

Механизм вхождения Pb^{2+} и Cd^{2+} в кристаллическую структуру мурманита, $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$

Паниковровский Т.Л.¹, Калашникова Г.О.², Яковенчук В.Н.^{2,3}, Базай А.В.^{2,3}, Грязнова Д.В.², Кривовичев С.В.²

¹ *Лаборатория природоподобных технологий и техноферной безопасности Арктики ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, t.panikorovskii@ksc.ru*

² *Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, bazai@geoksc.apatity.ru; g.kalashnikova@ksc.ru; daryamoskvina@mail.ru; s.krivovichev@ksc.ru*

³ *Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru*

Аннотация. Исследованы ионообменные и сорбционные свойства мурманита в отношении катионов Pb^{2+} и Cd^{2+} . Мурманит способен полностью обменивать катионы Na^+ на Cd^{2+} и Pb^{2+} в хлоридных растворах при температуре 160 °С. Внедрение свинца в межслоевое пространства мурманита происходит по схеме $2Na^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + \square$. Кадмий входит в кристаллическую структуру мурманита по изоморфной схеме $2Na^+ \leftrightarrow Cd^{2+} + \square$, замещая натрий в октаэдрических позициях. Упорядочение занятых и вакантных октаэдрических позиций для Cd-рзамещённой формы приводит к изменению элементарной ячейки с исходной пр.гр. $P\bar{1}$, $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$, $\alpha = 86.385(9)$, $\beta = 81.967(10)$, $\gamma = 89.970(9)$ в диагональную $a = 8.8154(11)$, $b = 8.8363(11)$, $c = 11.694(4)$, $\alpha = 98.786(17)$, $\beta = 90.954(17)$, $\gamma = 106.039(11)$.

Ключевые слова: титаносиликат, кристаллическая структура, Cd, Pb, слоистый минерал, ионный обмен, функциональный материал, щелочной массив, Кольский полуостров.

Mechanism of incorporation Pb^{2+} and Cd^{2+} into crystal structure of murmanite, $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$

Panikorovskii T.L.¹, Kalashnikova G.O.², Yakovenchuk V.N.^{2,3}, Bazai A.V.^{2,3}, Gryaznova D.V.³, Krivovichev S.V.²

¹ *Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic Region FRC KSC RAS, Apatity, t.panikorovskii@ksc.ru*

² *Nanomaterials Research Centre KSC RAS, Apatity, bazai@geoksc.apatity.ru; g.kalashnikova@ksc.ru; daryamoskvina@mail.ru; s.krivovichev@ksc.ru*

³ *Geological Institute KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru*

Abstract. The ion-exchange and sorption properties of murmanite with respect to Pb^{2+} and Cd^{2+} cations have been studied. Murmanite is able to fully exchange Na^+ cations for Cd^{2+} and Pb^{2+} in chloride solutions at 160 °C. Lead incorporation into interlayer space of murmanite occurs according to the isomorphic scheme $2Na^+ \leftrightarrow Pb^{2+} + \square$, replacing sodium in octahedral positions. The ordering of occupied and vacant octahedral positions for the Cd-substituted form leads to a change in the unit cell from the original Sp.gr. $a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$, $\alpha = 86.385(9)$, $\beta = 81.967(10)$, $\gamma = 89.970(9)$ to diagonal $a = 8.8154(11)$, $b = 8.8363(11)$, $c = 11.694(4)$, $\alpha = 98.786(17)$, $\beta = 90.954(17)$, $\gamma = 106.039(11)$.

Keywords: titanosilicate, crystal structure, Cd, Pb, layered crystal, ion exchange, functional material, alkaline massif, Kola Peninsula.

Введение

Систематическое изучение минералогии Хибинского (1327 км²) и Ловозерского (650 км²) щелочных массивов, расположенных на территории Мурманской области, позволило обнаружить и описать 656 минералов в Хибинском и 394 в Ловозёрском массивах – около 10 % от известного минерального многообразия (Mandarino, 1989, Пеков, 2001). Изучение уникального разнообразия природных фаз щелочных комплексов, привело к открытию иванюкита, зорита, чиврувайита, лабунцовита, пенквилксита, каменевита, ситинакита, натисита, на основе которых был разработан целый ряд функциональных соединений (ETS-4, IONSIV-911, TAM-5, STS, CST, GTS, SIV, AM-2,

STS, AM-4), нашедших свое применение в сорбции, ионном обмене, люминесценции, фотокатализе и оптике и их число продолжает увеличиваться (Chukanov, Rekov, 2005, Yakovenchuk et.al, 2012).

