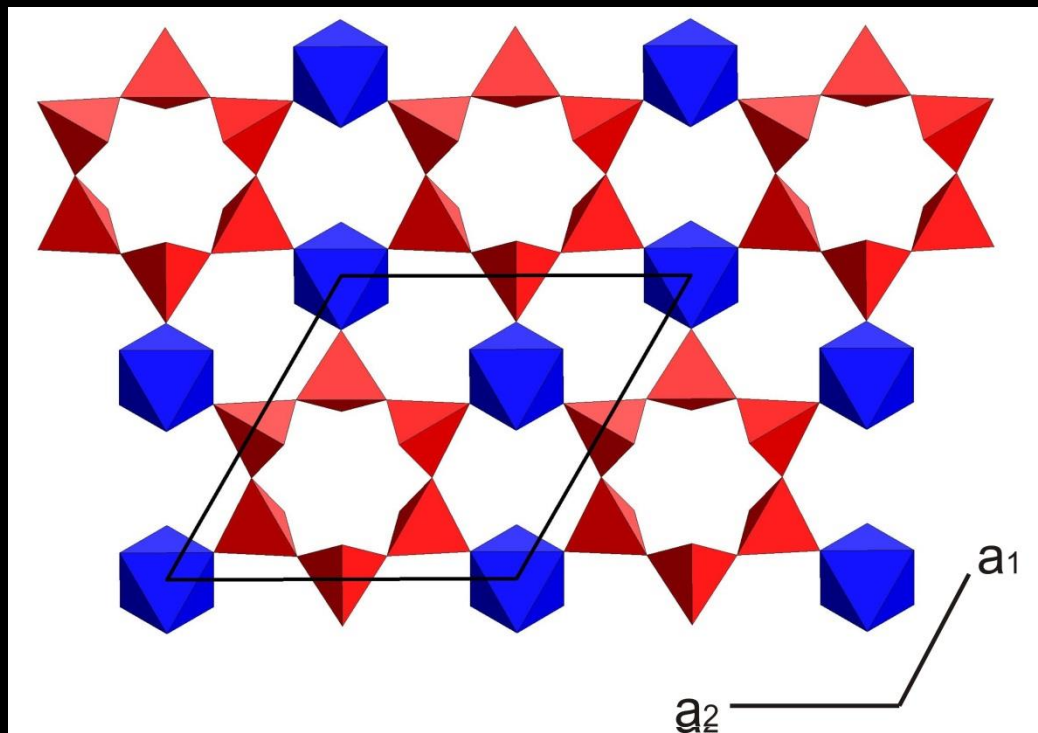
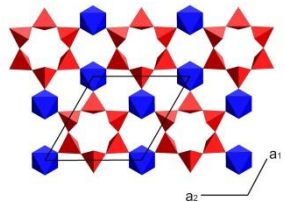


# Кристаллохимия породообразующих минералов

## Лекция 9. Титаносиликаты





# Титаносиликаты – соединения Ti и Si

Создание материалов с заданными физико-химическими свойствами

- ❑ Сепарация газов (мембраны для разделения N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>; N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, etc.
- ❑ Неорганические сорбенты – извлечение <sup>137</sup>Cs из загрязненных растворов (АЭС)
- ❑ Оптоэлектроника; нелинейная оптика – титан-оксидные нанонити в силикатных матрицах и т.п.



## Зорит



*А.Н. Мерьков и др.* Раит и зорит – новые минералы из Ловозерских тундр. ЗВМО. 1973. 102. 54-62.

**ENGELHARD**

Kuznicki, S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites.

U.S. Patent No. 4853202 (1989).

# Зорит и ETS-4

## A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules

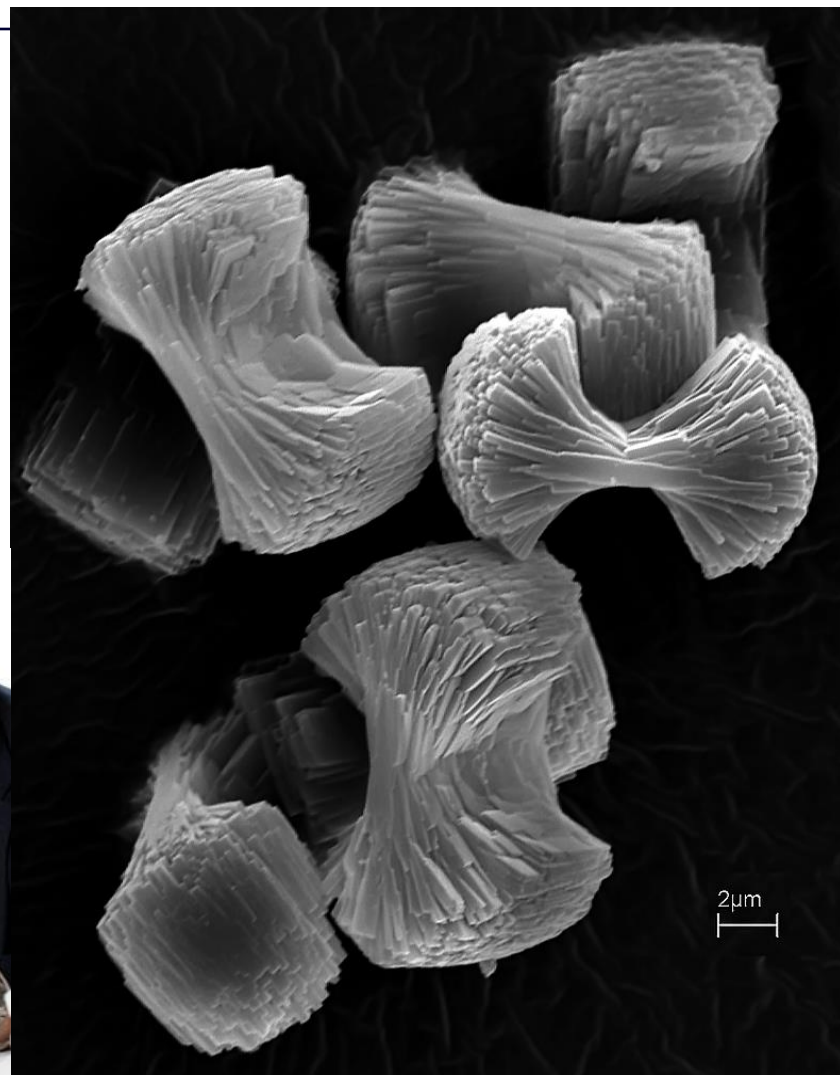
Steven M. Kuznicki\*, Valerie A. Bell\*, Sankar Nair†, Hugh W. Hillhouse†, Richard M. Jacubinas\*, Carola M. Braunbarth†, Brian H. Toby‡ & Michael Tsapatsis†

\* Strategic Technology Group, Engelhard Corporation, 101 Wood Avenue, Iselin, New Jersey 08830, USA

† Department of Chemical Engineering, 159 Goessmann Laboratory, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA

‡ NIST Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899-8562, USA

**В 1989 зорит был синтезирован Стивеном Кузницки и запатентован корпорацией Engelhard как молекулярное сито ETS-4.**



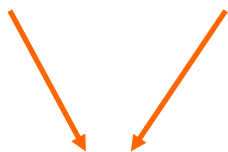
# ETS-4: гидротермальный синтез



Sol.1



Sol.2



Sol.1+Sol.2

T = 190 °C



Раствор 1:

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$   
(взбалтывать 5 минут)

Раствор 2:

$\text{TiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (взбалтывать 5 минут)

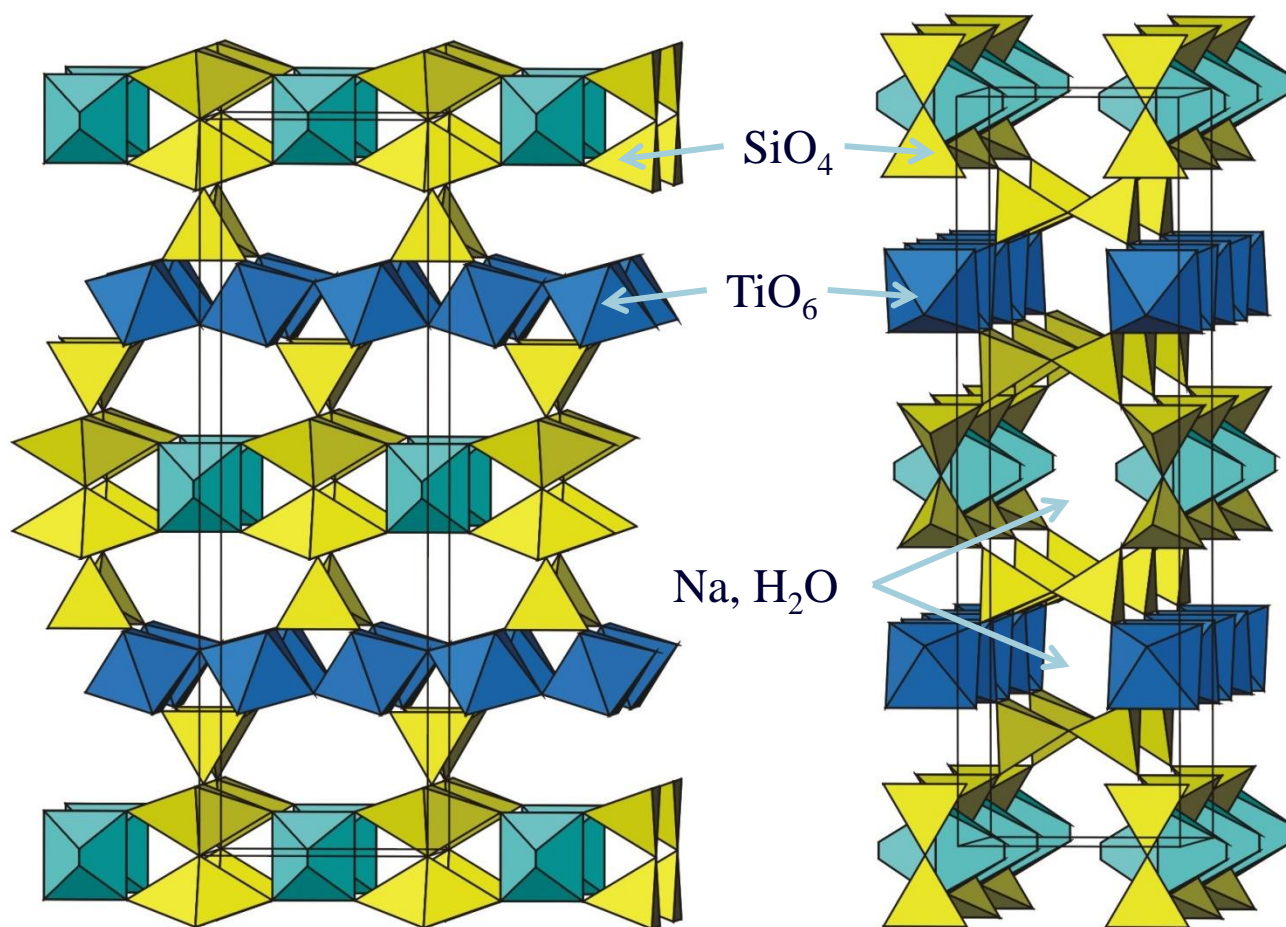
Гидротермальный синтез:

При температуре 190 °C в течение 3 дней

Spiridonova et al. (2011). Minerals as advanced materials II. Springer.



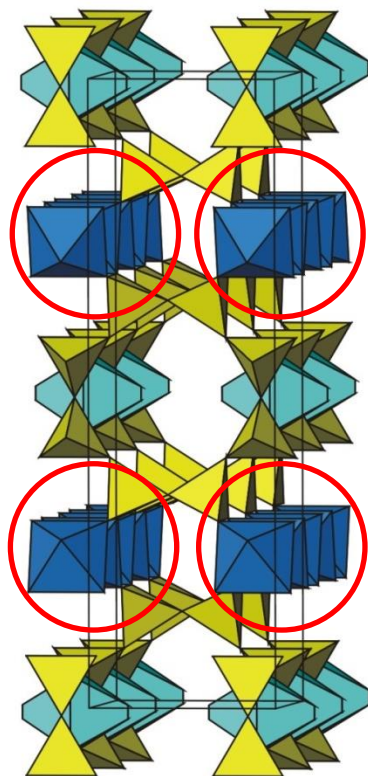
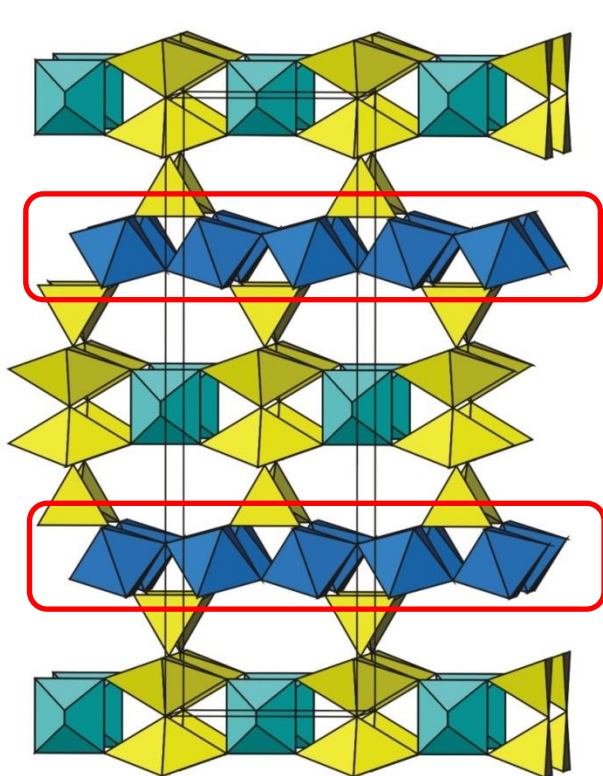
# Зорит и ETS-4: кристаллическая структура



Основу кристаллической структуры зорита и ETS-4 составляет открытый пористый каркас из кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и титанокислородных октаэдров  $\text{TiO}_6$ . В каналах каркаса расположены катионы  $\text{Na}^+$  и молекулы воды.

*Сандомирский П.А., Белов Н.В. (1979)  
Кристаллография, 24,  
686-693*

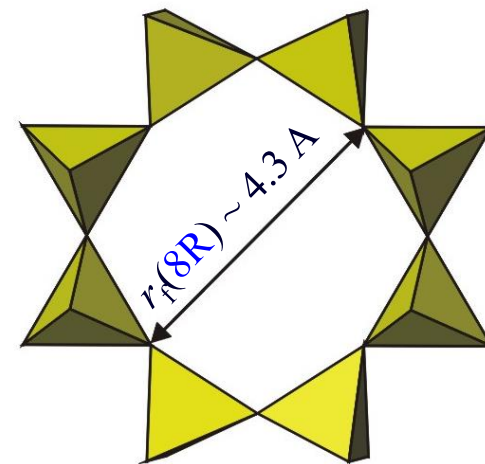
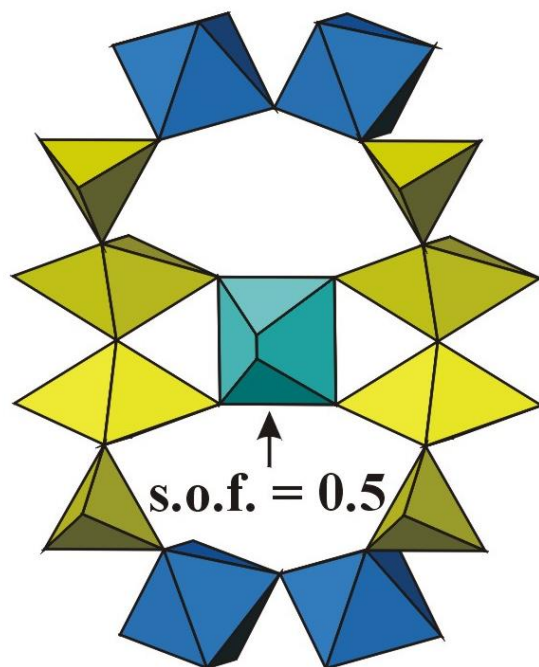
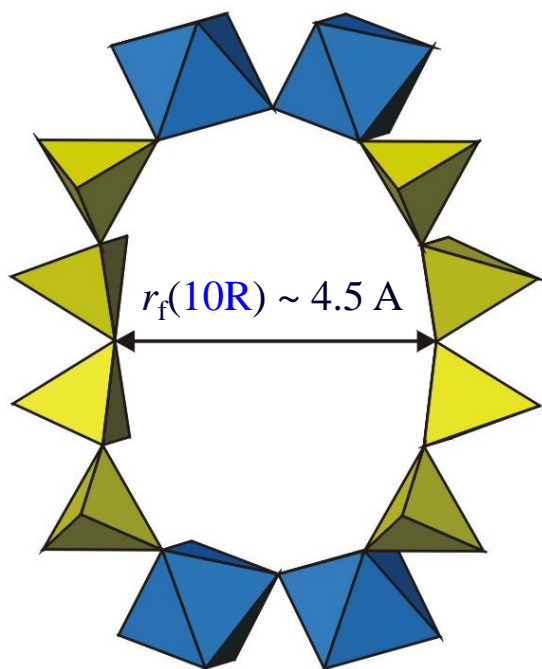
# Минералы группы зорита: нелинейная оптика



