

СРАВНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ИВАНЮКИТА-Na-T И ЕГО
Rb- И Sr-ЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ. ПОНИЖЕНИЕ СИММЕТРИИ В
ИВАНЮКИТЕ-Na-T

**Спиридонова Д.В. (spiridonovadarya@mail.ru)¹, Кривовичев С.В.
(skrivovi@mail.ru)¹, Яковенчук В.Н. (yakovenchuk@geoksc.apatity.ru)²,
Пахомовский Я.А. (pakhom@geoksc.apatity.ru)²**

¹ Санкт-Петербургское отделение. СПбГУ;

² Кольское отделение. Геологический институт КНЦ РАН

COMPARISON OF IVANYUKITE-Na-T AND ITS Rb- AND Sr-EXCHANGED
FORMS CRYSTAL STRUCTURES. SYMMETRY REDUCTION IN
IVANYUKITE-Na-T

**Spiridonova D.V. (spiridonovadarya@mail.ru)¹, Krivovichev S.V.
(skrivovi@mail.ru)¹, Yakovenchuk V.N. (yakovenchuk@geoksc.apatity.ru)²,
Pakhomovsky Ya.A. (pakhom@geoksc.apatity.ru)²**

¹ Saint Petersburg branch. Saint Petersburg State University;

² Kola branch. Geological Institute KSC RAS

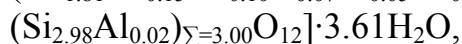
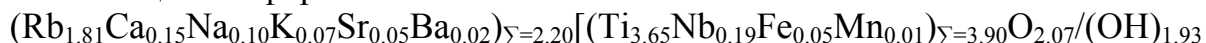
В последние годы большое число исследований посвящено поиску и изучению новых материалов, обладающих термической и радиоактивной стабильностью, способных включать в свою структуру радиоактивные изотопы ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, что связано с проблемой захоронения радиоактивных отходов. В этом отношении одними из наиболее перспективных материалов являются титаносиликаты фармакосидеритового типа, обладающие структурой со смешанным тетраэдрически-октаэдрическим каркасом с трехмерной системой каналов. Впервые титаносиликат фармакосидеритового типа был получен Чэпмэном и Рое (Chapman, Roe, 1990). В дальнейшем были синтезированы и структурно охарактеризованы микропористые соединения с различными внекаркасными катионами A₃H[Ti₄O₄(SiO₄)₃](H₂O)_n (A = H, Na, K, Cs) (Behrens et al., 1996; Behrens & Clearfield, 1997; Dadachov & Harrison, 1997; Behrens et al., 1998). Природные титаносиликаты фармакосидеритового типа были открыты в 2007 году (Yakovenchuk et al., 2007). Позднее эти фазы были утверждены как новые минералы группы иванюкита (иванюкит-Na-T, иванюкит-Na-C, иванюкит-Cu и иванюкит-K) (Yakovenchuk et al., 2009). Природные титаносиликаты, как и их синтетические аналоги, обладают ярко выраженными ионообменными свойствами. В настоящей работе представлены данные по изучению кристаллических структур Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита и проведено их сравнение с кристаллической структурой иванюкита-Na-T.

Кристаллы иванюкита были отобраны из натролитизированной эгирино-содалито-микроклиновой жилы в ортоклазсодержащих уртитах г. Кошва. Средний химический состав иванюкита-Na-T соответствует эмпирической формуле

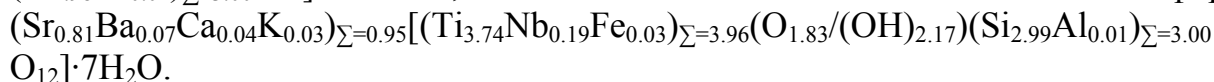


Для получения Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T были проведены ионообменные эксперименты с кристаллами иванюкита-Na-T в 1M растворах RbCl и SrCl₂, соответственно. Эмпирические формулы замещенных форм иванюкита были получены методом микрозондового анализа:

