

Природные титаносиликаты Кольской щелочной провинции как прототипы функциональных материалов

Паникоровский Т.Л.¹, Яковенчук В.Н.^{2,3}, Пахомовский Я.А.^{2,3}, Базай А.В.^{2,3}, Иванюк Г.Ю.^{2,3}, Калашникова Г.О.³, Яничева Н.Ю.³, Аксёнов С.М.¹, Николаев А.И.³, Чуканов Н.В.⁴, Пеков И.В.^{5,6}, Кривовичев С.В.³

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

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

³ *Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, galka27_89@mail.ru, s.krivovichev@ksc.ru*

⁴ *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, nikchukanov@yandex.ru*

⁵ *Геологический факультет МГУ, Москва, igorpekov@mail.ru*

⁶ *Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, Москва*

Аннотация. Рассмотрены основные структурные особенности прототипов различных функциональных материалов минералов класса титаносиликатов из массивов Кольской щелочной провинции, используемых в качестве сорбентов, молекулярных сит и ионообменников, прекурсоров для дубителей, нелинейно-оптических материалов и фотокатализаторов (семейство линтисита-кукисвумита, группа мурманита, каменеви́т, группа иванюкита, ситинакит, группа зорита, натисит, группа лабунцовита). Ионообменные и сорбционные свойства титаносиликатов обуславливают их применение для очистки жидких радиоактивных отходов с надёжной фиксацией радионуклидов в составе соответствующих матриц и последующем переводом в керамику синрок-типа. Рассмотрены перспективные ионообменники сейдит и тьеттаит – минералы, для которых ещё не получены синтетические аналоги.

Ключевые слова: титаносиликат, кристаллическая структура, микропористый минерал, ионообменник, функциональный материал, щелочной массив, Кольский полуостров.

Titanosilicates of the Kola Alkaline province as a prototypes of various functional materials

Panikorovskii T.L.¹, Yakovenchuk V.N.^{2,3}, Pakhomovsky Ya.A.^{2,3}, Bazai A.V.^{2,3}, Ivanyuk G.Yu.^{2,3}, Kalashnikova G.O.³, Yanicheva N.Yu.³, Aksenov S.M.¹, Nikolaev A.I.¹, Chukanov N.V.⁴, Pekov I.V.⁵, Krivovichev S.V.³

¹ *Laboratory of geo-inspired technologies and environmental safety of Arctic region FRC KSC RAS, Apatity, taras.panikorovskii@ksc.ru*

² *Geological Institute KSC RAS, Apatity, yakovenchuk@geoksc.apatity.ru, pakhom@geoksc.apatity.ru*

³ *Nanomaterials Research Center KSC RAS, Apatity, galka27_89@mail.ru, s.krivovichev@ksc.ru*

⁴ *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, nikchukanov@yandex.ru*

⁵ *Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, igorpekov@mail.ru*

⁶ *Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry GEOCHI RAS, Moscow*

Abstract. The main structural features of the titanosilicate minerals from intrusions of the Kola alkaline province - prototypes of various functional materials used as sorbents, molecular sieves, ion exchangers, precursors for tanning agents, non-linear optical materials and photocatalysts (linterite-kukisvumite group, murmanite group, kamenevite, ivanyukite group, sitinakite, zorite group, natisite, labuntsovite group) are considered. The ion-exchange and sorption properties of titanosilicates determine their using for liquid radioactive waste purification with reliable fixation of radionuclides in the corresponding matrices and their subsequent conversion to synroc-type ceramics. The perspective ion-exchangers seidite and tiettaite are considered.

Key words: titanosilicate, crystal structure, microporous mineral, ion exchanger, functional material, alkaline massif, Kola Peninsula.