Интересные  
оптоэлектронные свойства  
(рассматривается как  
структура из титан-оксидных  
нанонитей  
(...O-Ti-O-Ti-...) в 3D  
силикатной матрице)

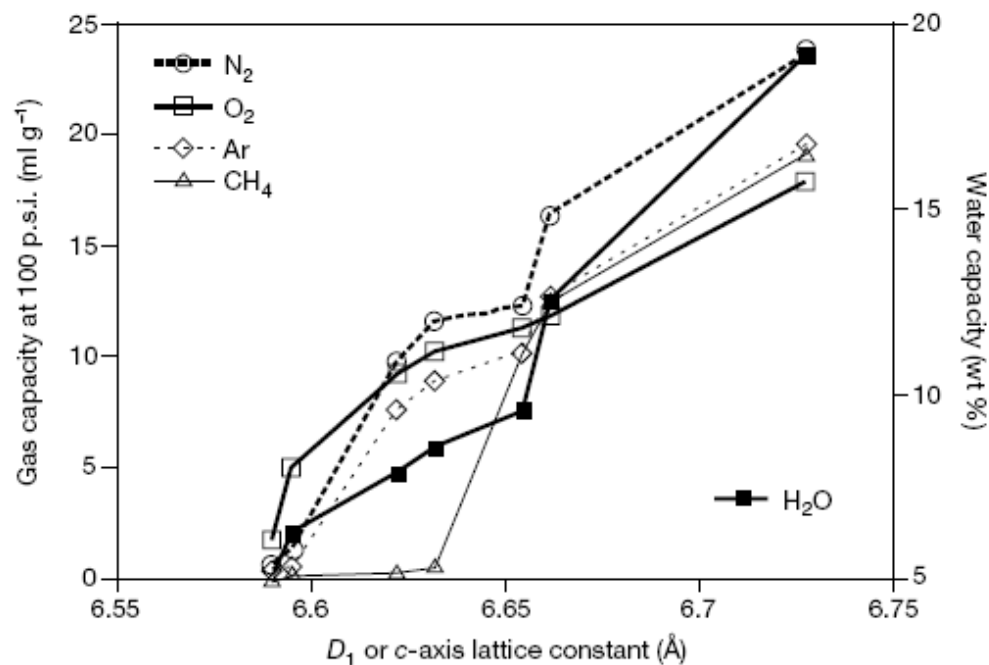
*Lamberti, C. (1999). Micropor.  
Mesopor. Mater. 30, 155-163.*

# Зорит и ETS-4: кристаллическая структура



Титаносиликатный каркас зорита и ETS-4 содержит два вида каналов диаметром 4.3 и 4.5 Å, способных при нормальных условиях пропускать молекулы  $\text{H}_2$  (2.4 Å) и сорбировать молекулы Ar (3.8 Å),  $\text{O}_2$  (3.9 Å),  $\text{H}_2\text{O}$  (3.9 Å),  $\text{N}_2$  (4.1 Å),  $\text{CH}_4$  (4.2 Å).

# ETS-4: модификация структуры



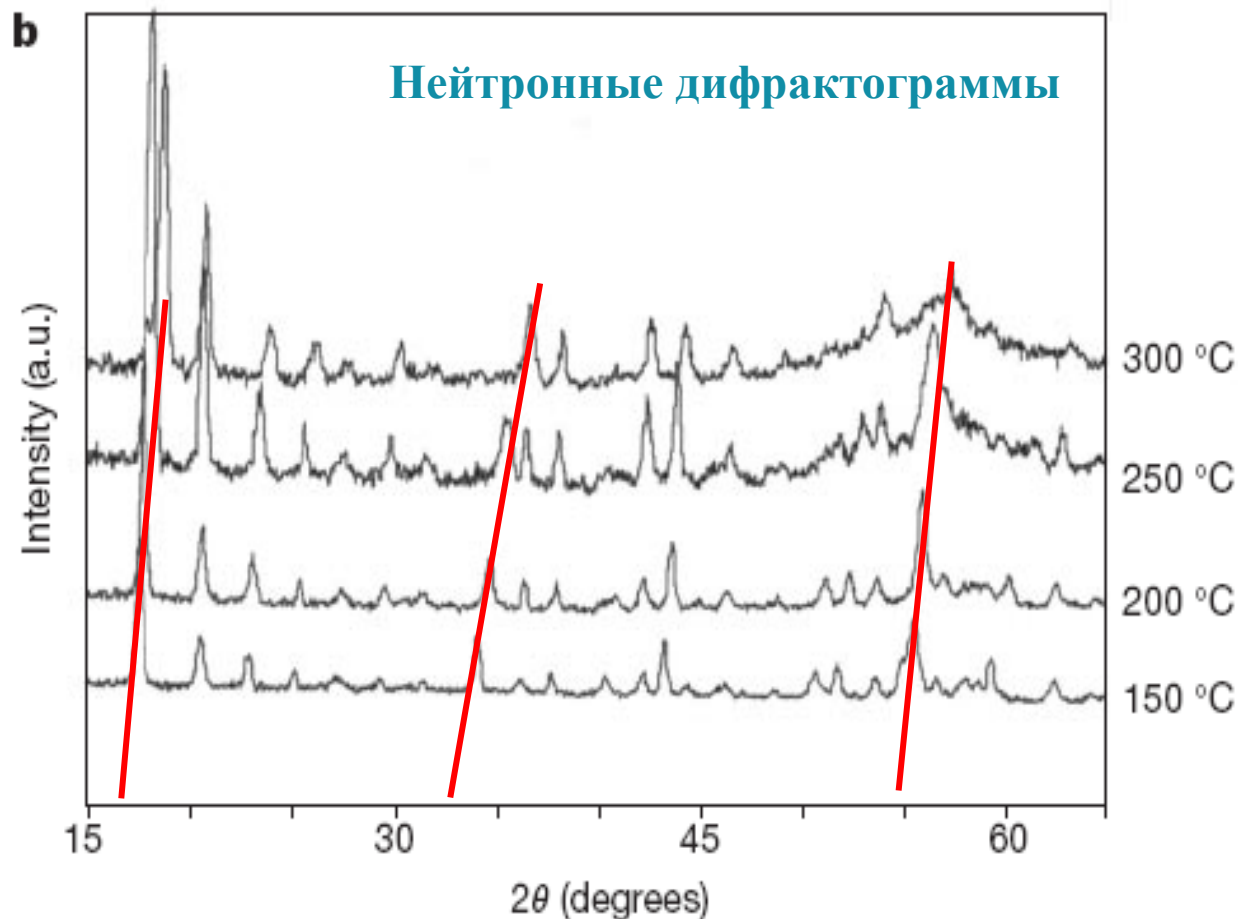
**Figure 4** Sorption of molecules of various sizes with lattice contraction of Sr-exchanged ETS-4. This is the material used to provide the data in Figs 2 and 3; adsorption was performed at 25 °C for an equilibration time of 1 hour. 10-hour and 1-hour equilibrations yielded essentially identical results. The dehydration temperatures used to obtain the given  $D_1$  values range from 150 to 350 °C. The corresponding Pauling dimensions<sup>30</sup> are: for  $CH_4$ , 4.2 Å; Ar, 3.84 Å;  $N_2$ , 4.1 Å (length), 3.00 Å (width);  $O_2$ , 3.9 Å (length), 2.8 Å (width); and  $H_2O$ , 3.9 Å (length), 3.15 Å (width).

При обмене Na в структуре зорита и ETS-4 на двухвалентные катионы  $Sr^{2+}$  или  $Ca^{2+}$  половина позиций Na оказывается незанятой, что существенно увеличивает как проницаемость, так и ёмкость кристаллической структуры для самых разных газов.

Другим способом изменить проницаемость структуры является дегидратация или, наоборот, гидратация ETS-4, существенно изменяющая размер каналов.



# ETS-4: эффект «молекулярных ворот»



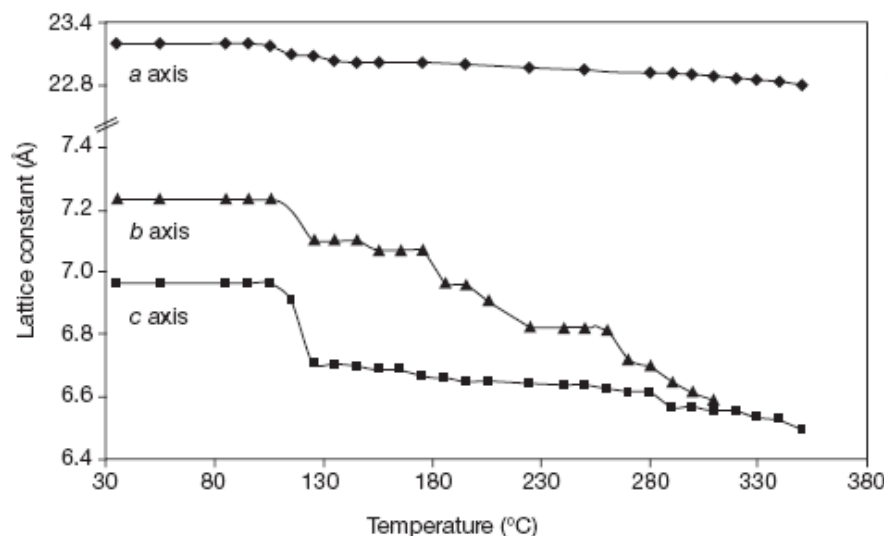
Эксперименты по нейтронной дифракции показали последовательное и обратимое уменьшение параметров кристаллической структуры зорита и ETS-4 при ступенчатом отжиге.

Sankar et al. (2001). J. Am. Chem. Soc., 123, 12781-12790

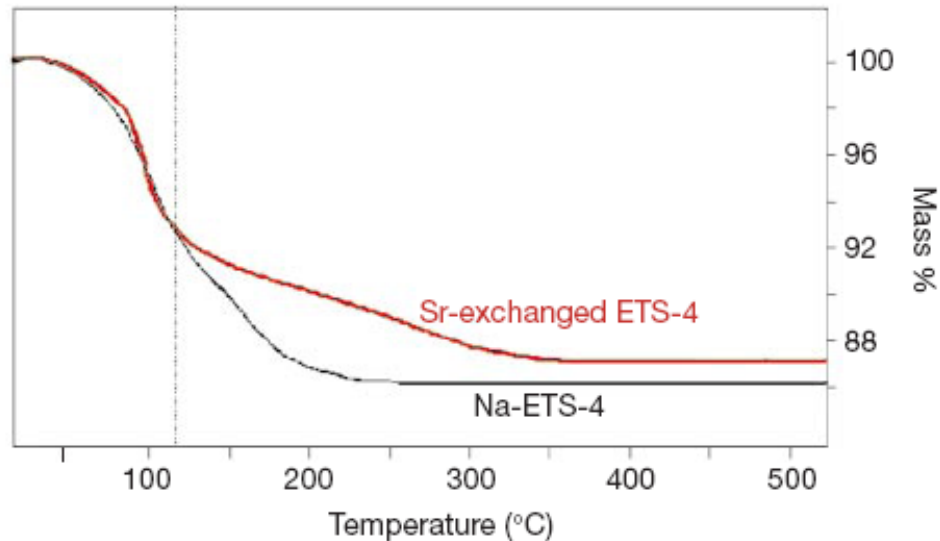


# ETS-4: эффект «молекулярных ворот»

## Высокотемпературная рентгенография

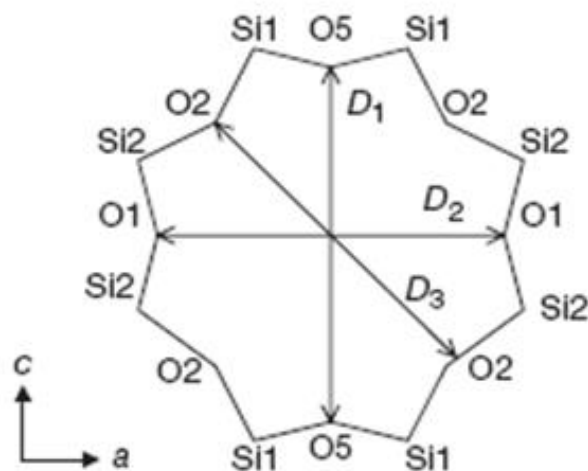
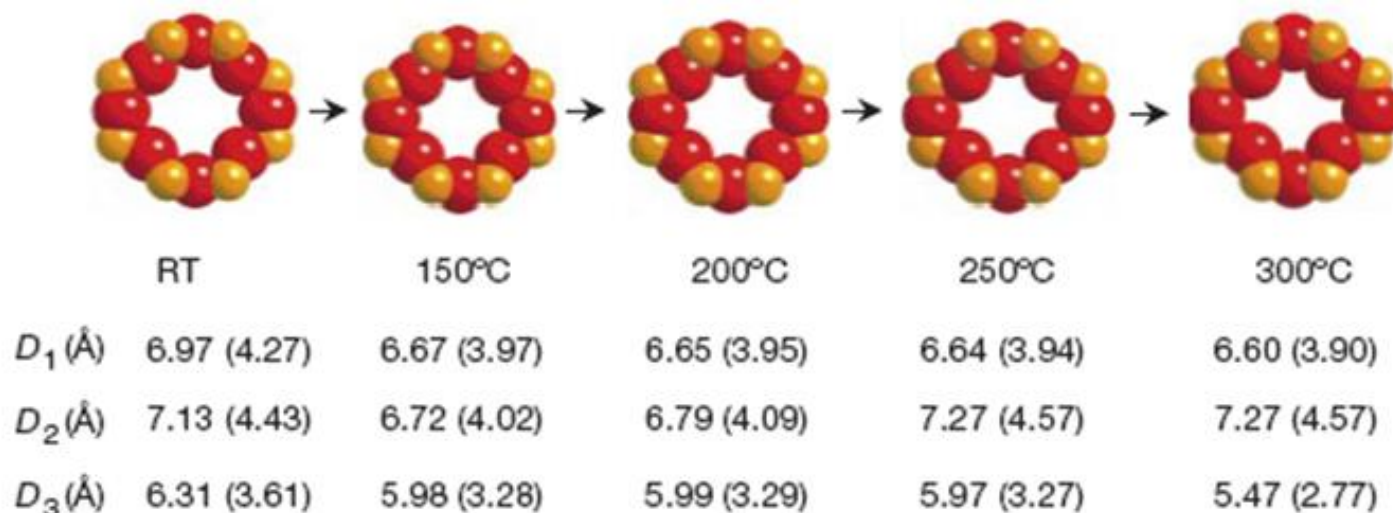


## Термический анализ



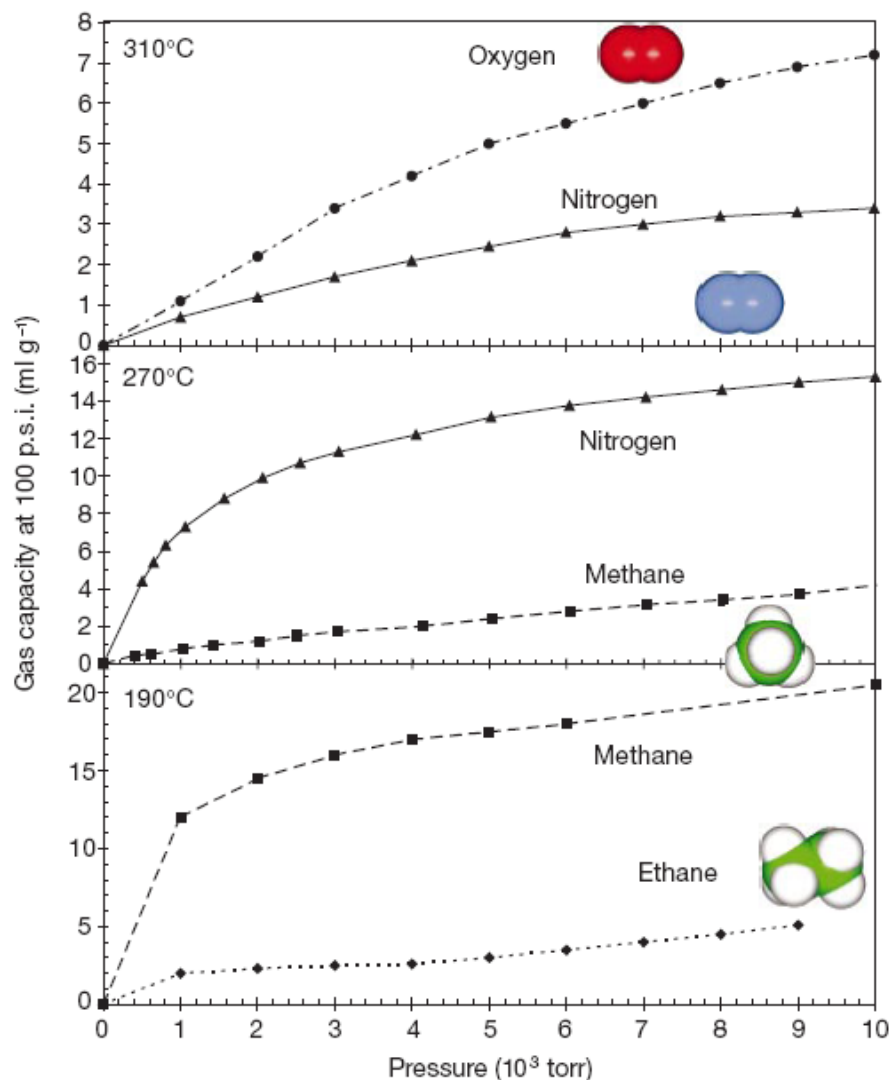
При нагревании ETS-4 происходит последовательное уменьшение параметров его элементарной ячейки. При температуре порядка 250 °C разрушается структура Na-ETS-4, а при 330 °C – Sr-ETS-4.