Rb-замещенная форма



Sr-замещенная форма



Наборы дифракционных отражений для Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T получены при помощи дифрактометра STOE IPDS II (MoK α -излучение, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), шагом сканирования 2° по ω и с экспозицией 10-11 минут на снимок. На основе полученных данных определены параметры элементарных ячеек: пространственная группа $P\bar{4}3m$, $a = 7.809(5) \text{ \AA}$, $V = 476.2(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 2.805 \text{ г/см}^3$ (Rb-замещенная форма), $a = 7.834(5) \text{ \AA}$, $V = 480.8(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{выч}} = 2.341 \text{ г/см}^3$ (Sr-замещенная форма). Поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. На основании расшифровки и уточнения структуры, кристаллохимические формулы для Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T могут быть записаны, как $\text{Rb}_{2.16}[\text{Ti}_4\text{O}_{2.16}(\text{OH})_{1.84}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 5.50\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sr}_{0.87}[\text{Ti}_4\text{O}_{1.74}(\text{OH})_{2.26}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 4.36\text{H}_2\text{O}$, соответственно.

Кристаллические структуры Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T представляют собой трехмерный тетраэдрически-октаэдрический каркас фармакосидеритового типа. Октаэдры $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_6$ соединяются по ребрам в кубанитовые группировки, состоящие из четырех октаэдров. Эти группы, объединяясь посредством тетраэдров SiO_4 , образуют пористый каркас с трехмерной системой каналов. Размеры каналов определяются наличием восьмичленных колец с эффективным диаметром около 3.5 \AA . В данных каналах в структурах Rb- и Sr-замещенных форм иванюкита-Na-T локализованы катионы Rb^+ и Sr^{2+} , а также молекулы H_2O .

Работа выполнена при поддержке гранта правительства Санкт-Петербурга, гранта Президента РФ для молодых докторов наук (МД-4072009.5), программы «Научно-педагогические кадры инновационной России» (гос. контракт 02.740.11.0326).

Behrens E.A., Poojary D.M. and Clearfield A. Syntheses, crystal structures, and ion-exchange properties of porous titanosilicates, $HM_3Ti_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4(H_2O)$ ($M = H^+, K^+, Cs^+$), structural analogues of the mineral pharmacosiderite. // *Chem. Mater.*, 1996, v. 8, pp. 1236-1244.

Behrens E. A. and Clearfield A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3 \cdot 4H_2O$ ($M = Na^+, K^+$), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions. // *Microporous Mater.*, 1997, v. 11, pp. 65-75.

Behrens E. A., Poojary D. M. and Clearfield A. Syntheses, X-ray powder structures, and preliminary ion-exchange properties of germanium substituted titanosilicate pharmacosiderites: $HM_3(AO)_4(BO_4)_3 \cdot 4(H_2O)$ ($M = K, Rb, Cs; A = Ti, Ge; B = Si, Ge$). // *Chem. Mater.*, 1998, v. 10, pp. 959-967.

Chapman D. M. and Roe A. L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. // *Zeolites*, 1990, v. 10, pp. 730-737.

Dadachov M. S. and Harrison W. T. A. Synthesis and crystal structure of $Na_4[(TiO)_4(SiO_4)_3] \cdot 6H_2O$, a rhombohedrally distorted sodium titanium silicate pharmacosiderite analogue. // *J. Solid State Chem.*, 1997, v. 134, pp. 409-415.

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. // *Krivovichev S.V. (ed.). Minerals as Advanced Materials I.* Springer, 2007, pp. 27-35.

Yakovenchuk V. N., Nikolaev A. P., Selivanova E. A., Pakhomovsky Ya. A., Korchak J. A., Spiridonova D. V., Zalkind O. A. and 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. // *Amer. Mineral.*, 2009, v. 94, pp. 1450-1458.