структуры иванюкита-К и Cs-замещенного иванюкита-T были решены в пространственной группе $P-43m$ $a = 7.8711(3) \text{ \AA}$, $V = 487.65(6) \text{ \AA}^3$ и $a = 7.810(1) \text{ \AA}$, $V = 476.4(2) \text{ \AA}^3$ до факторов схо-димости $R_1 = 0.046$ и $R_1 = 0.073$ для 243 и 199 независимых рефлексов, соответственно. Иванюкит-К представляет собой безнатриевую форму иванюкита-Na-T, которая претерпевает фазовый переход в течение первых пяти минут нахождения в воде, что было зафиксировано *in situ* при потере двулу-чепреломления в поляризованном свете при скрещенных николях.

Для получения Th-замещенной формы иванюкита (рис. 4) кристаллы иванюкита-Na-T были помещены в 9 мл раствора Th(NO₃)₄·4H₂O с концентрацией рассчитанной на Th 0.98 г/л (суммар-ная альфа активность в растворе составила 1.243·10⁶ Бк/кг). Обмен проводился в течение четырех дней. Кристаллы дистиллированной водой не промывались, сразу высушивались при комнатной температуре на открытом воздухе. В аналогичных условиях проводился эксперимент с кристал-лами ситинакита, однако по данным EDS-анализа, Th не вошёл в химический состав ситинакита. Данные EDS-микрoанализа Th-замещённого иванюкита представлены в таблице 1.

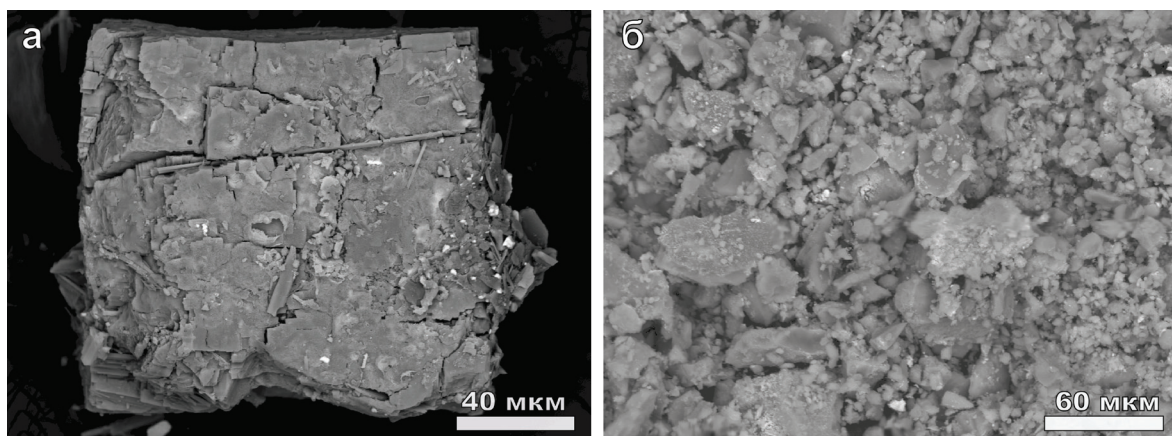


Рис. 4. СЭМ-изображения Th-замещённого аналога иванюкита (а – природный образец, б – SIV).

Fig. 4. BSE images of the Th-exchanged analogue of ivanyukite (a – natural sample, b – SIV).

Исследование суммарной исходная альфа-активности в 40 мл исходного раствора составила 49720 Бк (или 1243000 Бк/кг). Суммарная альфа-активность в 23.5 мл раствора после сорбции составила 3835.6 Бк или 9589 Бк в 40 мл (239725 Бк/кг). Таким образом, наблюдалось снижение общей активности примерно в 6 раз.

По аналогии с иванюкитом-К и -Си можно полагать, что он представляет собой продукт природного катионного обмена внекаркасных катионов натрия и калия на Th под влиянием поздних торий-содержащих гидротермальных растворов.

Таблица 1. Химический состав Th-замещённого иванюкита.

