

Внедрение Th⁴⁺ в кристаллическую структуру иванюкита

Паниковровский Т.Л.¹, Яковенчук В.Н.^{2,3}, Базай А.В.^{2,3}, Яничева Н.Ю.³, Кабанова Н.А.⁴,
Иванюк Г.Ю.^{2,3}, Кривовичев С.В.³

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, taras.panikorovsky@spbu.ru

² Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

³ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

⁴ Международный научно-исследовательский центр по теоретическому моделированию СамГТУ, Самара, weterrster@gmail.com

Аннотация. Представлены данные по природной разновидности иванюкита, содержащей до 30 мас. % ThO₂, которая обладает выраженной зональностью в отношении содержания титана и тория. Проведено изучение кристаллической структуры торийдоминантного иванюкита и теоретическое моделирование вхождения ионов Th⁴⁺ в различные структурные позиции иванюкита. Показана наибольшая вероятность локализации тория в каналах структуры при одновременном выносе части титана из титаносиликатного каркаса.

Ключевые слова: иванюкит, торий, катионный обмен, кристаллическая структура.

Incorporation of Th⁴⁺ into ivanyukite crystal structure

Panikorovskii T.L.¹, Yakovenchuk V.N.^{2,3}, Bazay A.V.^{2,3}, Yanicheva N.Yu.³, Kabanova N.A.⁴,
Ivanyuk G.Yu.^{2,3}, Krivovichev S.V.³

¹ Laboratory of geo-inspired and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovsky@spbu.ru

² Geological institute FRC KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru

³ Nanomaterials Research Center FRC KSC RAS, Apatity, g.ivanyuk@gmail.com; skrivovi@mail.ru

⁴ Samara Center for Theoretical Materials Science (SCTMS), Samara State Technical University, Samara, weterrster@gmail.com

Abstract. The article contains information about the natural ivanyukite variety containing up to 30 wt. % ThO₂, crystals of which have a characteristic sectoral zonation with respect to titanium and thorium contents. We have investigated the crystal structure of «ivanyukite-Th» and established theoretical modeling of Th⁴⁺ incorporation into various structural positions of ivanyukite. The most probable scheme includes cation exchange of extraframework cations onto Th, with partial removing of Ti from the titanosilicate framework.

Key words: ivanyukite, thorium, cation exchange, crystal structure.

Минералы группы иванюкита были открыты в 2009 году в наролитизированном эгирино-микроклино-содалитовом пегматите в апатитсодержащих уртитах г. Коашва в Хибинском массиве (Yakovenchuk et al., 2009). Их детальное изучение выявило наличие выраженных катионообменных свойств (Yakovenchuk et al., 2008, 2012).

При детальном изучении образцов из этого пегматита была обнаружена торийдоминантная разновидность иванюкита, которая образует мелкие (до 300 мкм в диаметре) грязно-зелёные кубические кристаллы, нарастающие в пустотах на призматический натролит вместе с кристаллами торианита, иванюкита-Na-C, иванюкита-K и иванюкита-Cu (рис. 1). Кристаллы «иванюкита-Th» имеют секториальное строение (рис. 2), с резко обогащёнными торием рентгеноаморфными кубическими секторами и кристаллическими ромбододекаэдрическими секторами с примерно равным содержанием меди и тория. Была уточнена кристаллическая структура неметамиктных секторов, которая полностью соответствует иванюкиту-Na-C.

Изучение состава торийдоминантного иванюкита показало, что увеличение содержания Th в составе минерала сопровождается уменьшением количества титана (рис. 3 а), что позволяет предложить две схемы катионного обмена:

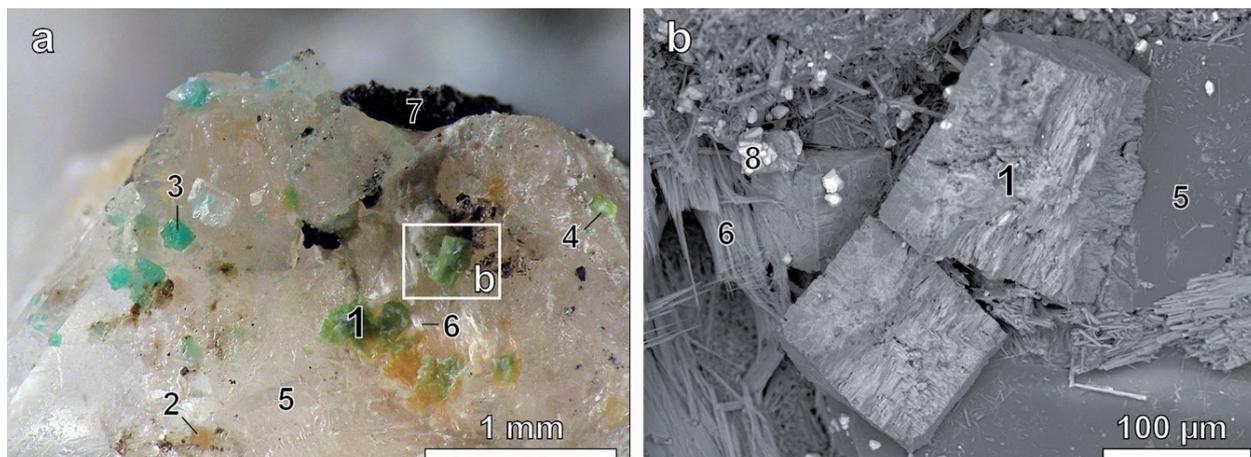
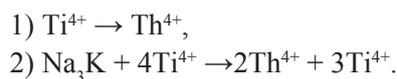


Рис. 1. Кристаллы Th-аналога иванюкита (а – макрофото образца, б – BSE-изображение указанного участка). 1 – «иванюкит-Th», 2 – иванюкит-Na-C, 3 – иванюкит-K, 4 – иванюкит-Cu, 5 – натролит, 6 – виноградовит, 7 – джерфишерит и хлорбартонит, 8 – ториянит.

Fig. 1. Crystals of a Th-analogue of ivanyukite (a – macrophoto, b – BSE image). 1 – «ivanyukite-Th», 2 – ivanyukite-Na-C, 3 – ivanyukite-K, 4 – ivanyukite-Cu, 5 – natrolite, 6 – vinogradovite, 7 – djerfisherite and chlorbartonite, 8 – thorianite.