Введение

Находка в 1890 году естествоиспытателем В. Рамзаем в Ловозёрском массиве «нового минерала № 3» – будущего мурманита – положила начало эпохе открытий титаносиликатов в массивах Кольской щелочной провинции. Многие из этих минералов стали прототипами функциональных материалов, которые нашли свое применение в промышленности (Chukanov and Pekov 2005). В настоящее время известны как минимум 69 и 78 представителей этого класса соединений в Хибинском и Ловозёрском щелочных массивах соответственно, в том числе и минералы, открытые авторами данной работы или при их участии (Меньшиков и др. 1992, Yakovenchuk et al. 2009, Pekov et al. 2019, etc.). Природные титаносиликаты, известные в массивах Кольской щелочной провинции, в первую очередь в двух агпаитовых гигантах – Хибинах и Ловозере, относятся к 32 различным структурным типам. Их структуры в наиболее общем виде могут быть описаны как гетеропоэлидрические постройки каркасного или слоистого характера, нередко микропористые (с полостями или каналами до 20 Å в диаметре). Наиболее многочисленны титаносиликаты группы лабунцовита (15 и 18 представителей, здесь и далее – соответственно Хибин и Ловозере). Также к титаносиликатам среди минералов Хибин и Ловозера относятся 5 и 11 представителей группы лампрофиллита, 5 и 9 – группы мурманита, 4 и 4 – группы ринкита, 1 и 0 – группы бафертисита).

В настоящей работе рассмотрены титаносиликаты с технологически полезными свойствами, как те, чьи аналоги синтезированы и рекомендованы к практическому использованию в качестве различных функциональных материалов (зорит, ситинакит, иванюкит, пенквилксит, натисит и др.), а также те, чьи аналоги ещё не синтезированы (сейдит, тьеттаит).

Каркасные титаносиликаты

Наиболее разнообразным в структурном отношении является подкласс каркасных титаносиликатов. Наличие двух или трехмерных систем пересекающихся каналов в структурах этих минералов обуславливает их ярко выраженные ионообменные свойства. В настоящее время в материаловедении наиболее интенсивно изучается возможность применения синтетических модификаций зорита (ETS-4), иванюкита (GTS, SIV), каменевита (AM-2, STS), ситинакита (IONSIV-911, TAM-5, STS, CST) (Oleksiinko et al. 2017). Следует также отметить и менее известные минералы группы ловозерита (тисиналит), группы илерита (пятенкоит-(Y)) и группы лабунцовита, имеющие выраженные ионообменные или фотокаталитические свойства (Chukanov and Pekov 2005, Gerasimova 2019).

Группа зорита. Одним из наиболее известных титаносиликатных ионообменников в настоящее время являются синтетические аналоги минералов группы зорита – (Oleksiinko et al. 2017). Зорит $\text{Na}_6\text{Ti}(\text{Ti},\text{Nb})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 10-11$), был открыт сотрудниками Геологического института КНЦ РАН в пегматитовой залежи Юбилейная, г. Карнасурт, Ловозёрский щелочной массив (Мерьков и др. 1973). Впоследствии были открыты аноит и чивруайит – еще два минерала, основу структуры которых составляет титаносиликатный каркас зоритового типа $\text{M}_5\text{T}_{12}\text{O}_{34}\text{X}_{5-8}$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$; $\text{T} = \text{Si}, \text{S}$; $\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{O}$) (рис. 1 а), содержащий каналы вдоль осей b и c. Каналы вдоль оси b образованы восьмичленными кольцами с сечением диаметром 4.3 Å, каналы вдоль оси c ограничены двенадцатичленными кольцами с эллиптическим сечением с основными диаметрами 4.6 и 7.6 Å (Сандомирский, Белов 1979).

Группа иванюкита. Трехмерный фармакосидеритовый каркас (рис. 1 б) состоит из октаэдров TiO_6 , соединенных по ребрам в кубаноподобные кластеры Ti_4O_{16} . Кластеры, состоящие из четырех октаэдров TiO_6 , полимеризуются через вершины SiO_4 тетраэдров, образуя каркасную постройку с трехмерной системой каналов диаметром 3.5-3.8 Å, заселенных катионами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) и молекулами воды (Yakovenchuk et al. 2009).