# ETS-4: эффект «молекулярных ворот»



Изменение эффективного диаметра 8-членного кольца в структуре Sr-обмененного ETS-4 при отжиге вследствие удаления воды

# ETS-4: эффект «молекулярных ворот»



Адсорбционные изотермы, полученные при комнатной температуре, для Sr-обмененного ETS-4, предварительно дегидратированного при 190, 270 и 310 °C.

Видна селективность структуры в отношении метана в метан-этановой смеси, по отношению к азоту в азот-метановой смеси и по отношению к кислороду в кислород-азотной смеси.

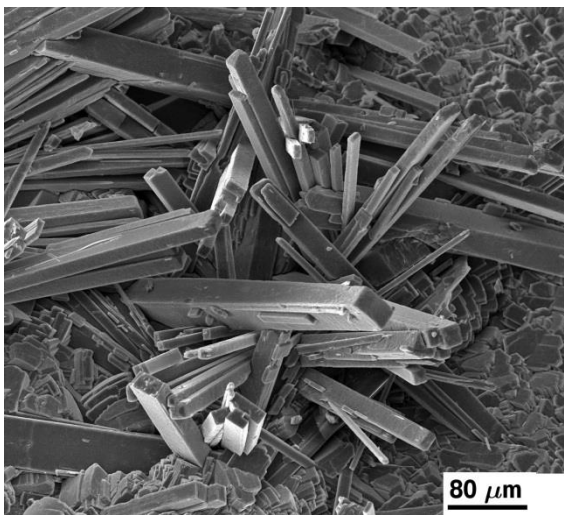
*J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12781–12790

A Study of Heat-Treatment Induced Framework Contraction in Strontium-ETS-4 by Powder Neutron Diffraction and Vibrational Spectroscopy

Sankar Nair,<sup>†</sup> Michael Tsapatsis,<sup>\*,†</sup> Brian H. Toby,<sup>‡</sup> and Steven M. Kuznicki<sup>§</sup>

Contribution from the Department of Chemical Engineering, University of Massachusetts Amherst, Amherst Massachusetts 01003-9303, Center for Neutron Research, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg Maryland 20899, and Engelhard Corporation, Iselin New Jersey 08830-0770

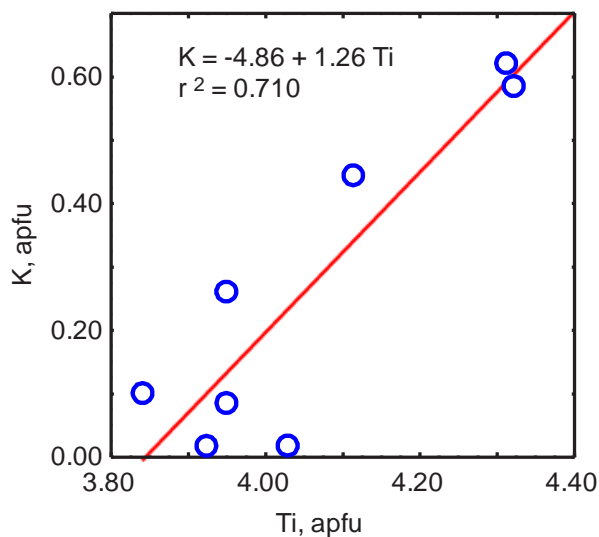
# Чивруайит – кальциевый аналог зорита



## Чивруайит



*Men'shikov et al. (2006) Chivruaiite,  $\text{Ca}_4(\text{Ti}, \text{Nb})_5[(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2|(\text{OH}, \text{O})_5] \cdot 13\text{--}14\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral from hydrothermal veins of Khibiny and Lovozero alkaline massifs. Amer. Mineral. 91. 922–928.*

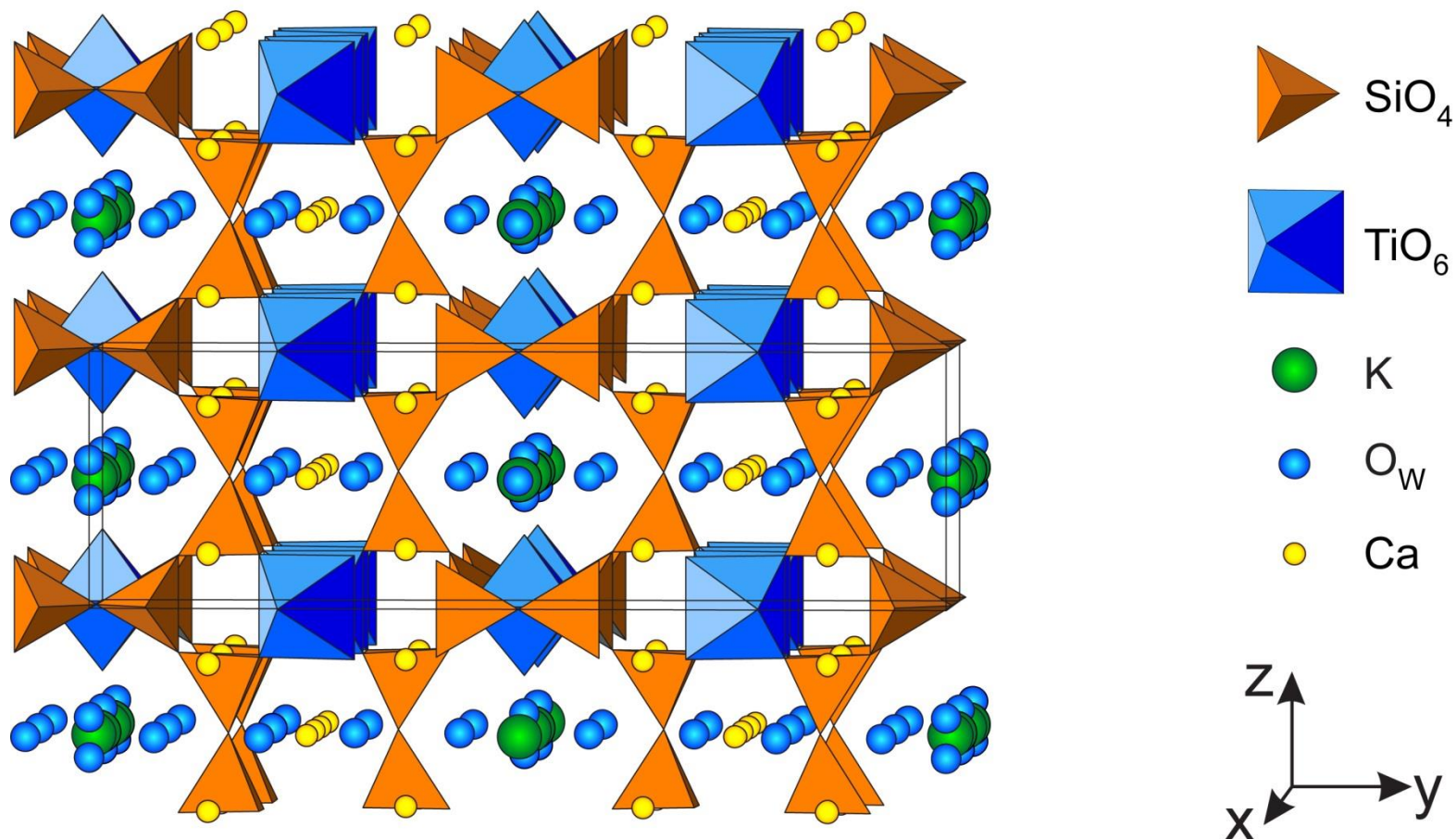


Между содержанием калия и титана имеется положительная корреляция, обусловленная изоморфизмом по схеме



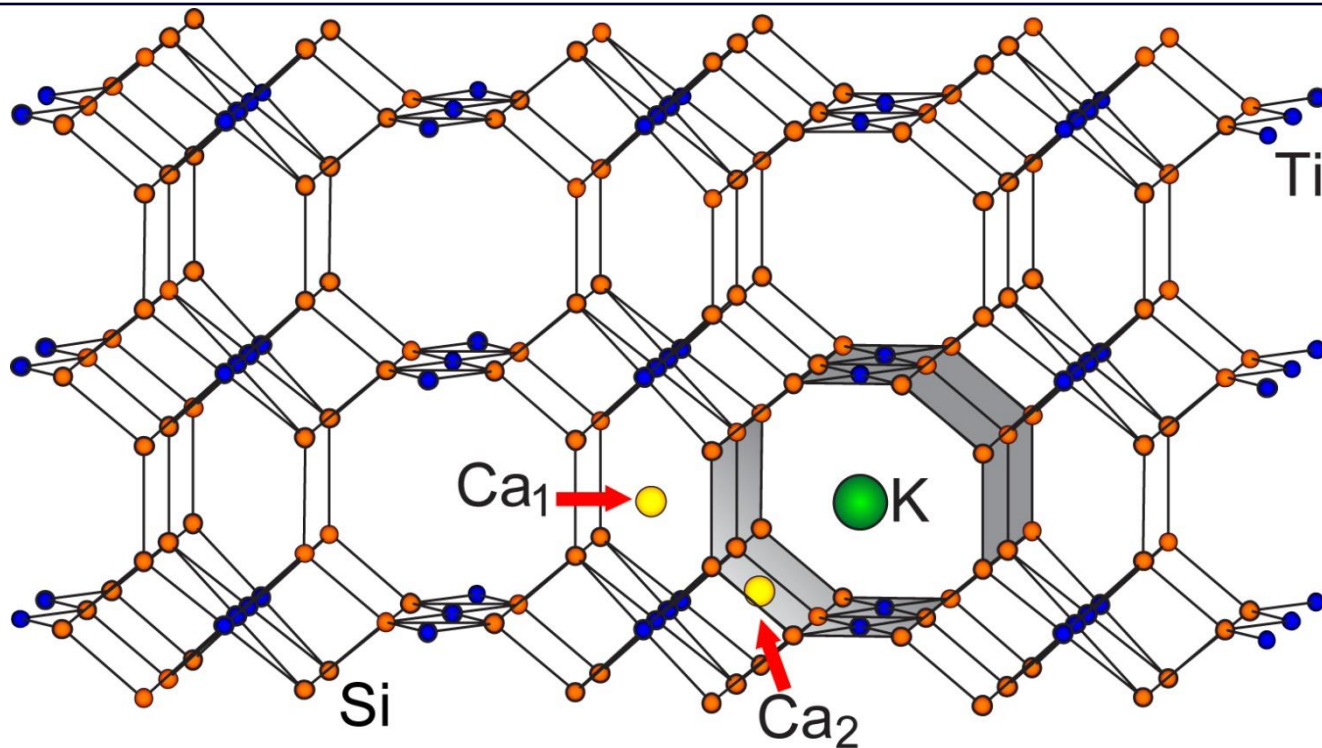
Это означает, что в структуре чивруайита калий имеет собственную позицию

# Чивруайт: кристаллическая структура





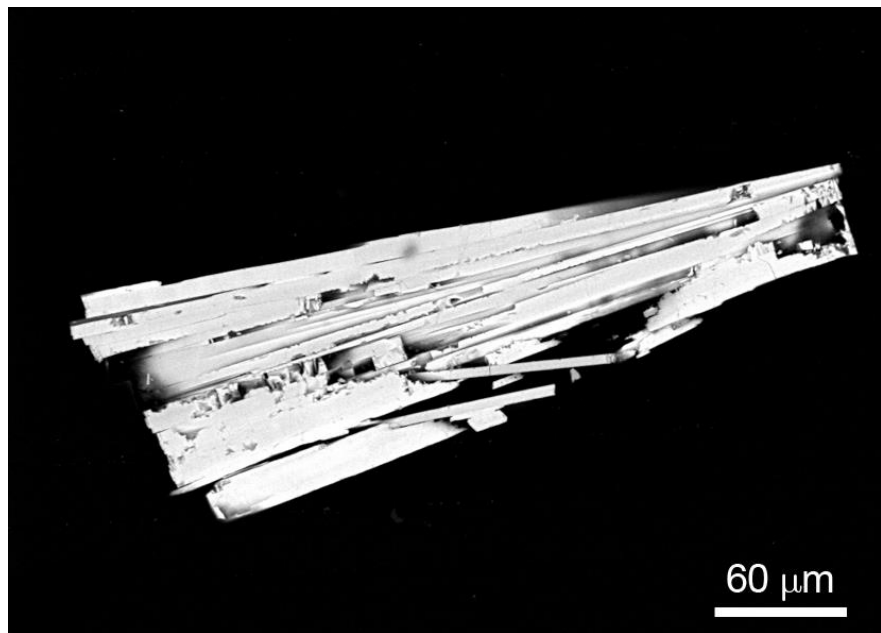
# Чивруайт: кристаллическая структура



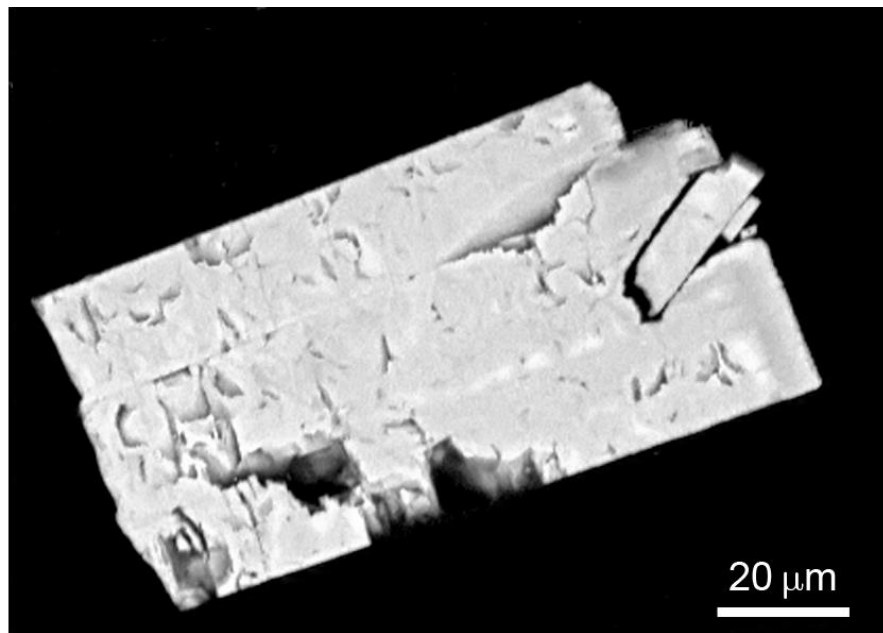
Крупные катионы  $K^+$  локализованы в крупных восьмигранных каналах этого каркаса, в то время как катионы  $Ca^{2+}$  - в более мелких пустотах и в стенках титаносиликатного каркаса, ограничивающих крупные каналы.

# Чивруайит: катионный обмен

Сs- и Rb-обмененные кристаллы чивруайита были получены при обработке природного материала одномолярными растворами CsCl и RbCl при комнатной температуре в течение 12-48 часов.



BSE-изображение среза кристалла чивруайита, поглотившего Cs.



BSE-изображение среза кристалла чивруайита, поглотившего Rb.

# Чивруайит: катионный обмен

---

## Оригинальный ловозерский чивруайит



## Rb-обмененный чивруайит



## Cs-обмененный чивруайит



Ионы рубидия и цезия замещают ионы калия в крупных 8-гранных каналах, а также ионы кальция в позиции Ca1, вытесняя при этом половину молекул воды из обеих этих позиций. Обмененные ионы цезия уже ничем из структуры не удаляются, что делает чивруайит перспективным материалом для селективного извлечения и консервации радиоактивного цезия.