Table 1. Chemical composition of Th-exchanged ivanyukite.

	1	2	3	4
Al ₂ O ₃	0.13	0.11	1.53	0.15
SiO ₂	8.26	13.52	20.00	19.72
K ₂ O	0.83	4.40	2.07	1.53
CaO	0.20	0.20	0.20	0.06
TiO ₂	21.39	41.07	29.43	51.74
MnO	0.15	0.18	0.22	0.09
Fe ₂ O ₃	0.49	0.62	0.82	0.19
Nb ₂ O ₅	0.31	0.84	3.18	1.06
BaO	1.66	3.32	2.24	6.06
PbO	0.16	0.48	0.20	0.33
ThO ₂	23.45	20.27	5.88	1.84

Обсуждение

В результате реакции ионного обмена в структуре зорита происходит локальное изменение координации титана в позиции Ti2, в центре 12-членного кольца. В структуре N₂H₅-замещенного зорита катион титана занимает позицию центра плоскости позиций кислорода Об с заселенностью 0.50, при этом позиция кислорода О7 расщепляется, таким образом локальная координация титана меняется с пятивершинной в зорите на октаэдрическую в N₂H₅-замещенном зорите (рис. 5).

Упорядочение La³⁺ в структуре ситинакита (рис. 6), сопровождается механизмом кристаллохимической адаптации (с изменением локальной конфигурации структуры и сохранением общего мотива), ввиду упорядоченной заселённости La-позиций на разных z-уровнях. Различная занятость La-позиций приводит к перераспределению Н-атомов в ситинаките, с одной стороны, и искаже-

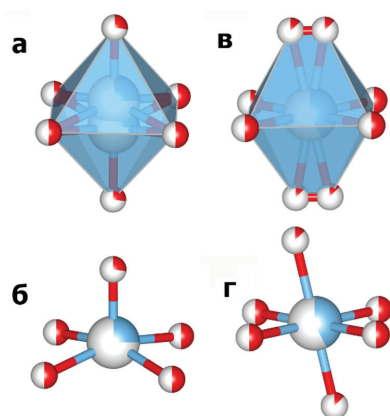


Рис. 5. Разупорядочение координационного полиэдра Ti2 (а) и локальная его координация (б) в структуре зорита. Разупорядочение координационного полиэдра Ti2 (в) и локальная его координация (г) в структуре N2H5-замещенного зорита.

Fig. 5. Disorder of the coordination polyhedron Ti2 (a) and its local coordination (b) in the zorite structure. Disorder of the coordination polyhedron Ti2 (c) and its local coordination (d) in the structure of N2H5-substituted zorite.

нию октаэдров TiO_6 , с другой. Основной механизм структурной адаптации в ситинаките включает шарнирную деформацию внутри кубаноподобных $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ кластеров, вызванную упорядоченным заселением La в пустотах, что приводит к снижению симметрии от $P4_2/mcm$ в ситинаките до $Cmmm$ для его La-замещенной формы. Нарушение симметрии сопровождается появлением более 200 дополнительных отражений относительно исходного ситинакита, определенных по данным рентгено-структурного анализа.