Группа лабунцовита. В основе структуры всех минералов группы лабунцовита (рис. 1 в) находятся кольца Si_4O_{12} , образующие с цепочками из соединяющихся через общие вершины октаэдров $(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_6$ трехмерный каркас. В структурах большинства минералов группы лабунцовита эти цепочки соединяются между собой еще и дополнительными октаэдрами, как правило, заселёнными

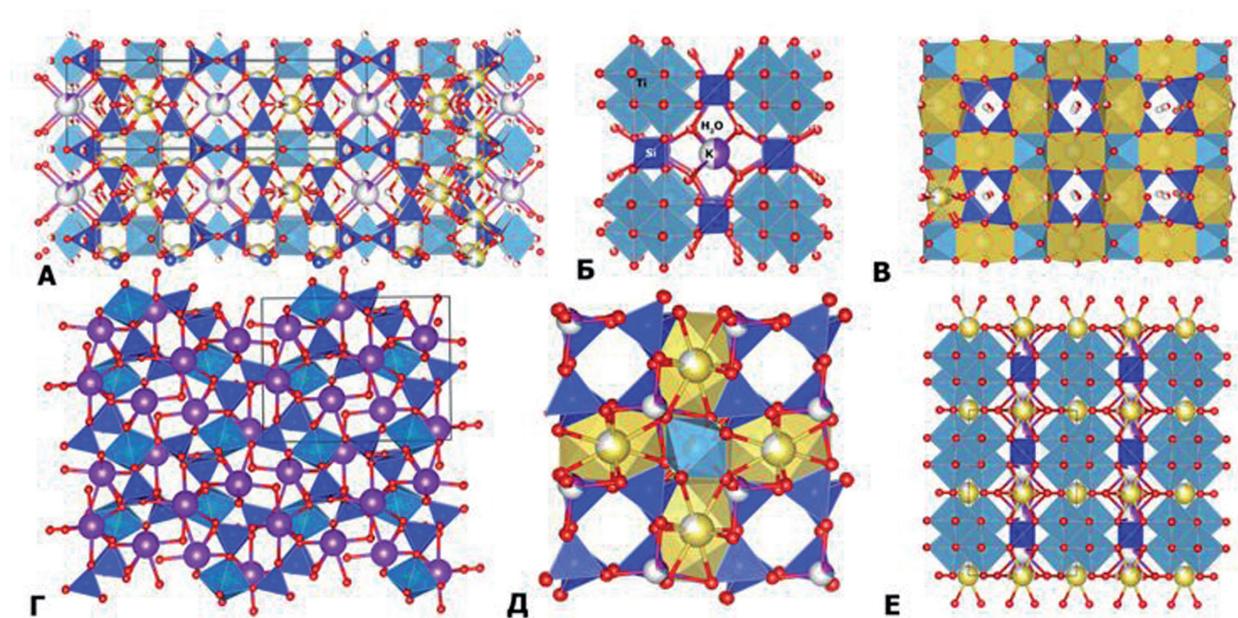


Рис. 1. Кристаллические структуры каркасных титаносиликатов – прототипов функциональных материалов. а – зорит (наши данные), б – иванюкит (Yakovenchuk et al. 2009), в – ненадкевичит (наши данные), г – каменевит (Pekov et al. 2019), д – тисиналит (Ямнова и др. 2003), е – ситинакит (наши данные).

Fig. 1. The crystal structures of framework titanosilicates – prototypes of functional materials. а – zorite (our data), б – ivanyukite (Yakovenchuk et al., 2009), в – nenadkevichite (our data), г – kamenevite (Pekov et al., 2019), д – tisinalite (Yamnova et al., 2003), е – sitinakite (our data).

катионами со средними силовыми характеристиками (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) и имеющими общие рёбра с октаэдрами $(Ti,Nb)O_6$. В полостях каркаса находятся полностью или частично заселённые позиции крупных катионов: (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) (Chukanov et al. 2002).

Каменевит. Аналог умбита (рис. 1 г) с Ti вместо Zr был синтезирован (Zou and Dadachov 2000) задолго до открытия минерального вида каменевита в Хибинском массиве (Pekov et al. 2019). Каркас структуры этого минерала образован волластонитовыми цепочками (Si_3O_9) , направленными вдоль [001], и изолированными друг от друга октаэдрами TiO_6 . Такая постройка содержит каналы, диаметром 6.8 Å, занятые атомами калия и молекулами воды (Chukanov and Pekov 2005).