# Минералы группы зорита: катионный обмен

	Зорит	ETS-4	Чивруайит
K	Зубкова и др. 2006		Yakovenchuk et al. 2009
Rb	Spiridonova et al. 2011	Spiridonova et al., 2011	
Cs	Зубкова и др. 2005; Spiridonova et al. 2011	Spiridonova et al., 2011	Yakovenchuk et al. 2009
Ag	Spiridonova et al. 2011	Spiridonova et al., 2011	
Tl	Krivovichev et al. 2007; Spiridonova et al. 2008	Spiridonova et al., 2011	
Pb	Зубкова и др., 2006		
Sr		Braunbarth et al., 2000; Nair et al. 2001	
NH <sub>4</sub>			Yakovenchuk et al. 2009

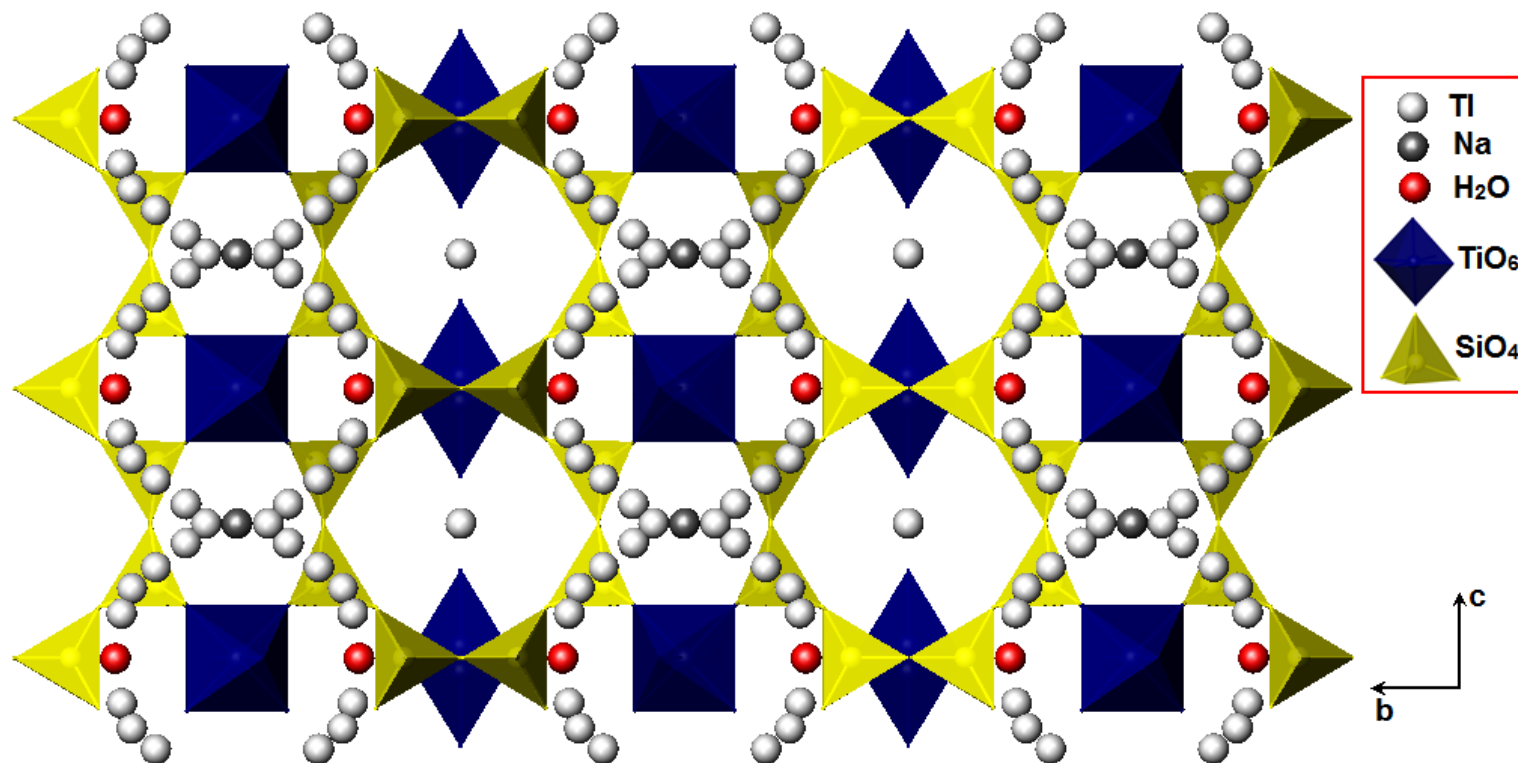
Синим шрифтом показаны работы сотрудников ЦНМ КНЦ РАН

# Минералы группы зорита: катионный обмен

	Ca1	Ca2	K
Tl (pH<7) [1]	Tl	Tl	Tl
Tl (pH>7) [5]	Tl	Na	Tl
Ag [5]	Ag	Ag	Ag
Cs [5]	Cs	Na, Cs	Cs
Rb [5]	Na, Rb	Na	Rb
Cs [2]	Cs	Cs	Cs
K [2]	K	Na	□
Pb [3]	Pb	Ca	□
Sr [4]	Sr	Na	□



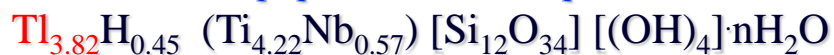
# Ti-замещённый зорит: зависимость от pH



Ti-обменная форма в щелочной среде:



Ti-обменная форма в кислой среде:



# Очистка жидких радиоактивных отходов

## Преимущества титаносиликатов по сравнению с цеолитами и смолами

- химическая и радиационная устойчивость;
- универсальность по отношению к разным pH;
- равномерное распределение размеров пор (обеспечивается кристалличностью вещества – в отличие от смол)

## Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers

Lina Al-Attar,<sup>a</sup> Alan Dyer,\*<sup>a</sup> Airi Paajanen<sup>b</sup> and Risto Harjula<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Cockcroft Building, School of Science, University of Salford, Salford, UK M5 4WT

<sup>b</sup>Laboratory of Radiochemistry, Department of Chemistry, University of Helsinki,  
PO Box 55, FI-00014 Helsinki, Finland

Received 15th July 2003, Accepted 10th September 2003

First published as an Advance Article on the web 11th October 2003

JOURNAL OF

Materials

CHEMISTRY

# Очистка жидких радиоактивных отходов



— Table 4  $K_d$ 's for the uptake of isotopes from the Ginna solution onto the materials studied

Isotope	ETS-10 (7.5)	ETS-4 (7.8)	AM-4 (8.1)	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7$ (8.0)	AS-B (7.2)
Co-60	3456	92	199	3529	19546
Ag-110 m	284	732	2693	9722	10789
Sb-125	3	0	25	24	549
Cs-134	1821	28212	743	>80600	937
Cs-137	1866	33174	740	>715000	925

Коэффициент распределения  $K_d$ :

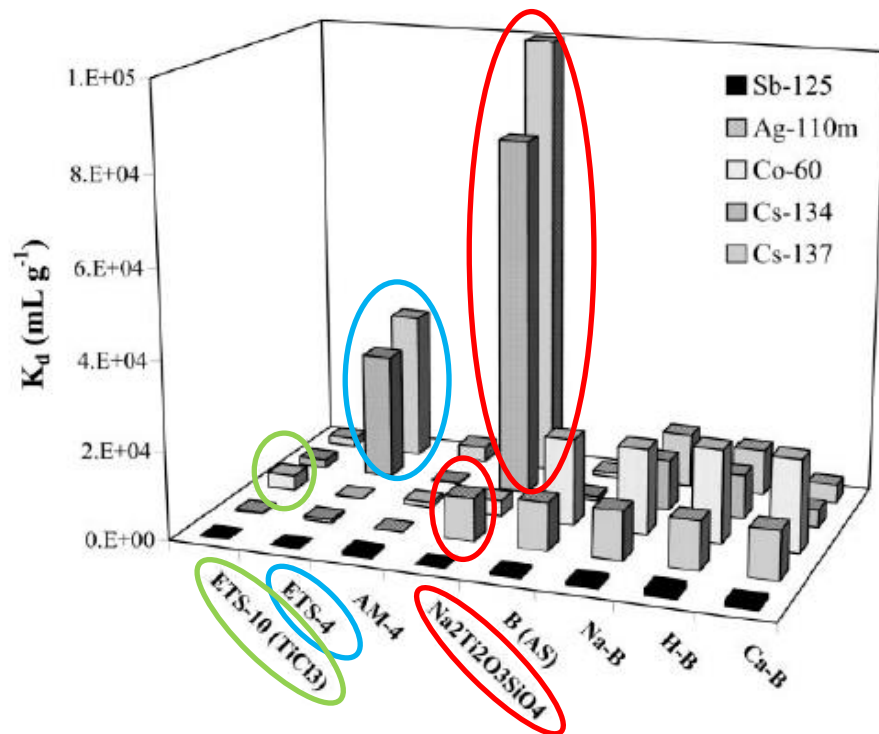
$$K_d = (A_i - A_t) / A_t \cdot V/M$$

$A_i$  — начальная активность радионуклида;

$A_t$  — равновесная активность радионуклида;

$V$  — объем радиоактивного раствора;

$M$  — масса катионообменника



# IONSIV IE-911: $\text{Na}_2[\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Solid State Sciences 3 (2001) 103–112

Solid State  
Sciences

[www.elsevier.com/locate/ssscie](http://www.elsevier.com/locate/ssscie)

## Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates

Abraham Clearfield

*Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, Texas 77843-3012, USA*



Reactive & Functional Polymers 43 (2000) 85–95

REACTIVE  
&  
FUNCTIONAL  
POLYMERS

[www.elsevier.com/locate/react](http://www.elsevier.com/locate/react)

## Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{H}, \text{Na}$ )

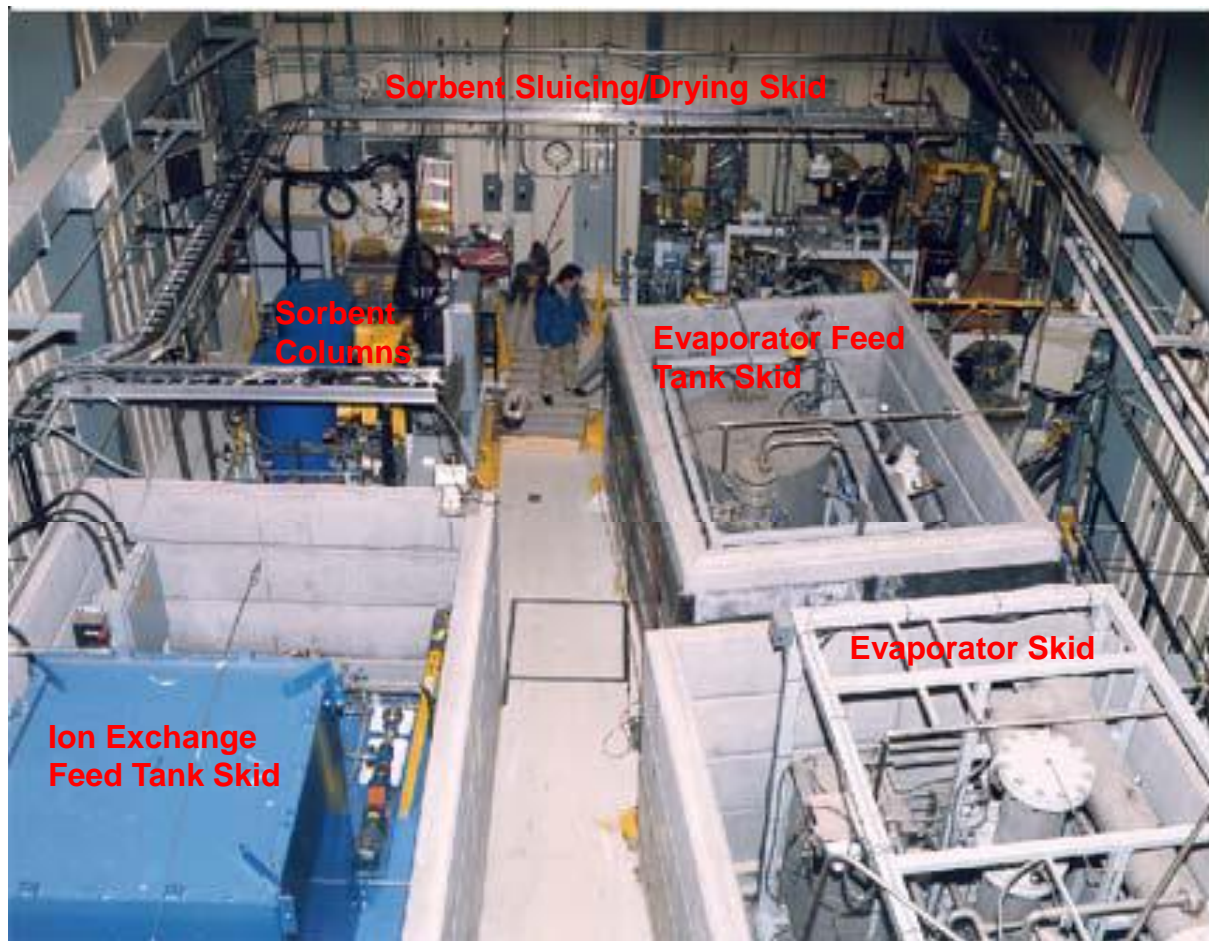
A. Clearfield\*, L.N. Bortun, A.I. Bortun

*Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA*

**IONSIV IE-911  
синтезирован  
А.Клефильдом  
в 2000 г. и  
запатентован в  
качестве сорбента  
для радионуклидов  
Cs, Sr и Co.**



# IONSIV IE-911: $\text{Na}_2[\text{Ti}_2\text{O}_3(\text{SiO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



По оценкам  
Лос-Аламосской  
национальной  
лаборатории,  
использование  
IONSIV IE-911  
только в  
хранилищах  
Хэнфорда  
(Hanford) дало  
экономия в  
**340 млн. USD**



# Ситинакит: $\text{KNa}_2[\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**В действительности,  
IONSIVE IE-911  
представляет собой  
синтетический аналог  
ситинакита, открытого 10  
годами раньше кольскими  
учёными в Хибинском  
массиве.**

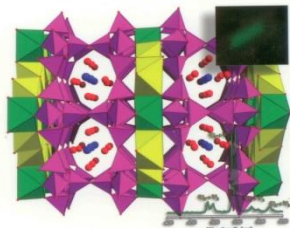
*Меньшиков Ю.П. (1992) Записки  
ВМО, 121(1), 94-99.*

*Соколова Е.В. и др. (1989)  
Доклады АН СССР, 307, 114-117.*



**MICRO- AND MESOPOROUS  
MINERAL PHASES**

EDITORS: Giovanni Ferraris & Stefano Merlino

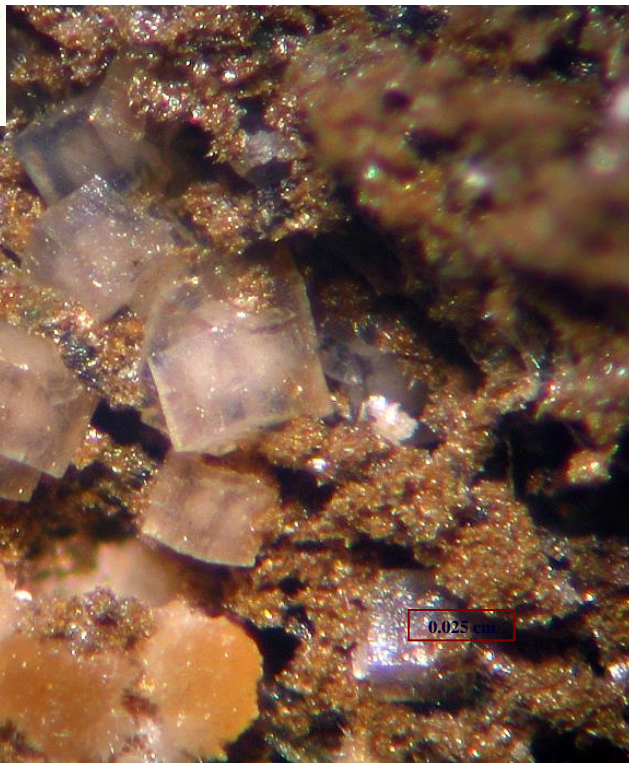


Published in partnership with  
Accademia Nazionale dei Lincei

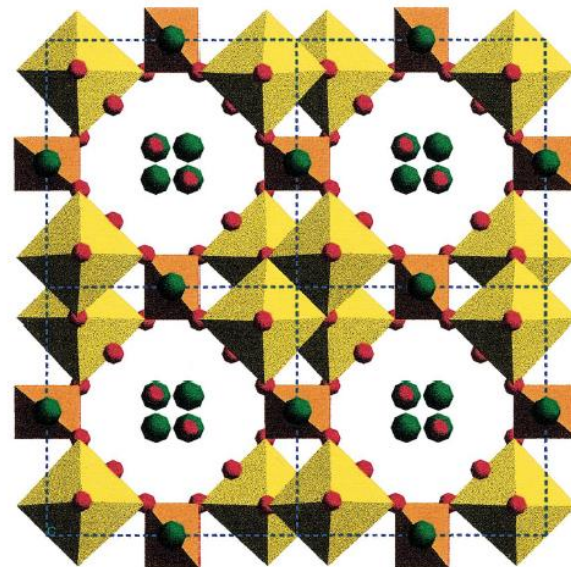


MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA  
GEOCHEMICAL SOCIETY  
Series Editor: Jodi J. Rosso

ISSN 1529-4466



# СИТИНАКИТ $\text{KNa}_2\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{OH})(\text{SiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