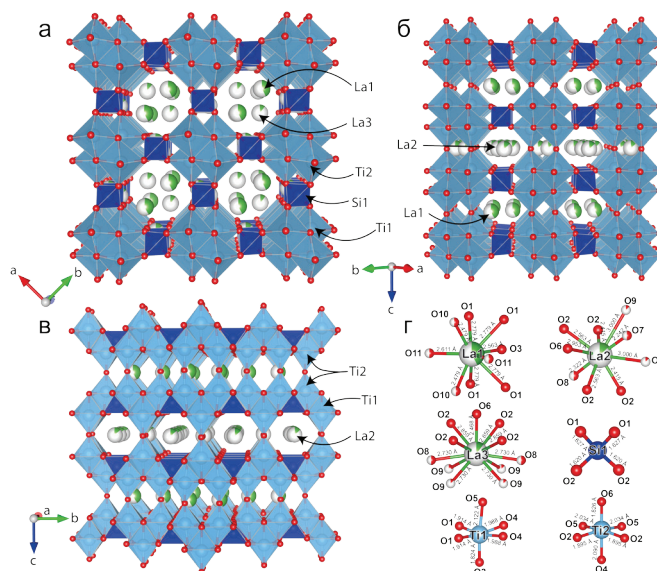


Рис. 6. Кристаллическая структура La-замещенного ситинакита, спроецированная вдоль оси с с каналами I (а); вдоль направления $[110]$ с каналами III (б); вдоль оси a с каналами II (в); координация атомов La1, La2, La3, Si1, Ti1 и Ti2 (г).

Fig. 6. The crystal structure of La-exchanged sitinakite projected along c axis with channel I (a); along $[110]$ direction with channel III (b); along a axis with channel II (c); coordination of La1, La2, La3, Si1, Ti1 and Ti2 atoms (d).

При потере натрия иванюкит-Na-T переходит в кубическую форму иванюкита-K (рис. 7б), которая полностью идентична таковой, полученной синтетическим путём (Harrison et al., 1995). Последующая модификация иванюкита-K в его Cs-замещенную форму приводит к частичной декатионизации катионов калия и внедрению катионов цезия. В структуре Cs-замещенной формы иванюкита-Na-T катионы K^+ , расположенные в центре восьмиленных колец, имеют неполную заселенность 13 %) и формально координированы 12 молекулами H_2O (заселенность 0.29) со средними расстояниями $\langle \text{K1-O} \rangle$ равными 2.65 Å.

Катионы Cs^+ занимают расщепленные позиции в центре каналов, образованных восьмиленными кольцами, с 32 % заселенностью и расстоянием Cs-Cs 0.76(2) Å, которые являются вакантными в структуре иванюкита-K. Аналогичное расположение катионов цезия описано для синте-

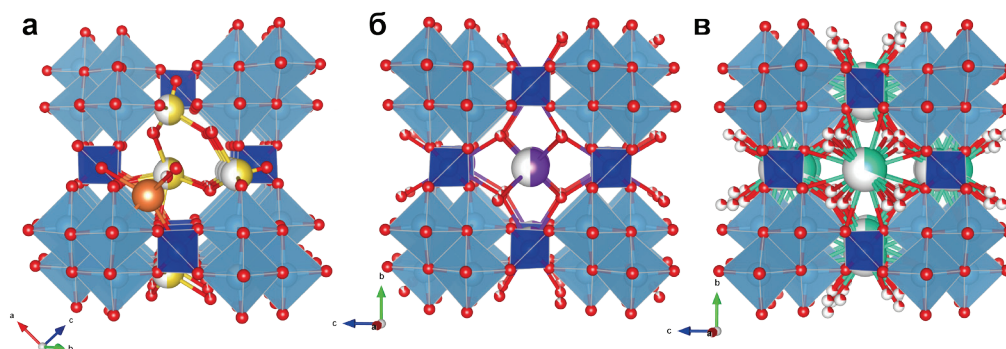


Рис. 7. Координация катионов Na^+ и K^+ в структуре иванюкита-Na-T (а), иванюкита-K (б) и Cs^+ в структуре Cs-замещенной формы иванюкита (в).

Fig. 7. Coordination of Na^+ and K^+ cations in the structure of ivanyukite-K Na-T (a), ivanyukite-K (b) and Cs^+ in the structure of the Cs-substituted form of ivanyukite-Na-T (c).

тического Cs-содержащего титаносиликата фармакосидеритового типа $\text{Cs}_3[\text{Ti}_4\text{O}_3(\text{OH})(\text{SiO}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в котором атомы цезия так же занимают расщепленные позиции с 50 % заселенностью в центрах каналов (Harrison et al., 1995).