Группа ловозерита. Эта группа включает три титаносиликатных члена: казаковит, тисиналит и коашвит. Гетерополиэдрический каркас (рис. 1 д) у минералов этой группы и близких к ним соединений можно описать как разорванный. Его основу составляют креслообразные кольца Si_6O_{18} , соединенные по общим вершинам с октаэдрами MO_6 , где $M = Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca^{2+}$, которые, в свою очередь связаны по общим граням с частично заселенными C-октаэдрами (\square , Mn^{2+}, Ca^{2+}). Каркас пронизан трехмерной системой каналов, занятых ионами Na^+ , Ca^{2+} , или молекулами H_2O (Pekov et al. 2009).

Ситинакит. Синтетический аналог ситинакита $Na_2KTi_4Si_2O_{13}(OH) \cdot 4H_2O$ – минерала, открытого Ю.П. Меньшиковым и А.П. Хомяковым с соавторами в 1992 г. в Хибинском массиве (Меньшиков и др. 1992), был запатентован американским учёным А. Клирфилдом в 2000 году под названием IONSIV IE-911 (Clearfield et al. 2000). В основе структуры ситинакита (рис. 1 е) лежат тетрамеры Ti-центрированных октаэдров с общим ребром (Ti_4O_{16}) , соединенные между собой по общим вершинам вдоль [001] и общими вершинами с тетраэдрами SiO_4 вдоль направлений [100] и [010] в каркас. Этот гетерополиэдрический каркас содержит двойную систему каналов с максимальным свободным кристаллографическим радиусом ~ 3.5 Å; эти каналы заполнены ионами Na^+ , K^+ и молекулами H_2O .

Слоистые и квазислоистые титаносиликаты

Широким химическим и структурным разнообразием отличаются гетерофиллосиликаты. Недавние работы И.С. Лыковой с соавторами (Лыкова, 2016) показали эффективность минералов

группы мурманита в отношении сорбции халькофильных элементов: Ag, Cu, Zn и т.д. Синтетические сорбенты со структурами как у минералов семейства линтисита-кукисвумита известны под названием AM-4, искусственный аналог квазислоистого каркасного минерала пенквилксит – как AM-3 и ETS-14. Для натисита, обладающего люминесцентными свойствами, лишь недавно был получен синтетический аналог.

Гетерофиллосиликаты. В основе структур всех этих минералов лежат титаносиликатные (TS) пакеты (рис. 2 а), составленные из октаэдрических *O* и гетерополиэдрических *H* слоёв. Между *HOH*-пакетами располагаются межслоевые *I*-блоки, размер которых может значительно варьировать, что делает возможным использование данного типа структур для пилларинга (Ferraris 2008).

Семейство линтисита-кукисвумита. Кристаллические структуры (рис. 2 б) данных соединений образованы двумерными титаносиликатными блоками $Ti_2[Si_4O_{14}]^{4-}$, толщиной около 10 Å, которые объединены в каркасную постройку посредством присоединения «сшивающих» катионов Na, Li, Zn или Mn в тетраэдрической или октаэдрической координации (Яковенчук и др. 1991).

Структура *натисита* (рис. 2 в) представляет собой укладку слоев, состоящих из вершинно-связанных пирамид TiO_5 и тетраэдров SiO_4 . Эти слои чередуются со слоями реберно-связанных искаженных октаэдров NaO_6 (Egorov-Tismenko et al. 1978).

Для *пенквилксита* обнаружено два политипа, *2O* и *1M* (Merlino et al. 1994). Структура первого (рис. 2 г) соответствует синтетическому соединению AM-3, силикатный мотив которого представляет собой цепочки из зигзагообразных 12-членных колец. Подобную зигзагообразную форму также имеют прилегающий к силикатному Na-Ti слой, состоящий из октаэдров TiO_6 и полиэдров NaO_7 .

Среди природных титаносиликатов, для которых ещё не получены синтетические аналоги, наиболее перспективными ионообменобменниками представляются сейдит и тьеттаит (рис. 2 д, е).