**CST = Crystalline SilicoTitanate  
IONSIV IE-911**

**ornl**

ORNL/TM-13689

OAK RIDGE  
NATIONAL  
LABORATORY

LOCKHEED MARTIN

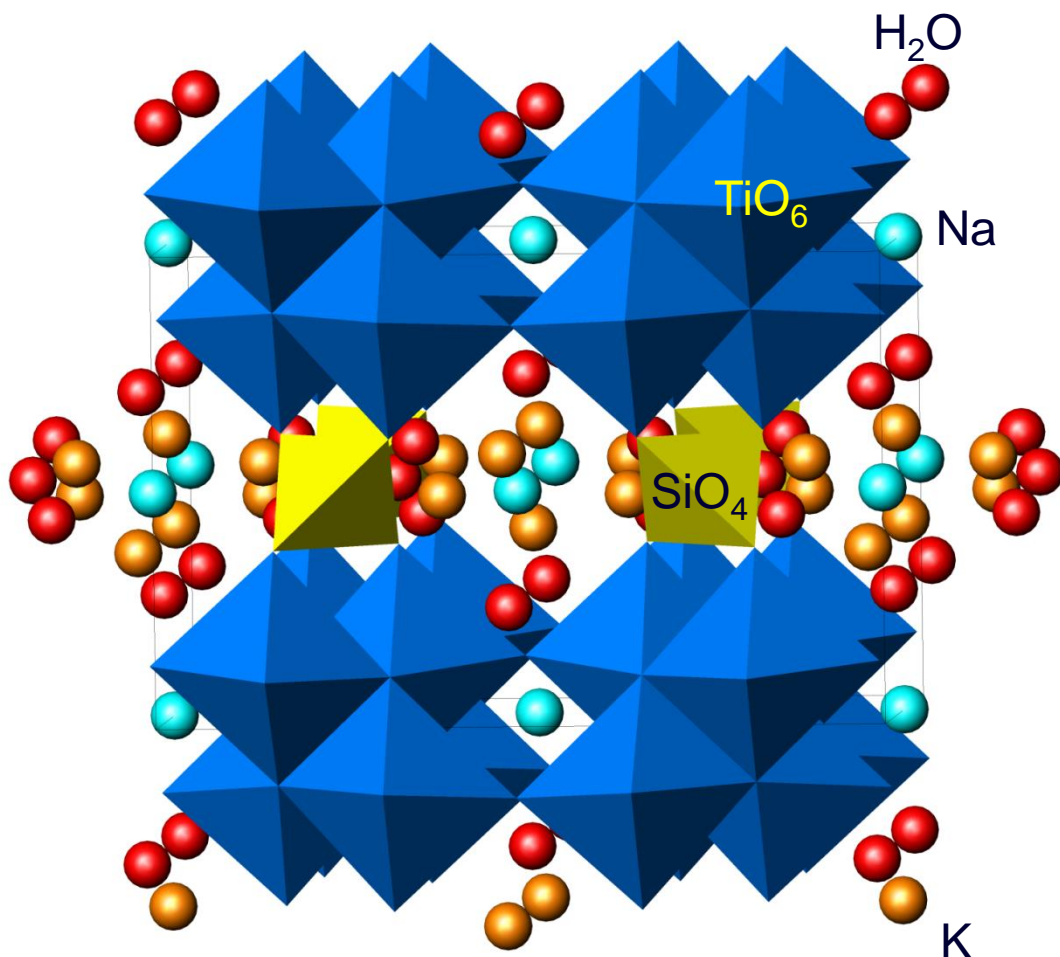
**Evaluation of Improved  
Techniques for the  
Removal of Fission  
Products From Process  
Wastewater and  
Groundwater: FY 1998  
and 1999 Status**

*Ю.П. Меньшиков. ЗВМО. 1992 121. 1.94-99.*

*Е.В. Соколова и др. Доклады АН СССР. 1989. 307. 114-117.*



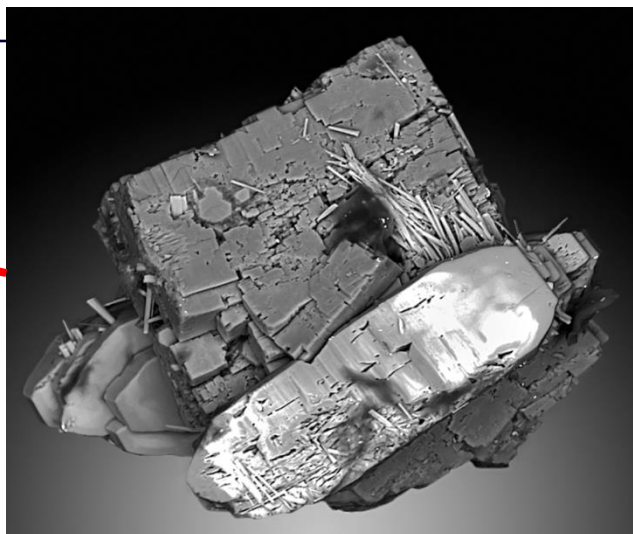
# Ситинакит и IONSIV IE-911 : кристаллическая структура



Кристаллическую структуру ситинакита и IONSIV IE-911 составляют вытянутые по *c* цепочки кубанитоподобных кластеров из  $\text{TiO}_6$ -октаэдров, объединенные в единый каркас одиночными  $\text{SiO}_4$ -тетраэдрами (Соколова и др., 1989).

Вследствие такого строения, в ситинаките имеется единственная система широких (КСД около  $2.3 \text{ \AA}$ ) параллельных оси *c* каналов, которые заняты катионами  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  и молекулами воды.

# Минералы группы иванюкита



Все 4 минерала, составляющие группу иванюкита, открыты в 2007 г. на апатито-нефелиновом месторождении Коашва в Хибинском массиве





# Минералы группы иванюкита



$\text{Na}_2\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})\text{O}_3(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - ivanyukite-Na-  
*T*

↓ -Na

$\text{NaK}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - ivanyukite-Na-  
*C*

↓ -Na

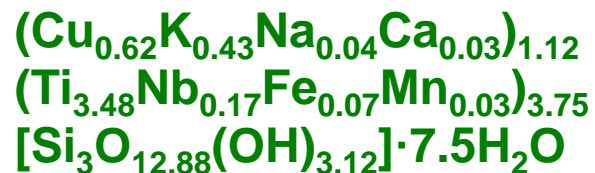
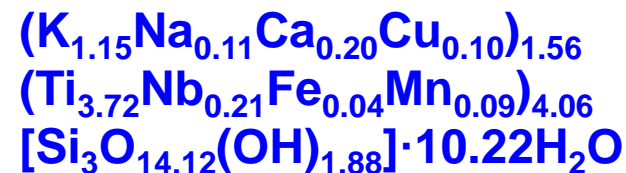
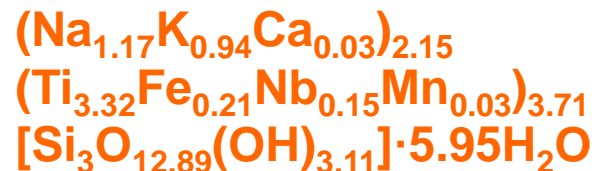
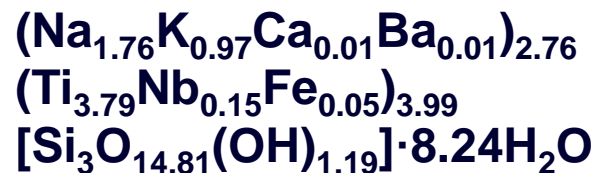
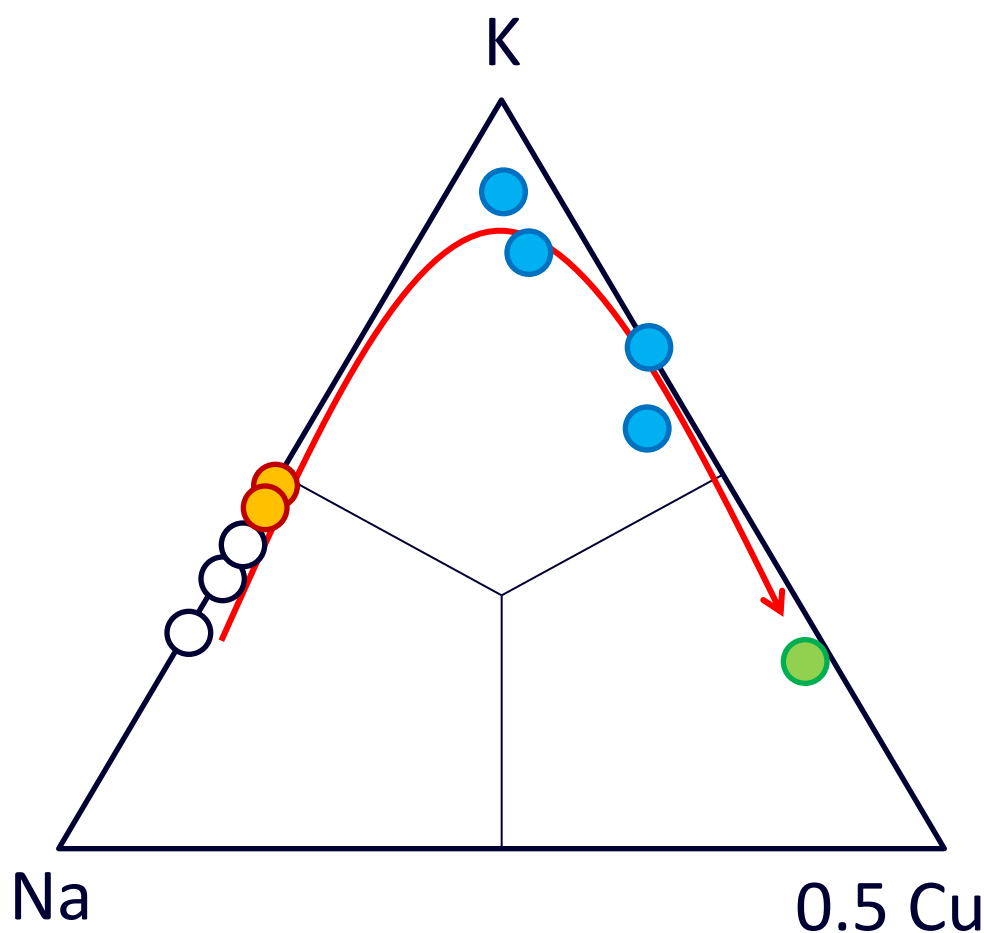
$\text{K}[\text{Ti}_4(\text{OH})_3\text{O}(\text{SiO}_4)_3] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  - ivanyukite-K

↓ -K, +Cu

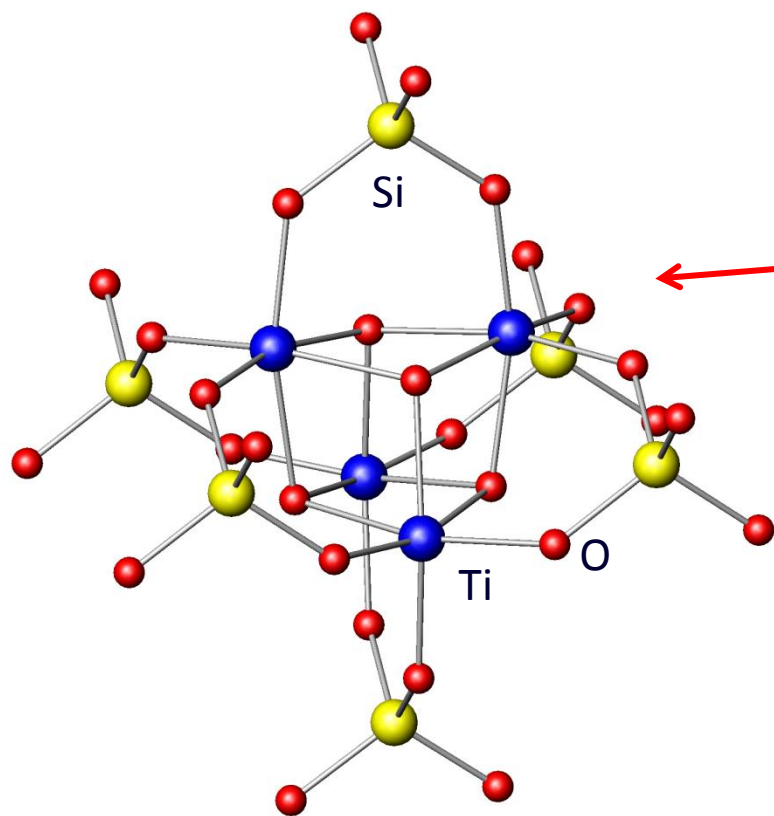
$\text{Cu}[\text{Ti}_4(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{SiO}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - ivanyukite -Cu