Одной из наиболее важных проблем медно-никелевого производства на филиале предприятия Кольской ГМГ, расположенного в г. Мончегорске, является извлечение микропримесей из сульфатных и хлоридных растворов при выпуске никелевой и кобальтовой продукции. Основными промышленными процессами очистки растворов от примесей тяжелых металлов, в том числе и свинца, являются осаждение, сорбция и экстракция третичными аминами. Несмотря на хорошие показатели выделения свинца и кадмия из таких растворов, некоторая их часть все равно остается в сточных водах производства и требует дальнейшей доочистки сбросных вод. В качестве одного из потенциальных сорбентов может выступать порообразующий минерал мурманит, $\text{Na}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для которого ранее была показана возможность ионного обмена для халькофильных элементов (Лыкова, 2016).

В настоящей работе рассмотрены результаты ионообменных экспериментов мурманита, с хлоридными растворами кадмия и свинца. В работе обсуждается механизм внедрения катионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в кристаллическую структуру мурманита методами электронно-зондового микроанализа, КР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Эксперимент

В экспериментах по ионному обмену был использован мурманит из пегматитового тела, залегающего в расщелинах луювритах горы Куамдеспакх Ловозерского массива. Мурманит здесь образует прямоугольные кристаллы (до 10 см в длину), расположенные как в зальбандах прожилков, так и во вмещающих луювритах. В ассоциации с мурманитом, кроме содалита и микроклина присутствуют сферолиты длиннопризматических кристаллов эгирина и крупные (до 1 см в поперечнике) кристаллы эвдиалита. Ионный обмен производился в РФТЕ автоклаве объемом 200 мл при температуре 160 °С в 1М хлоридном растворе Pb и Cd в течении 12 часов.

Химический состав (табл. 1) был изучен на волнодисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20-30 нА, диаметр зонда 20 мкм).

Таблица 1. Химический состав изученного мурманита.
 Table 1. Chemical composition of investigated murmanite.

| Оксид | Химический состав, (мас. %) | | | Коэффициент в формуле (на 18 зарядов) | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|
| | Мурманит исходный | Cd-замещённая форма | Pb-замещённая форма | Элемент | Мурманит исходный | Cd-замещённая форма | Pb-замещённая форма |
| SiO ₂ | 30.29 | 21.73 | 25.03 | Si ⁴⁺ | 2.16 | 1.83 | 2.00 |
| TiO ₂ | 26.67 | 24.84 | 28.77 | Ti ⁴⁺ | 1.43 | 1.58 | 1.69 |
| Al ₂ O ₃ | 0.08 | 0.10 | 0.07 | Al ³⁺ | 0.01 | 0.01 | 0.02 |
| FeO | 1.68 | 1.14 | 1.12 | Fe ²⁺ | 0.10 | 0.08 | 0.07 |
| MnO | 2.34 | 2.11 | 1.49 | Mn ²⁺ | 0.14 | 0.15 | 0.09 |
| MgO | 0.60 | 0.32 | 0.34 | Mg ²⁺ | 0.06 | 0.04 | 0.04 |
| CaO | 2.66 | 1.68 | 2.65 | Ca ²⁺ | 0.20 | 0.15 | 0.11 |
| Na ₂ O | 9.48 | | 2.22 | Na ⁺ | 1.31 | | 0.25 |
| K ₂ O | 0.10 | | 0.16 | K ⁺ | 0.01 | | 0.01 |
| P ₂ O ₅ | 0.86 | 0.91 | 2.00 | P ⁵⁺ | 0.05 | 0.07 | 0.05 |
| SrO | 0.72 | 0.39 | 0.22 | Sr ²⁺ | 0.03 | 0.02 | 0.01 |
| ZrO ₂ | 2.50 | 2.19 | 1.81 | Zr ⁴⁺ | 0.09 | 0.09 | 0.07 |
| Nb ₂ O ₅ | 3.64 | 2.99 | 1.63 | Nb ⁵⁺ | 0.12 | 0.11 | 0.06 |
| CdO | | 27.17 | | Cd ²⁺ | | 1.07 | |
| Ta ₂ O ₅ | 0.10 | 0.26 | | Ta ⁵⁺ | | 0.01 | |
| PbO | | | 21.56 | Pb ²⁺ | | | 0.70 |
| Сумма | 81.72 | 85.83 | 89.07 | | | | |

Спектр комбинационного рассеяния (КР) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRamHR 800(ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ) с поверхности кристаллов мурманита (при комнатной температуре и длине волны 514 нм).