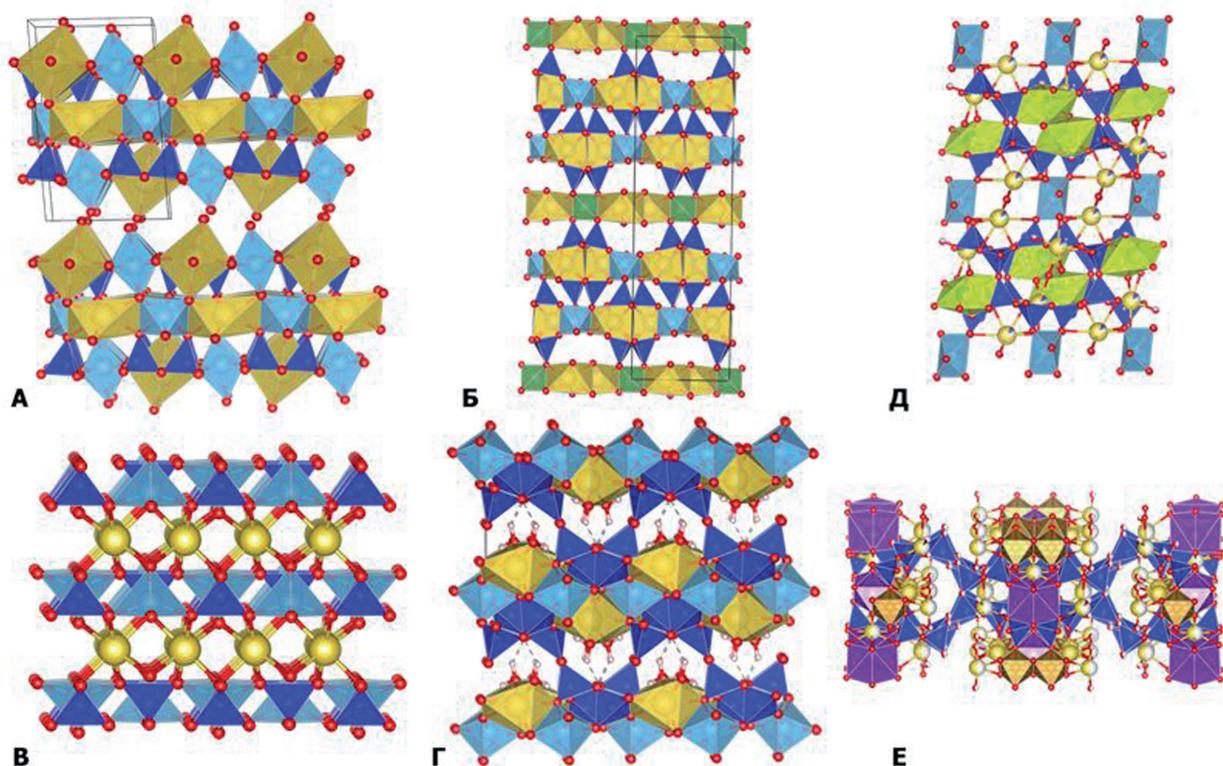


Рис. 2. Кристаллические структуры слоистых и квазислоистых титаносиликатов.

а – мурманит (наши данные), б – линтисит (наши данные), в – натисит (наши данные), г – пенквилксит (Merlino et al. 1994), д – сейдит-Ce (Ferraris et al. 2003), е – тьеттаит (наши данные).

Fig. 2. The crystal structure of layered and pseudolayered titanosilicates.

а – murmanite (our data), б – lintisite (our data), в – natisite (our data), г – penkvilksite (Merlino et al. 1994), д – seidite-(Ce) (Ferraris et al., 2003), е – tiettaite (our data).

Данные минералы содержат в своих структурах крупные каналы, занятые атомами натрия. Следует отметить, что потенциал исследований минералов класса титаносиликатов остается высоким и неизбежно приведет к открытию новых соединений с полезными свойствами.

Исследования проводились в рамках научной темы ФИЦ КНЦ РАН 0226-2019-0011 (эксперименты по сорбции и синтезу титаносиликатов) и при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-29-12039 (изучение кристаллических структур природных титаносиликатов) и 18-29-12007 (кристаллохимический анализ гетерофиллосиликатов).