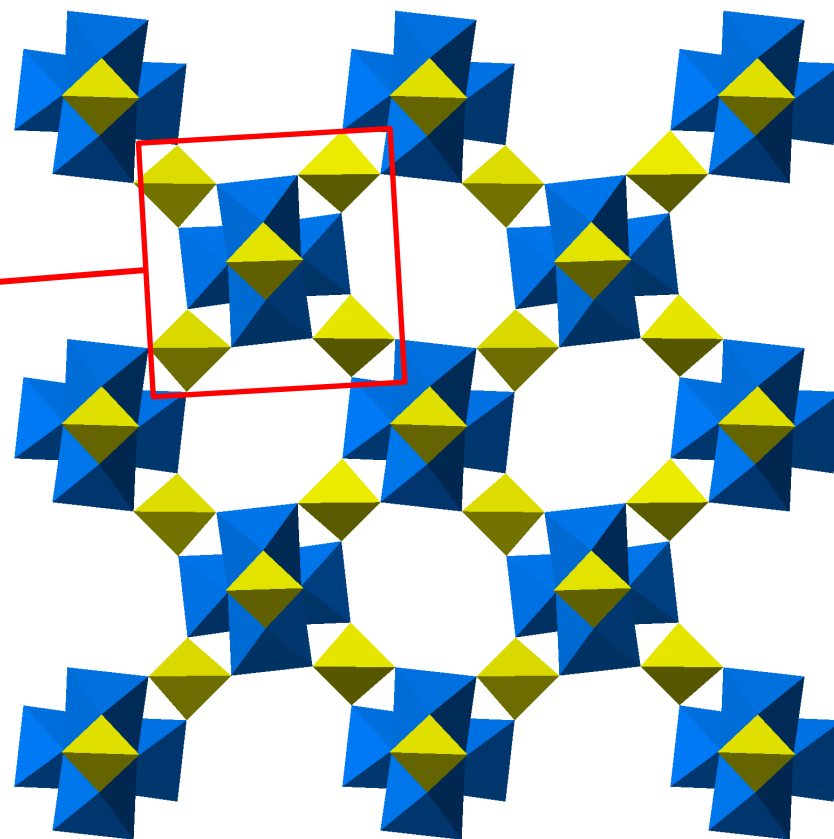
# Минералы группы иванюкита



# Иванюкит-Na-T: кристаллическая структура

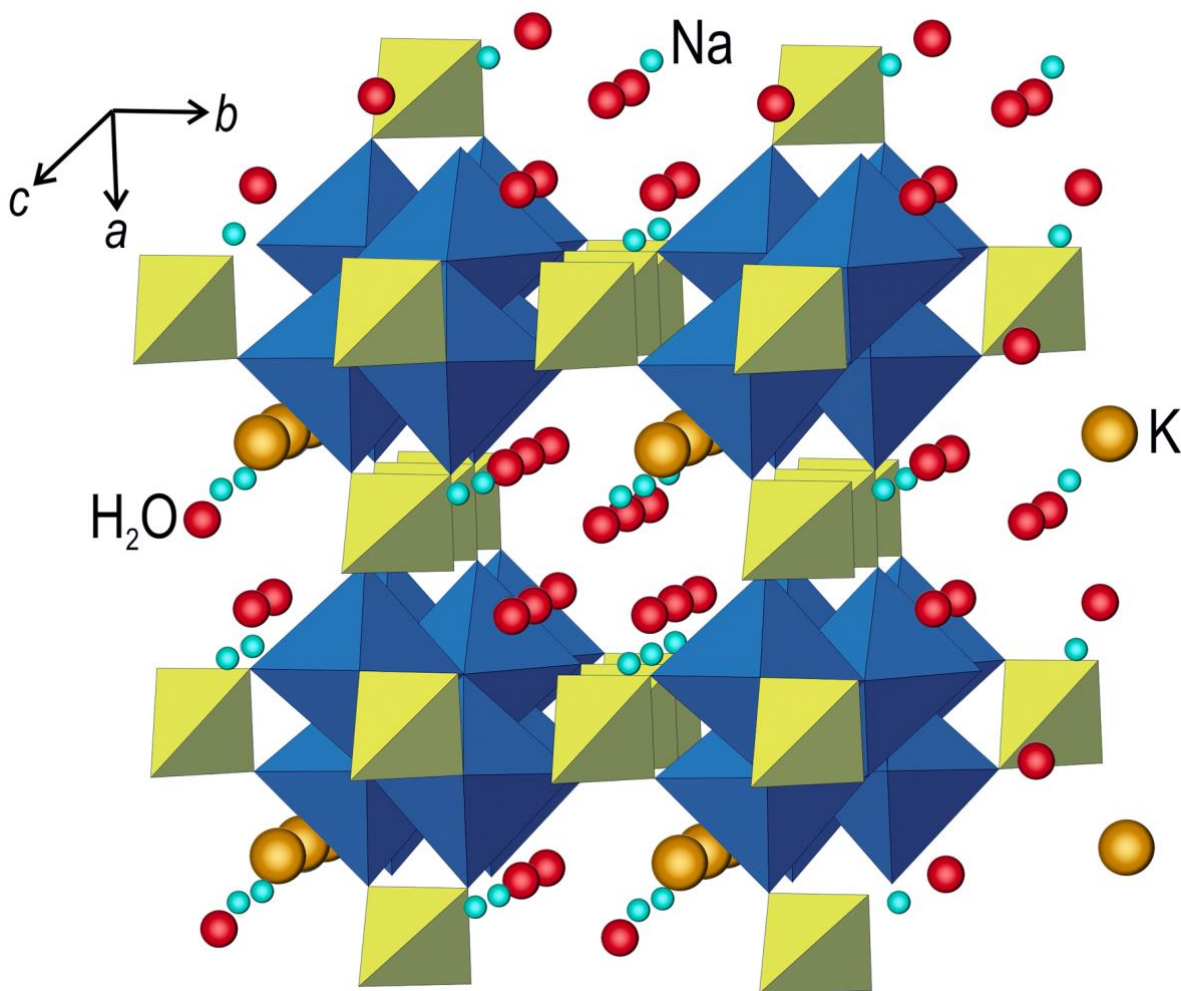


Кубанитоподобный кластер



Титаносиликатный каркас

# Иванюкит-Na-T: кристаллическая структура

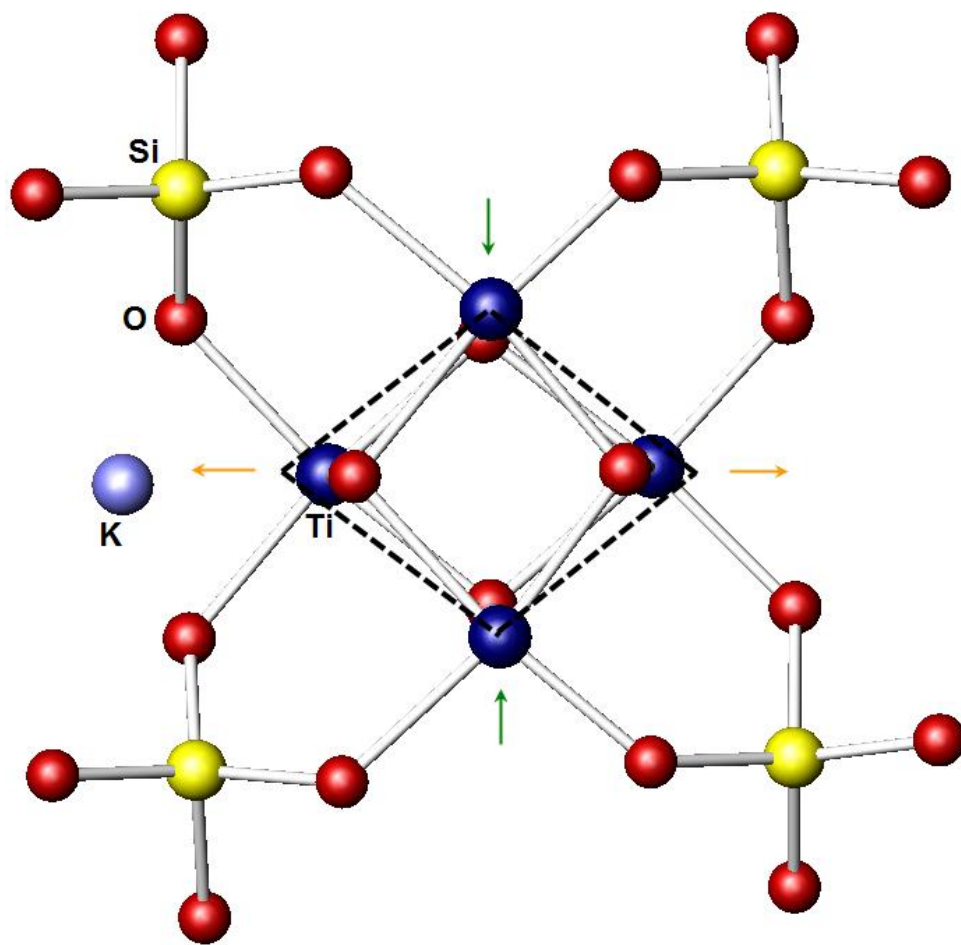


Широкие восьмигранные каналы, идущие в трёх перпендикулярных направлениях, заняты катионами натрия и калия, а также молекулами воды.

Обращает на себя внимание асимметричное расположение 7-координированных атомов K, 5-координированных атомов Na и молекул воды в каналах.

# Иванюкит-Na-T:

## кристаллическая структура



Ромбоэдрическое искажение кубанитоподобного титаносиликатного кластера обусловлено асимметричным положением атомов калия и натрия внутри 8-гранных каналов.

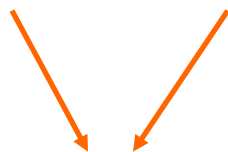
Удаление части атомов натрия приводит к симметризации внекаркасных катионов в каналах, снятию напряжения с кубанитоподобных кластеров и переходу минерала из тригональной симметрии в кубическую.

# Иванюкит-Na: гидротермальный синтез



Sol.1

Sol.2



Sol.1+Sol.2

T = 190 °C



Раствор 1:  
 $\text{TiOSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Раствор 2:  
 $\text{NaOH} + \text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$

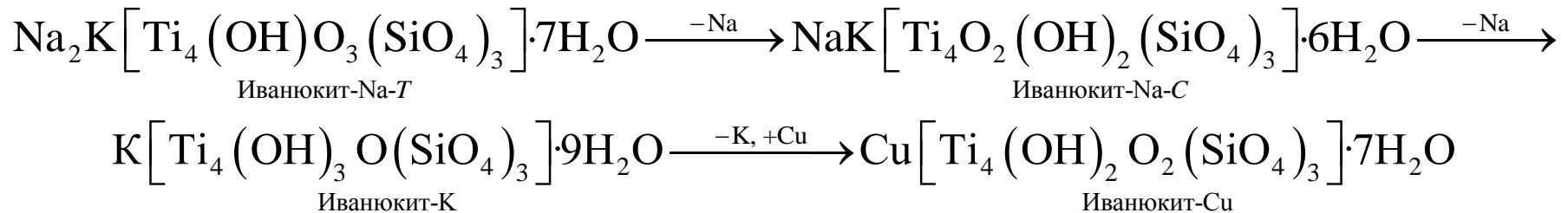
Гидротермальный синтез:  
При температуре 180 °C в течение  
11 суток

Yakovenchuk et al. (2008). Minerals as  
advanced materials I. Springer Verlag,  
27-35



# Иванюкит-Na: катионный обмен

Природные представители группы иванюкита являются последовательными продуктами обмена Na на Cu в иванюките-Na-T:



Этот факт позволил нам предположить наличие у иванюкита выраженных катионообменных свойств в отношении самых разных одно- и двухвалентных катионов.

*American Mineralogist, Volume 94, pages 1450–1458, 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**

VICTOR N. YAKOVENCHUK,<sup>1</sup> ALEXANDER P. NIKOLAEV,<sup>2</sup> EKATERINA A. SELIVANOVA,<sup>1</sup>  
YAKOV A. PAKHOMOVSKY,<sup>1</sup> JULIA A. KORCHAK,<sup>1</sup> DAR'YA V. SPIRIDONOVA,<sup>3</sup> OLEG A. ZALKIND,<sup>4</sup>  
AND SERGEY V. KRIVOVICHEV<sup>3,\*</sup>

# Иванюкит-Na: катионный обмен

Обменные эксперименты с холодными 1M растворами различных солей ( $pH = 4-9$ ) показали, что за 12-48 часов ионы  $Na^+$  и  $K^+$  могут быть частично или полностью обменены на одновалентные катионы  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Tl^+$ ,  $(NH_4)^+$ ,  $(N_2H_5)^+$  и  $Ag^+$ , двухвалентные катионы  $Sr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и даже трёхвалентные катионы редкоземельных металлов.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

# Иванюкит-Na: катионный обмен

Исходный иванюкит-Na-T:  $(\text{Na}_{1.76}\text{K}_{0.97}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_{0.01})_{\Sigma=2.76}[(\text{Ti}_{3.79}\text{Nb}_{0.15}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_{\Sigma=3.99}\text{Si}_3\text{O}_{14.81}(\text{OH})_{1.19}]\cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$ ,

Tl-обменная фаза:  $(\text{Tl}_{3.32}\text{Ca}_{0.06}\text{Na}_{0.05})_{\Sigma=3.44}[(\text{Ti}_{3.79}\text{Nb}_{0.20}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma=4.06}\text{Si}_3\text{O}_{15.85}(\text{OH})_{0.16}]\cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ ,

N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>-обменная фаза:  $(\{\text{N}_2\text{H}_5\}_{2.83}\text{K}_{0.02})_{\Sigma=2.85}[(\text{Ti}_{3.71}\text{Nb}_{0.13}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma=3.86}\text{Si}_3\text{O}_{14.48}(\text{OH})_{1.52}]\cdot \text{H}_2\text{O}$

Rb-обменная фаза:  $(\text{Rb}_{2.48}\text{Na}_{0.21}\text{K}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma=2.73}[(\text{Ti}_{3.41}\text{Nb}_{0.23}\text{Fe}^{3+}_{0.04})_{\Sigma=3.68}\text{Si}_3\text{O}_{13.67}(\text{OH})_{2.33}]\cdot 2.7\text{H}_2\text{O}$ ,

Cs-обменная фаза:  $(\text{Cs}_{2.15}\text{K}_{0.28}\text{Na}_{0.10}\text{Ca}_{0.03})_{\Sigma=2.56}[(\text{Ti}_{3.24}\text{Nb}_{0.23}\text{Fe}^{3+}_{0.05})_{\Sigma=3.52}\text{Si}_3\text{O}_{12.84}(\text{OH})_{3.16}]$ ,

NH<sub>4</sub><sup>-</sup>-обменная фаза:  $(\{\text{NH}_4\}_{1.82}\text{Ca}_{0.04}\text{K}_{0.03})_{\Sigma=1.89}[(\text{Ti}_{3.87}\text{Nb}_{0.23}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma=4.12}\text{Si}_3\text{O}_{14.62}(\text{OH})_{1.38}]\cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$

Sr-обменная фаза:  $(\text{Sr}_{0.80}\text{K}_{0.32}\text{Ba}_{0.07}\text{Ca}_{0.04})_{\Sigma=1.23}[(\text{Ti}_{3.74}\text{Nb}_{0.19}\text{Fe}_{0.03})_{\Sigma=3.96}\text{Si}_3\text{O}_{13.83}(\text{OH})_{2.17}]\cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ .

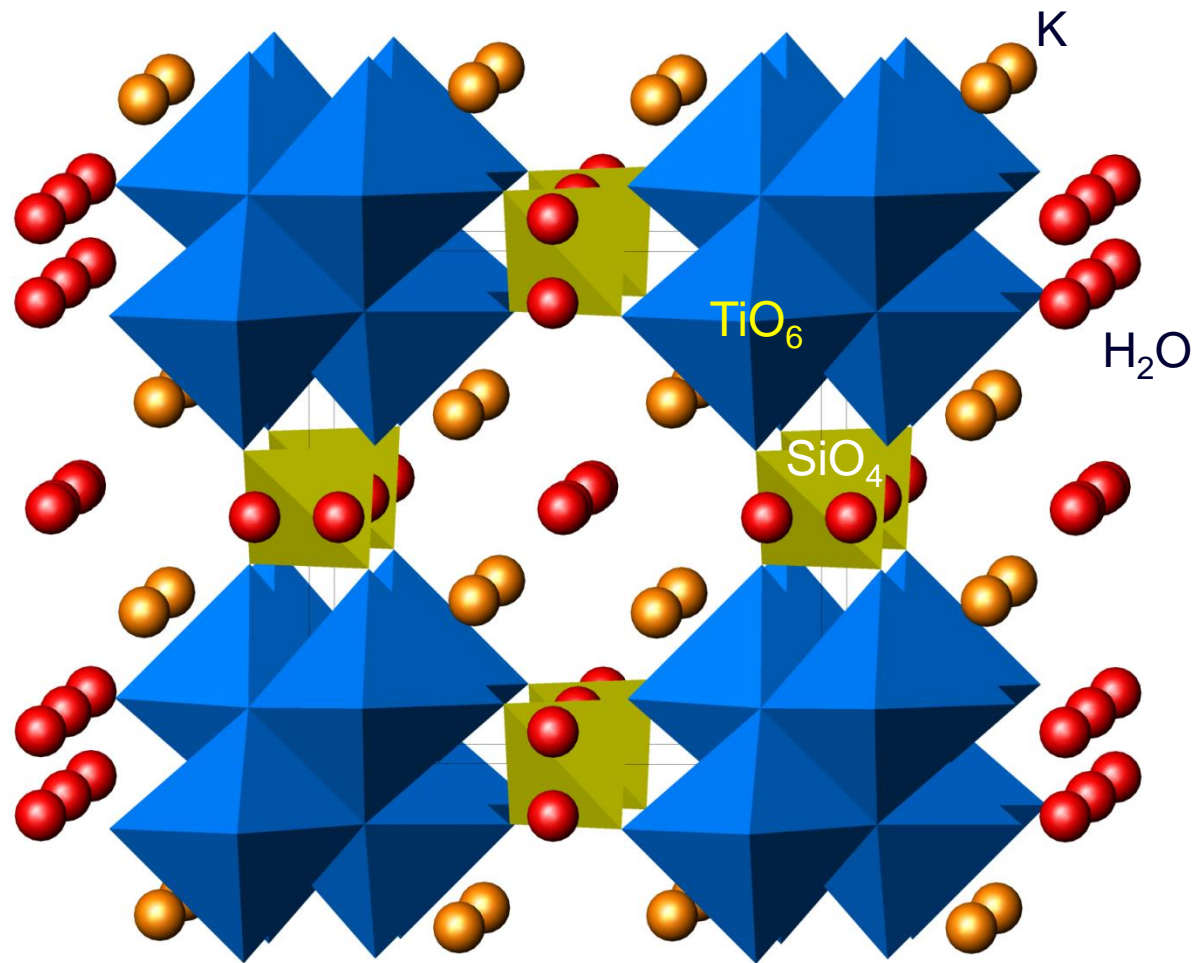
Co-обменная фаза:  $(\text{Co}_{0.72}\text{K}_{0.30})_{\Sigma=1.02}[(\text{Ti}_{3.49}\text{Nb}_{0.17}\text{Fe}^{3+}_{0.09})_{\Sigma=3.75}\text{Si}_3\text{O}_{12.84}(\text{OH})_{3.16}]\cdot 8.1\text{H}_2\text{O}$ ,

Ni-обменная фаза:  $(\text{Na}_{1.68}\text{K}_{0.99}\text{Ni}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma=2.82}[(\text{Ti}_{3.39}\text{Nb}_{0.21}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma=3.62}\text{Si}_3\text{O}_{13.62}(\text{OH})_{2.38}]\cdot 10.34\text{H}_2\text{O}$ ,

La-обменная фаза:  $(\text{K}_{0.35}\text{La}_{0.21})_{\Sigma=0.56}[(\text{Ti}_{3.83}\text{Nb}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma=3.93}\text{Si}_3\text{O}_{12.78}(\text{OH})_{3.22}]\cdot 9.0\text{H}_2\text{O}$

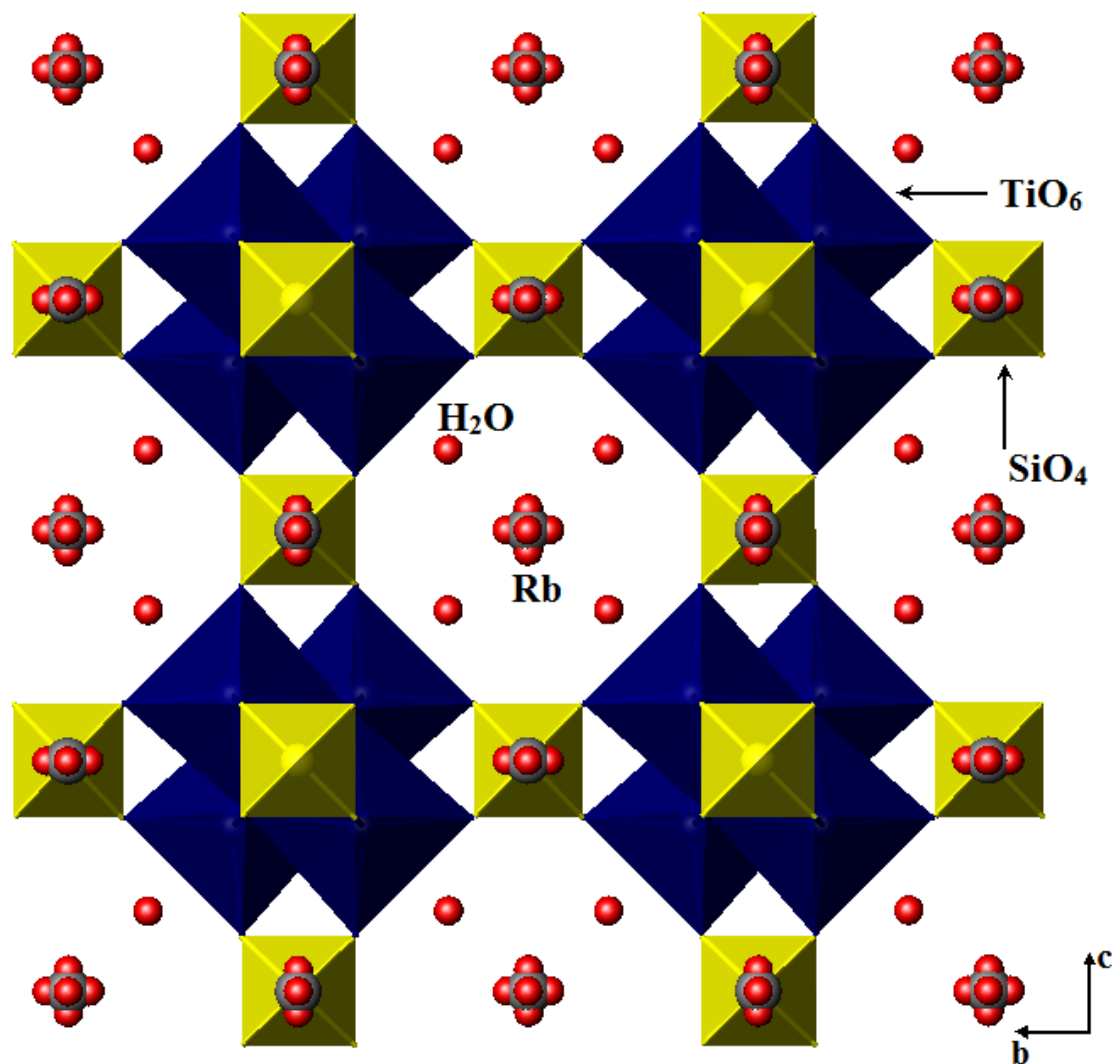
**Все обмененные фазы имеют кубическую сингонию, *P-43m*, поскольку новые позиции внекаркасных катионов хотя и различаются, но всегда симметричны относительно оси каналов**

# К-обмененный иванюкит



В К-обменном иванюките катионы  $\text{K}^+$ , находящиеся в 7-й координации, симметрично расположены в «титановых» секторах 8-членных колец титаносиликатного каркаса, а по оси каналов концентрируются молекулы воды.