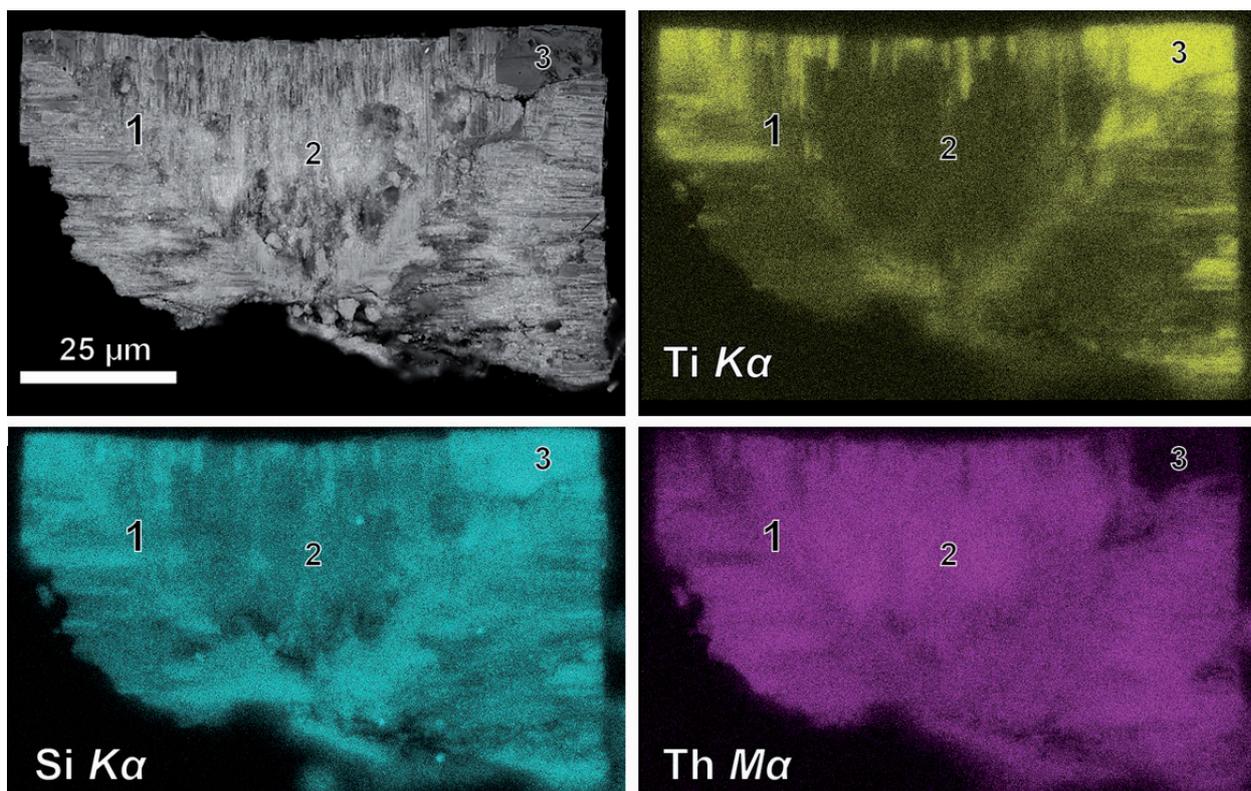


Рис. 2 Изображение секториального кристалла иванюкита в обратно-рассеянных электронах и характеристических лучах Ti, Si и Th. 1 – метамиктный «иванюкит-Th», 2 – иванюкит-Th/Cu, 3 – иванюкит-Cu.

Fig. 2. X-ray distribution maps for $TiK\alpha$, $SiK\alpha$ and $ThM\alpha$ radiation and backscattered electron image of a zoned ivanyukite crystal. 1 – metamict «ivanyukite-Th», 2 – ivanyukite Th/Cu, 3 – ivanyukite -Cu.

В первой схеме предполагается замещение титана торием непосредственно в титаносиликатном каркасе иванюкита, во второй – замещение внекаркасных катионов Na и K торием при одновременном выносе части титана из титаносиликатного каркаса минерала для обеспечения электронной нейтральности структуры и по стереохимическим соображениям.

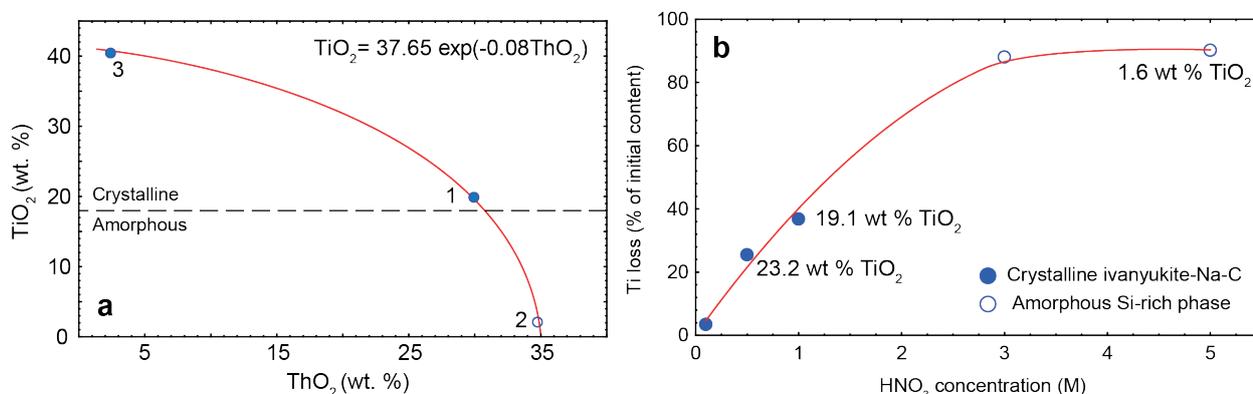


Рис. 3. Соотношение концентраций титана и тория в составе иванюкита (a, номера точек соответствуют таковым на рис. 2) и выщелачивание титана из синтетического иванюкита-Na азотной кислотой (b). Пустые кружки – рентгеноаморфный иванюкит, заливные – кристаллический иванюкит.

Fig. 3. The ratio of the concentrations of titanium and thorium in the composition of ivanyukite (a, point numbers correspond to those in Fig. 2) and Ti leaching from synthetic ivanyukite-Na by nitric acid (b). Empty circles-x-ray amorphous ivanyukite, filled-crystal ivanyukite.