Литература

1. Лыкова И.С. Минералы группы эпистолита: посткристаллизационные преобразования и их кристаллохимические механизмы: природные системы и модельные эксперименты. Канд. дисс. МГУ. Москва. 2016. 235 с.
2. 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.
3. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит – новые минералы из Ловозёрских тундр // Записки ВМО. 1973. № 1. С. 54–62.
4. Сандомирский П.А., Белов Н.В. ОД-структура зорита // Кристаллография. 1979. Т. 24. Вып. 6. С. 1198–1210.
5. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Кукисвумит – новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский п-ов). Минерал. журнал. 1991. Т. 13. № 2. С. 63–67.
6. Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура тисналита $\text{Na}_2(\text{Mn,Ca})_{1-x}(\text{Ti,Zr,Nb,Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O,OH})_{10}]$ // Кристаллография. 2003. № 48. С. 602–607.
7. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. *European Journal of Mineralogy*. 2002. V. 14. P. 165–173.
8. 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.
9. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = H, Na). 2000. *React Func Polym.* V. 43. P. 85–95.
10. Egorov-Tismenko Y.K., Simonov M.A., Belov N.V. The refinement of the crystal structure of the synthetic sodium titanosilicate $\text{Na}_5(\text{TiO})[\text{SiO}_4]$. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1978. V. 240. P. 78–80.
11. Ferraris G., Belluso E., Gula A., Soboleva S.V., Khomyakov A.P. *Canadian Mineralogist*. 2003. V. 41. P. 1183–1192.
12. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a Potential Source of Nanolayers for Materials Science. In: Krivovichev S.V. (eds) *Minerals as Advanced Materials I*. Springer, Berlin, Heidelberg. 2008.
13. Gerasimova L.G., Nikolaev A.I., Shchukina E.S., Maslova M.V., Kalashnikova G.O., Samburov G.O., Ivanyuk G. Yu. Hydrochloric acid processing of titanite ore to produce a synthetic analogue of korobitsynite // *Minerals*. 2019. V. 9. 315 p.
14. MacDonald A.M. and G.Y. Chao Haïneaultite, a new hydrated sodium calcium titanosilicate from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description, structure determination and genetic implications. *Canadian Mineralogist*. 2004. V. 42. P. 769–780.
15. Men'shikov Y.P., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Mikhailova J.A., Armbruster T., and Selivanova E.A. Chivruaiite, $\text{Ca}_4(\text{Ti,Nb})_3[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2(\text{OH,O})_5 \cdot 13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from hydrothermal veins of Khibiny and Lovozero alkaline massifs // *American Mineralogist*. 2006. V. 91. P. 922–928.
16. Merlino S., Pasero M., Artioli G., Khomyakov A.P. Penkviksite, a new silicate structure: OD character, X-ray single crystal (1M) and powder Rietveld (2O) refinements of two MDO polytypes. *American Mineralogist*. 1994. V. 79. P. 1185–1193.
17. Merlino S., Pasero M., Artioli G., Khomyakov A.P. Penkviksite, a new kind of silicate structure: OD character, X-ray single-crystal (1M), and powder Rietveld (2O) refinements of two MDO polytypes, *American Mineralogist*. 1994. V. 79. P. 1185–1193.
18. Oleksienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M., Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange—a review. *Chem. Eng. J.* 2017. V. 317. P. 570–585.
19. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. & Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *European Journal of Mineralogy*. 2009. V. 21. P. 1061–1071.
20. Pekov I.V., Zubkova N. V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Lykova I.S., Britvin S. N., Turchkova A.G., Pushcharovskiy D.Y. Kamenevite, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral with microporous titanosilicate framework from the Khibiny alkaline complex, Kola peninsula, Russia. *European Journal of Mineralogy*. 2019. N. 31(3). P. 557–564.
21. 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 // *American Mineralogist*. 2009. V. 94. P. 1450–1458.
22. Zou X.D. and Dadachov M.S. $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. C: Cryst. Struct. Commun.* 2000. V. 566. P. 738–739.