# Rb-обмененный иванюкит

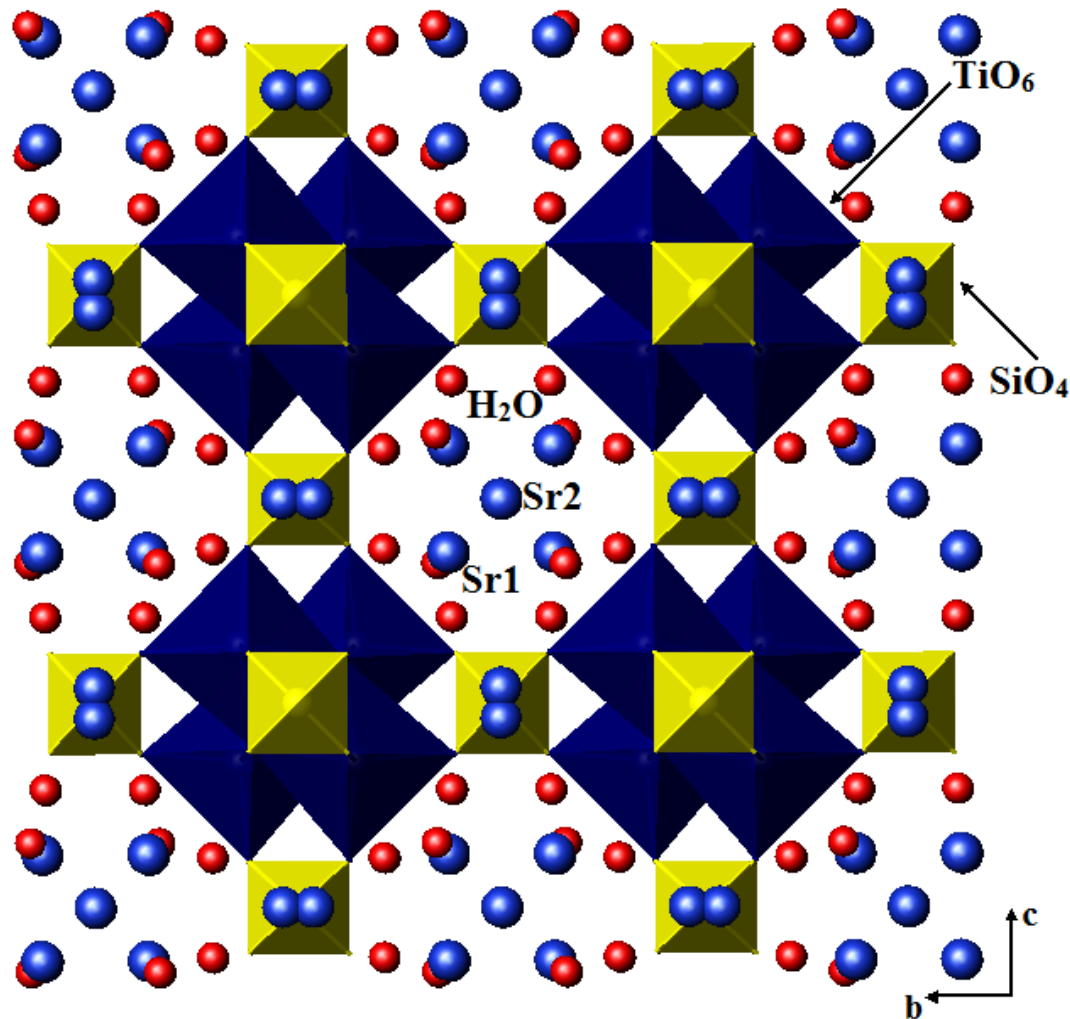


В Rb-обменном иванюките 12-координированные ионы  $\text{Rb}^+$ , в рубашке из молекул воды, занимают центры 8-членных колец титаносиликатного каркаса.

Спиридонова Д.В.  
(2010). Записки РМО.



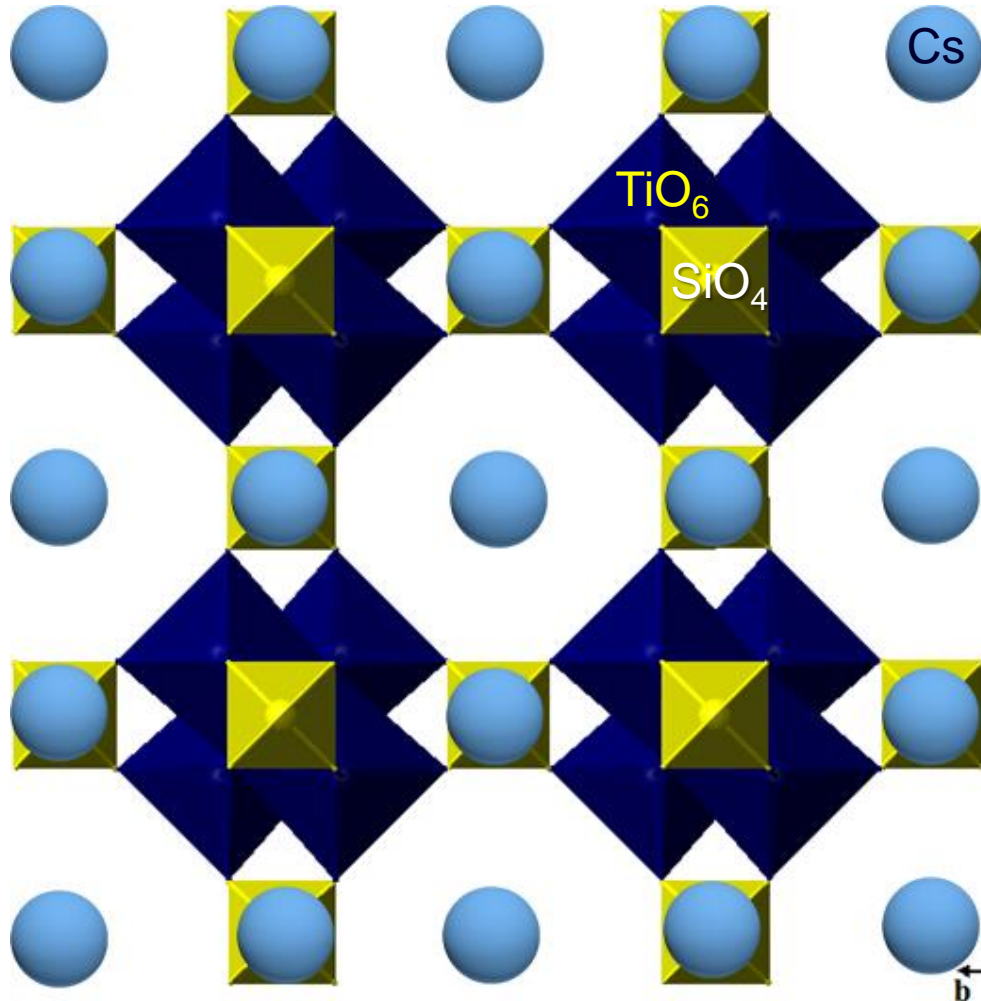
# Sr-обмененный иванюкит



В Sr-обменном иванюките катионы  $\text{Sr}^{2+}$  имеют 9-ю или 7-ю координацию, но их положение внутри 8-членных колец также симметрично.

*Спиридонова Д.В.*  
(2010). Записки РМО.

# Cs-обмененный иванюкит



В Cs-обменном иванюките крупные катионы Cs<sup>+</sup>, находящиеся в 12-й координации, занимают центры 8-членных колец титаносиликатного каркаса, полностью вытесняя не только катионы Na и K, но и молекулы воды.

Такая замена энергетически чрезвычайно выгодна, и, как следствие, практически не обратима.

Это означает, что иванюкит может быть использован не только для извлечения, но и для консервации <sup>137</sup>Cs из радиоактивных растворов.

# Иванюкит: перспективы использования

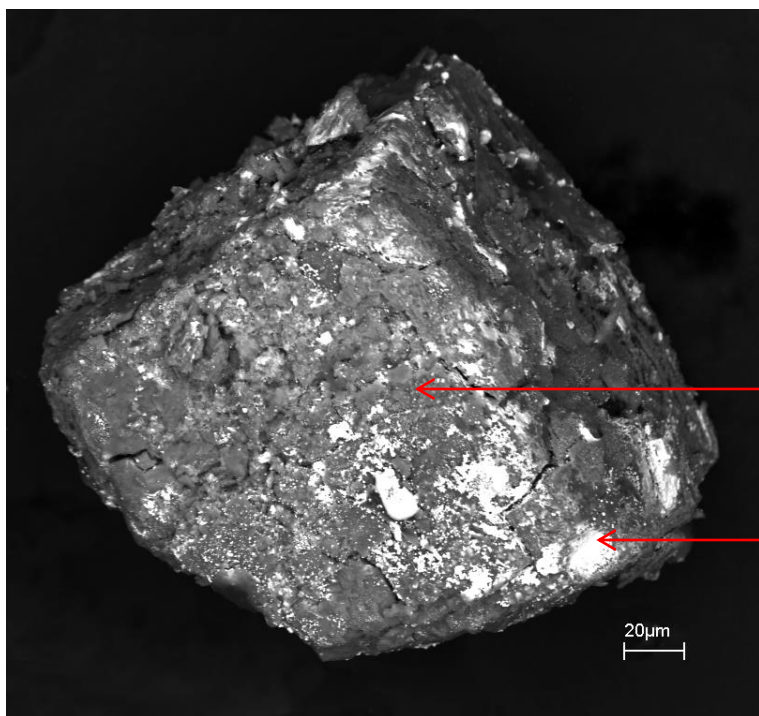
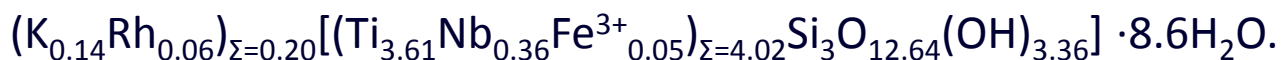


Иванюкиты – уникальные катионообменники для селективного извлечения Cs из радиоактивных растворов, во многом превосходящие IONSIV IE-911

- Высокая эффективность
- Низкая десорбция (обмен практически необратим)
- Высокая селективность
- Универсальность – работает в химически разных условиях
- Простота получения (гидротермальные условия)

# Гидразин-обмененный иванюкит

$\text{N}_2\text{H}_5$ -обмененный иванюкит является селективным восстановителем благородных металлов из водных растворов.



**Pt- и Pd-обмененный иванюкит являются перспективными катализаторами, стабильными в широком интервале P, T и pH**

Pd-обмененный  $\text{N}_2\text{H}_5$ -иванюкит

Кластеры металлического Pd на поверхности кристалла

# Гидразин-обмененный иванюкит

Обменные эксперименты с холодными 0.2 М растворами солей Pt, Pd, Os, Au и др. металлов показали, что за 1-6 часов  $N_2H_5$ -обмененный иванюкит восстанавливает до металлического состояния большую часть ионов благородных металлов, тогда как ионы Fe, Cu, Ni, Zn и других активных металлов всё ещё остаются в растворе.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		



# Группа линтисита-кукисвумита

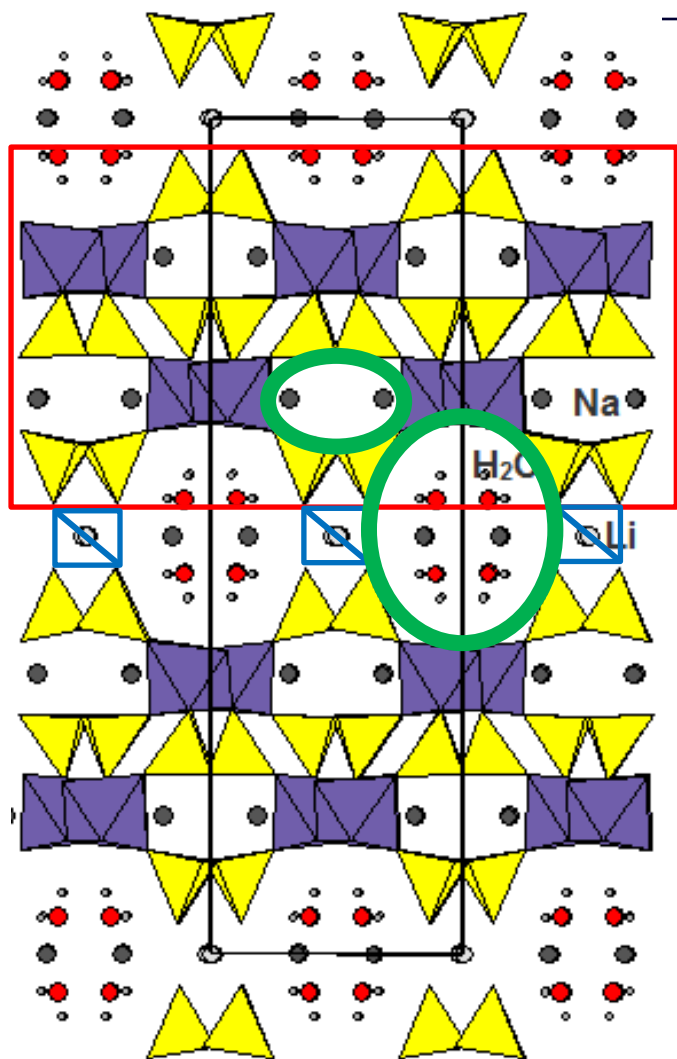


**Линтисит  $\text{Na}_3\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**   
открыт А.П.Хомяковым и др. (1990) в  
Ловозёрском массиве.



**Кукисвумит  $\text{Na}_3\text{Zn}_{0.5}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**   
открыт В.Н.Яковенчуком и др. (1991) в  
Хибинском массиве.

# Группа линтисита-кукисвумита



Кристаллическая структура линтисита и кукисвумита представляет собой набор параллельных пакетов  $[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]^{4-}$ , объединённых в единый каркас атомами  $\text{Li}^+$  или  $\text{Zn}^{2+}$  в тетраэдрической координации.

В образованном таким образом титаносиликатном каркасе имеются 2 серии параллельных каналов диаметром 4 и 2 Å, занятых катионами Na и молекулами воды.