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре Agilent Technologies XcaliburEOS (ресурсный центр «РДМИ» СПбГУ), оснащенного плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монохроматического $\text{MoK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Поправка на поглощение определена эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALEABSPACK, в программном комплексе CrysalyPro (Agilent Technologies, 2014). Уточнение структуры проводилось с помощью программы SHELX (Sheldrick, 2015).

Результаты

Коэффициенты в формуле мурманита были рассчитаны на основе 18 положительных зарядов. Для катион-обменных форм мурманита отмечено практически полное отсутствие Na, содержание которого в исходном минерале составляет 9.48 мас. % Na_2O или 1.31 коэффициент в формуле (к/ф). Cd-замещённая форма мурманита содержит 27.17 мас. % CdO или 1.07 к/ф, Pb-замещённый мурманит содержит 21.56 мас. % PbO или 0.70 к/ф.

Кристаллическая структура исходного мурманита (рис. 1 а) была уточнена в пространственной группе $P\bar{1}$ ($a = 5.3822(6)$, $b = 7.0538(8)$, $c = 11.6477(15)$, $\alpha = 86.385(9)$, $\beta = 81.967(10)$, $\gamma = 89.970(9)$) до фактора сходимости $R_1 = 0.077$. Модель Pb-обменной формы (рис. 1 б) была уточнена в той же пространственной группе с параметрами ($a = 5.2934(6)$, $b = 7.1060(7)$, $c = 11.293(4)$, $\alpha = 86.609(16)$, $\beta = 81.667(16)$, $\gamma = 89.414(9)$) до $R_1 = 0.19$. Структура Cd-замещённого мурманита (рис. 1 в) была решена в диагональной ячейке ($a = 8.8154(11)$, $b = 8.8363(11)$, $c = 11.694(4)$, $\alpha = 98.786(17)$, $\beta = 90.954(17)$, $\gamma = 106.039(11)$) до $R_1 = 0.16$.

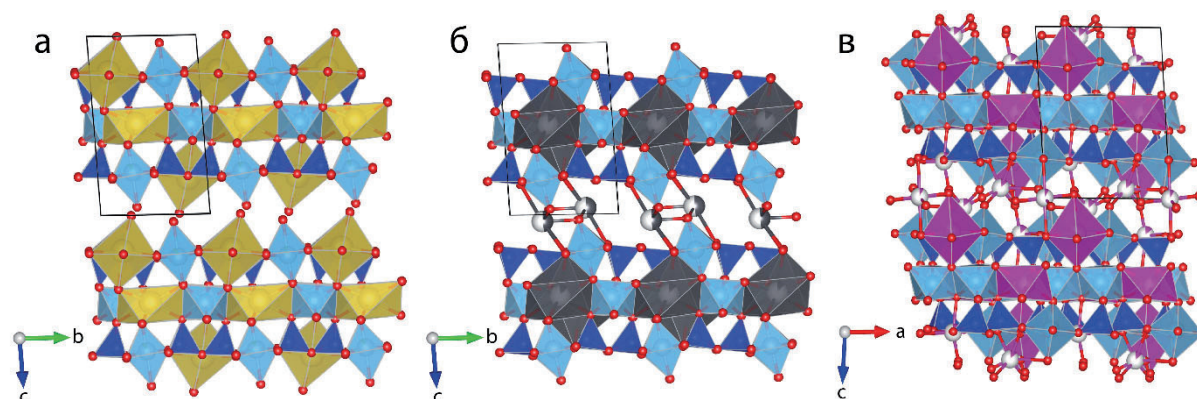


Рис. 1. Кристаллические структуры мурманита: а – исходного, б – Pb-замещённого, в – Cd-замещённого. TiO_6 октаэдры окрашены голубым, SiO_4 тетраэдры – синим, полиэдры Na – жёлтым, Pb – серым и Cd – розовым.
Fig. 1. The crystal structures of murmanite: a – initial, б – Pb-exchanged, в – Cd-exchanged. TiO_6 octahedra are blue, SiO_4 tetrahedra are blue, Na polyhedra are yellow, Pb is grey and Cd is pink.