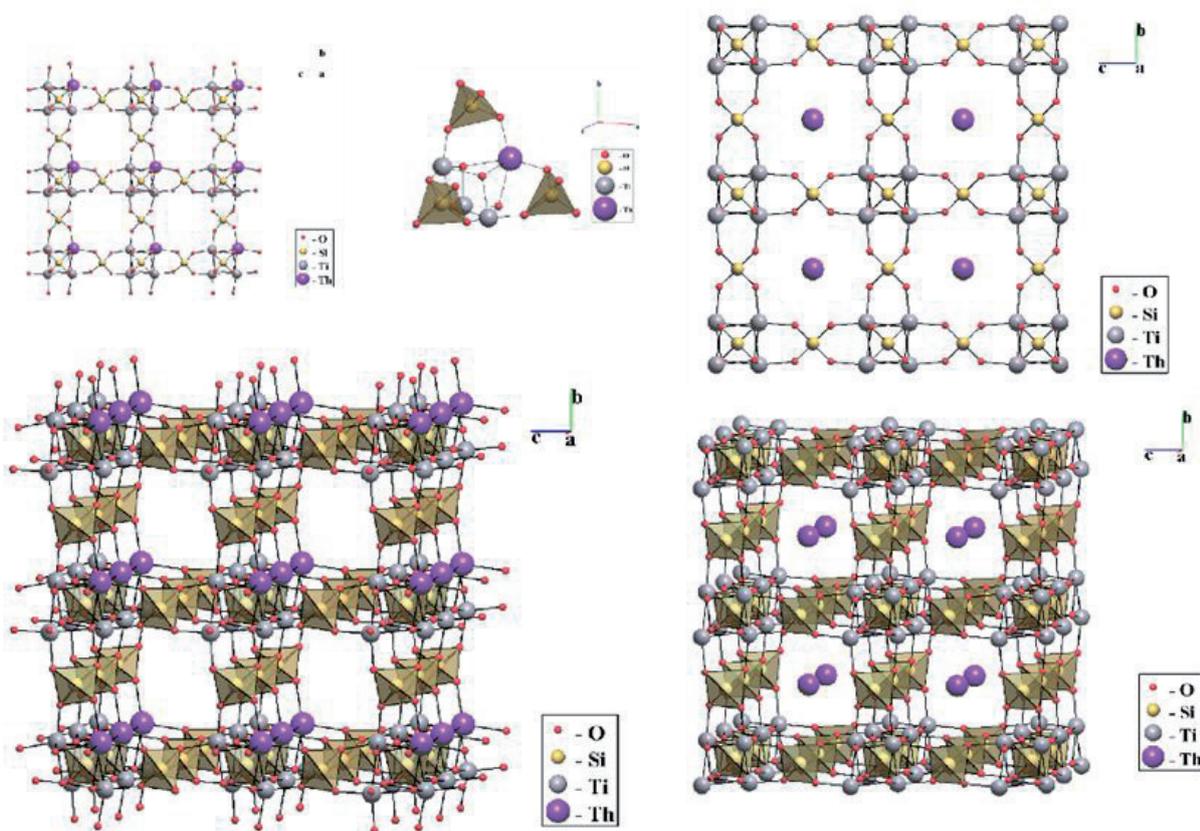
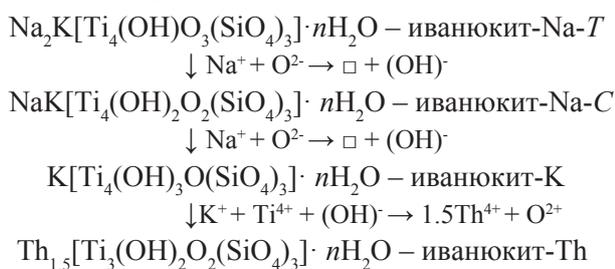


Рис. 4. Различное положение атомов тория в структуре иванюкита, используемое для теоретических расчетов.

Fig. 4. Various locations of thorium atoms in the structure of ivanyukite used for theoretical calculations.

С целью уточнения модели кристаллической структуры «иванюкита-Th» было проведено теоретическое моделирование внедрения катионов тория в кристаллическую структуру иванюкита. Согласно предварительным расчётам энергии вхождения Th в позицию титана и позицию в центре каналов для кубической модификации иванюкита составили -183.31 эВ и -189.27 эВ, соответственно (рис. 4). Таким образом, с энергетической позиции более выгодно заполнение торием канальных позиций.

По аналогии с иванюкитом-K и -Cu можно полагать, что он представляет собой продукт природного катионного обмена внекаркасных катионов натрия и калия на Th под влиянием поздних торийсодержащих гидротермальных растворов:



Эксперименты по кислотному выщелачиванию титана из синтетического иванюкита-Na показали (рис. 3 б), что кристаллическая структура минерала остается стабильной до тех пор, пока содержание TiO_2 не уменьшится до 19 мас. % (60 % от исходного содержания), и только затем разрушается (становится рентгеноаморфной) что хорошо согласуется с нашими данными о структурной стабильности торийсодержащего иванюкита.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0009, 0186-2019-0011 при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-29-12039).

Литература

1. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as advanced materials I. (Ed. S. Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. 2008. P. 27–35.
2. Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G.Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation-exchange properties // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 2012. P. 205–211.
3. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. 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 // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1450–1458.