Выводы

В работе показаны механизмы трансформации титаносиликатных каркасов минералов зорита, ситинакита и иванюкита, возникающих в результате катионного обмена Na^+ на катионы N_2H_5^+ , Cs^+ , La^{3+} , Th^{4+} . Все процессы ионного обмена сопровождаются миграцией и удалением катионов натрия из каналов структуры. В некоторых случаях возможно как понижение, так и повышение общей симметрии. Процессы катионного обмена сопровождаются перестроением геометрии водородных связей, шарнирными деформациями, а также изменением локальной координации титана.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 21-77-10103 «Создание новых функциональных материалов на основе минерального сырья в Арктической зоне РФ: кристаллохимия, тополого-геометрический анализ, ионный обмен, синтез, технологии производства» на оборудовании ЦКП ФИЦ КНЦ РАН.

Литература

1. Меньшиков Ю.П., Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Хомяков А.П., Полежаева Л.И. Ситинакит $\text{Na}_2\text{KTi}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – новый минерал // Записки ВМО. 1992. № 1. С. 94–99.
2. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит – новые минералы из Ловозерских тундр // Записки ВМО. 1973. Т. 102. № 1. С. 54–62.
3. Пат. № 2445270 РФ, МПК C01G 23/04, C09C 1/36 (2006.01). Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Мотина Н.В. и др. Способ получения титаносодержащего продукта. Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья КНЦ РАН. – № 2010144575/05; заявл. 29.10.2010 опублик. 20.03.2012, Бюл. № 8.
4. Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Базай А.В., Яничева Н.Ю., Кабанова Н.А., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Внедрение Th^{4+} в кристаллическую структуру иванюкита // Труды XVI Ферсмановской научной сессии. 2019. № 16. С. 454–457. DOI: 10.31241/FNS.2019.16.092.
5. Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю., Аксёнов С.М., Николаев А.И., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Кривовичев С.В. Природные титаносиликаты Кольской щелочной провинции как прототипы функциональных материалов // Труды XVII Ферсмановской научной сессии. 2020. № 17. С. 427–431. DOI: 10.31241/FNS.2020.17.082.
6. Сандомирский П.А., Белов Н.В. ОД-структура зорита // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1198–1210.
7. Clearfield A.; Bortun L.; Bortun A. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{H}, \text{Na}$). React. Funct. Polym. 2000. V. 43. P. 85–95.
8. Thorogood G.J., Kennedy B.J., Griffith C.S., Elcombe M.M., Avdeev M., Hanna J.V., Thorogood S.K., Luca V. Structure and phase transformations in the titanate, sitinakite. The importance of water. Chemistry of Materials. 2010. V. 22. P. 4222–4231.

9. Tripathi A.; Medvedev D.G.; Clearfield A. The crystal structures of strontium exchanged sodium titanosilicates in relation to selectivity for nuclear waste treatment // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 253–261. doi:10.1016/j.jssc.2004.06.047.
10. Panikorskii T.L., Yakovenchuk V.N., Yanicheva N.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Shilovskikh V.V. Bocharov V.N., Krivovichev S.V. Crystal chemistry of ivanyukite group minerals, $A_{3-x}H_{1+x}[Ti_4O_4(SiO_4)_3](H_2O)_n$ ($A = Na, K, Cu$), ($n = 6-9, x = 0-2$): crystal structures, ion-exchange, chemical evolution // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. P. 607–619. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.51>.
11. Panikorskii T.L., Kalashnikova G.O., Nikolaev A.I., Perovskiy I.A., Bazai A.V., Yakovenchuk V.N., Bocharov V.N., Kabanova N.A., Krivovichev S.V. Ion-Exchange-Induced Transformation and Mechanism of Cooperative Crystal Chemical Adaptation in Sitinakite: Theoretical and Experimental Study // *Minerals*. 2022. V. 12. P. 248. <https://doi.org/10.3390/min12020248>.
12. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No. 4853202, 1989.
13. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. Krivovichev S.V. (2009) Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K, and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // *American Mineralogist*. V. 94. P. 1450–1458.
14. Harrison W.T.A., Gier T.E., Stucky G.D. Single-crystal structure of $Cs_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$, a titanosilicate pharmacosiderite analog. // *Zeolites* 1995. V. 15. P. 408–412.