Внедрение катионов Pb^{2+} в кристаллическую структуру мурманита происходит преимущественно в пространство между *HOH* блоков. Внедрение Cd^{2+} происходит в октаэдрические позиции как в *O*-слое, так и в *H*-слое. Структурные данные подтверждают ожидаемые схемы обмена: $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \square$, $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + \square$.

КР-спектры исходного мурманита и его обменных форм показаны на рисунке 2. Полосы 670–720 и 850–880 cm^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям связей в тетраэдрах SiO_4 , а полосы 910–930 cm^{-1} к их симметричным модам. Полосы 400–610 cm^{-1} – отнесены к асимметричным деформационным колебаниям Si-O связей. Полосы 270–350 cm^{-1} соответствует колебаниям связей Ti-O в октаэдрах. Полосы в диапазоне 100–200 cm^{-1} отнесены к колебаниям решётки. Сле-

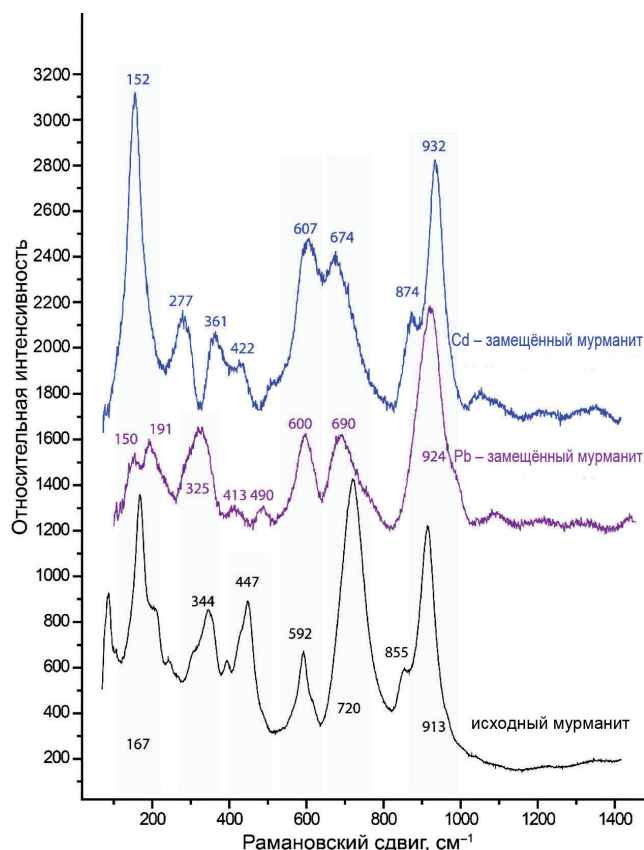


Рис. 2. КР-спектры мурманита: исходного, Pb-замещённого и Cd-замещённого.

Fig. 2. Raman spectra of murmanite: initial, Pb-exchanged, Cd-exchanged.

дует отметить, что наиболее сильная разница между спектрами наблюдается для полос в диапазоне 250–370 см⁻¹ и вероятнее всего связана с различным окружением крупных катионов.

Исследования проводились в рамках научных тем ФИЦ КНЦ РАН 122022400093-9 (эксперименты по сорбции) и 122022400362-6 (исследование состава) при финансовой поддержке гранта РФФ 21-77-10103 (изучение кристаллических структур).

Литература

1. Mandarino J.A. and Anderson V. *Monteregian Treasures: The Minerals of Mont Saint Hilaire, Quebec*. Cambridge University Press. New York. 1989. 281 p.
2. Пеков И.В., Турчкова А.Г., Хорват Л. Цеолиты щелочного массива Сент-Илер: натриевая специфика и ее генетическое значение // Традиционные и новые направления в минералогических исследованиях: годовичная сессия МО ВМО. 2001. С. 117-119.
3. Chukanov N.V., Pekov I.V. Heterosilicates with tetrahedral-octahedral frameworks: mineralogical and crystal-chemical aspects // *Rev. Mineral Geochem.* 2005. V. 57. P. 105–143.
4. 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.
5. Лыкова И.С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы: природные системы и модельные эксперименты. Канд. дисс. МГУ. Москва. 2016. 235 с.
6. Agilent Technologies CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, UK
7. Sheldrick, G.M. 2015. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A*. 71. P. 3–8.