*Khomyakov, A.P., Polezhaeva L.I., Merlino S., Pasero M. (1990) Lintisite,  $\text{Na}_3\text{LiTiSi}_4\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - a new mineral. ZVMO. 119(3). 76-80.*



# Группа линтисита-кукисвумита

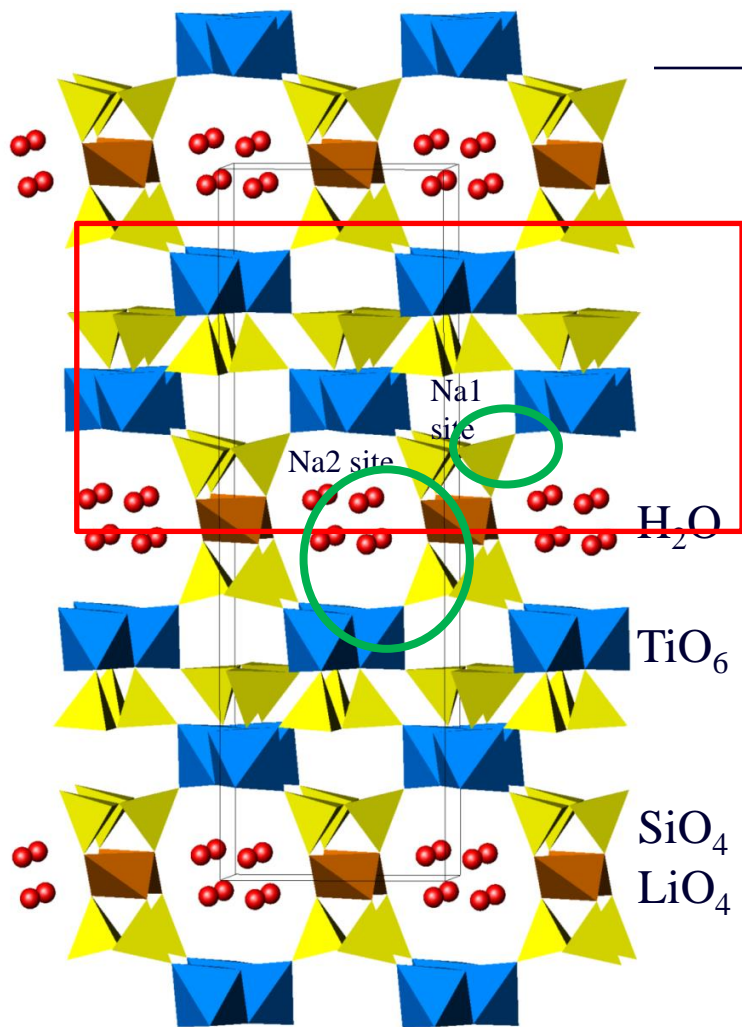


**Пункаруайвит**  $\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
открыт В.Н.Яковенчуком и др. (2010) в  
Ловозёрском массиве

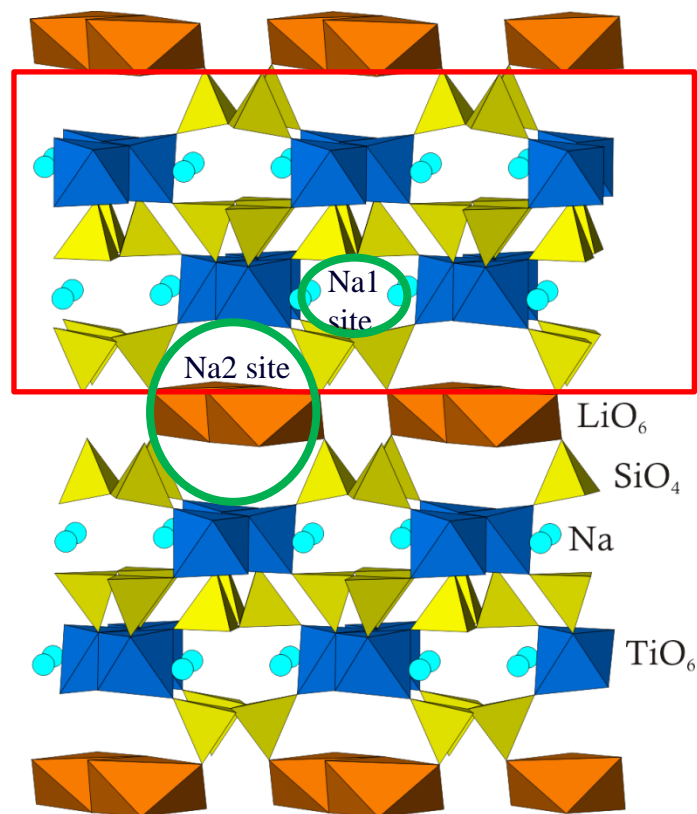


**Елисеевит**  $\text{Na}_{1.5}\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{12.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
открыт В.Н.Яковенчуком и др. (2010) в  
Ловозёрском массиве

# Группа линтисита-кукисвумита



Пункаруайвит



Елисеевит



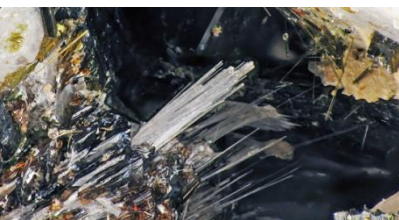
# Группа линтисита-кукисвумита



Кукисвумит,  $\text{Na}_3\text{Zn}_{0.5}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(Яковенчук и др., 1991)



Манганокукисвумит,  $\text{Na}_3\text{Mn}_{0.5}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(Gault et al., 2004).



Линтисит,  $\text{Na}_3\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(Хомяков и др., 1990),



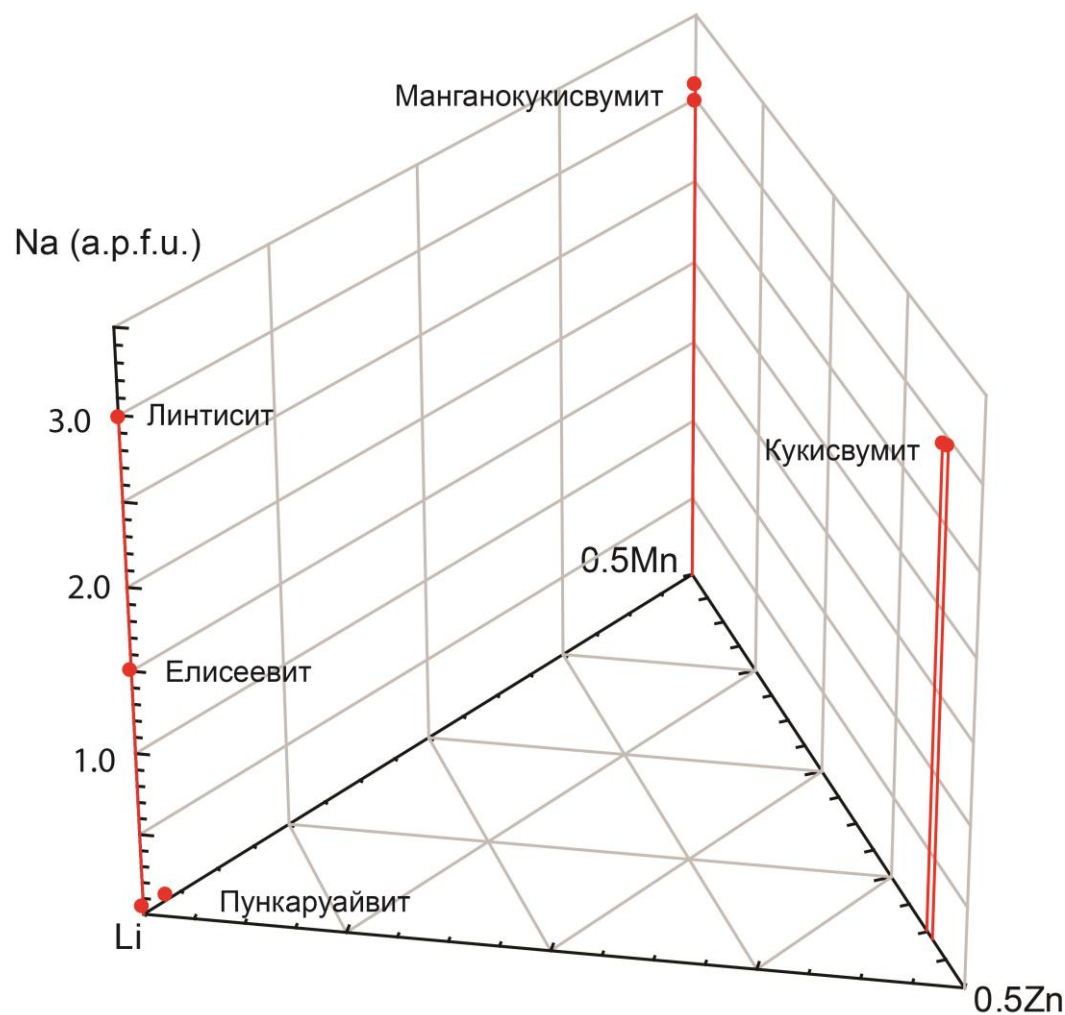
Пункаруайвит,  $\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$   
(Yakovenchuk et al., 2010)



Елисеевит,  $\text{Na}_{1.5}\text{Li}[\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{12.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(Yakovenchuk et al., 2010)



# Группа линтисита-кукисвумита

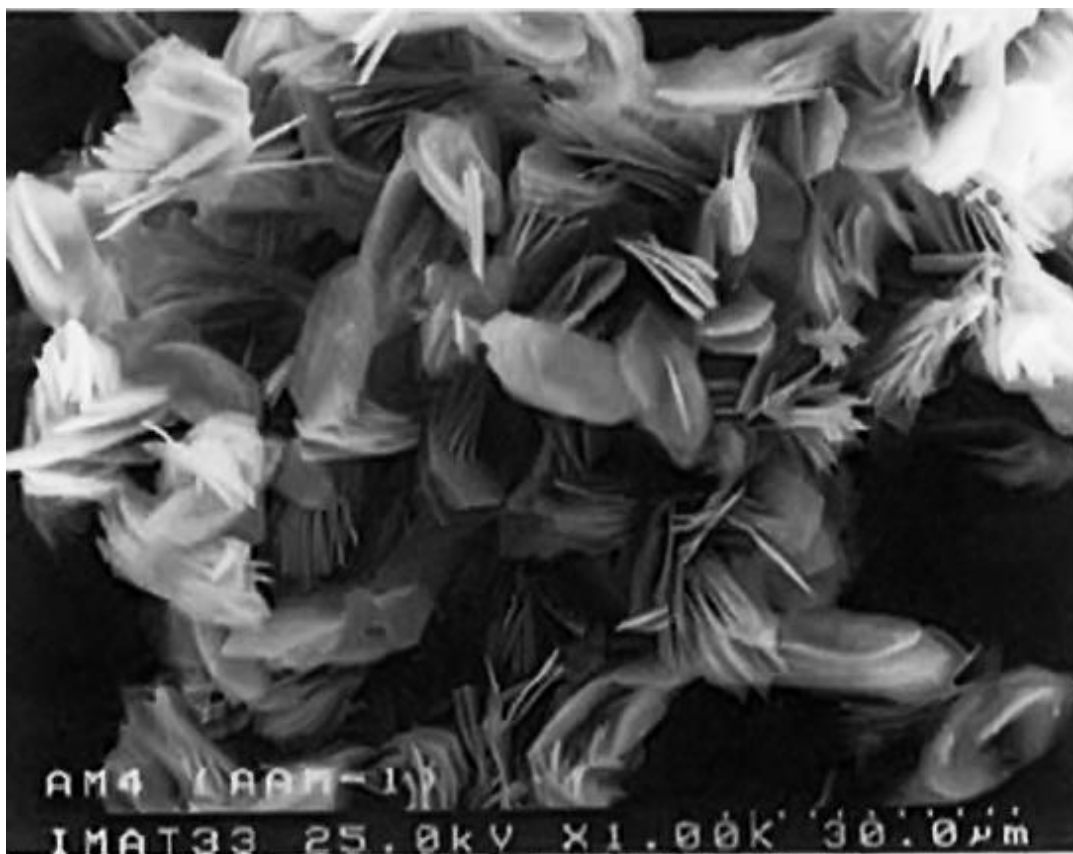


Теоретически, все минералы этой группы могут быть получены из линтисита посредством замещения Li на Zn и Mn (кукисвумит и манганокукисвумит, соответственно), или удаления части или всего Na (елисеевит и пункаруайвит, соответственно):



В действительности, содержание всех этих катионов постоянно, и фазы промежуточного состава отсутствуют в природе.

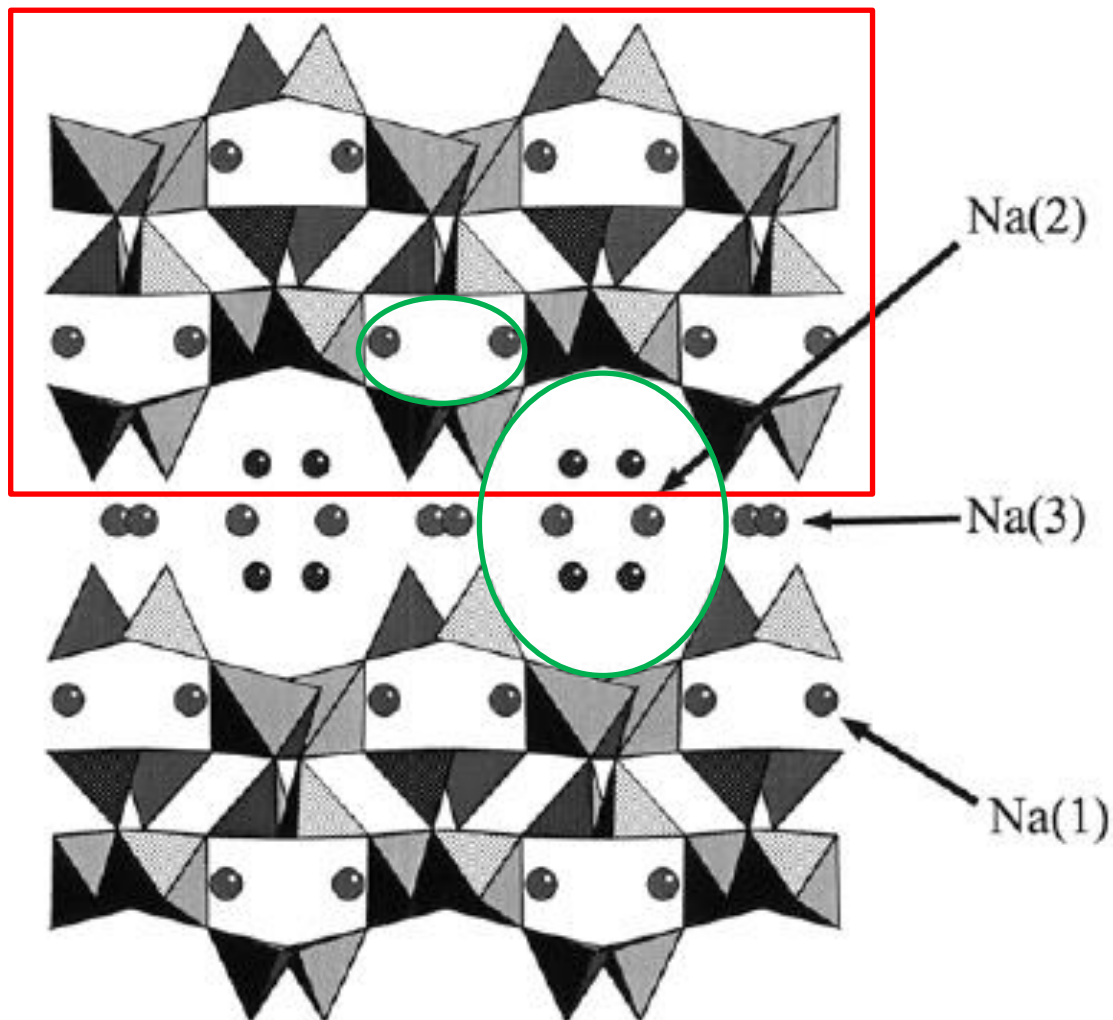
# AM-4: $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Через 7 лет после публикации данных о линтисите и кукисвумите М.С.Дадашов и др. (1997) синтезировали их Na аналог и запатентовали под названием AM-4 (Aveiro-Manchester-4)

*Dadachov M. S., Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4)  $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  // Chem. Commun. 1997. P. 2371-2372.*

## AM-4: $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Кристаллическая структура AM-4 состоит из тех же самых титаносиликатных блоков, что и в линтисите-кукисвумите, но теперь они объединены в единый каркас посредством атомов Na, занимающих позицию Li-Zn.

*Dadachov M. S. et al.* (1997). Chem. Commun. 1997. P. 2371-2372.

# AM-4: катионообменные свойства



## Solvent Extraction and Ion Exchange

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713597298>

### STUDY OF THE ION EXCHANGE SELECTIVITY OF LAYERED TITANOSILICATE $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_7[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , AM-4, FOR STRONTIUM

J. G. Decaillon<sup>a</sup>; Y. Andrès<sup>b</sup>; B. M. Mokili<sup>a</sup>; J. Ch. Abbé<sup>c</sup>; M. Tournoux<sup>d</sup>; J. Patarin<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Subatech, Ecole des Mines de Nantes, CNRS, UMR 6457 Université de Nantes, Nantes Cedex, France <sup>b</sup> Ecole des Mines de Nantes, GEPEA, Nantes Cedex, France <sup>c</sup> Délégation CNRS, IRCCyN, Nantes Cedex, France <sup>d</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, Laboratoire de Chimie des Solides, 44072 Nantes Cedex, France <sup>e</sup> Laboratoire de Matériaux Minéraux, UPRES-A-7016, CNRS, Mulhouse Cedex, France

Эксперименты с холодными водными растворами показали, что AM-4 способен активно адсорбировать Ca, Ba и Sr из холодных водных растворов, но механизм сорбции (поверхностная адсорбция, катионный обмен и др.) остался неизвестным.

**Table 2.** Alkaline Earth Metal Ions Distribution Coefficients K<sub>d</sub> onto AM-4 (Conditions: Weight AM-4 = 0.1 g, Volume = 20 mL, [MCl<sub>2</sub>] = 10<sup>-3</sup> M, pH = 10)

Element	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
K <sub>d</sub> (mL/g)	550	3200	66,000	19,000

**Table 3.** Alkali Metal Ions Distribution Coefficients K<sub>d</sub> onto AM-4 (Conditions: Weight AM-4 = 0.1 g, Volume = 20 mL, [MCl] = 10<sup>-3</sup> M, pH = 10)

Element	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
K <sub>d</sub> (mL/g)	–	640	65	12

# Группа линтисита-кукисвумита: катионообменные эксперименты

Для проверки ожидаемых катионообменных свойств линтисита, кукисвумита и пункаруайвита поместили их зерна (0.2–0.5 мм) в следующие растворы:

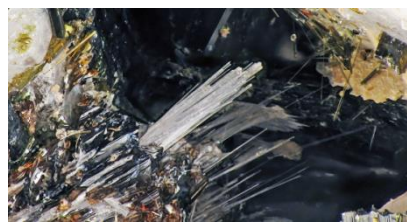
1. 1М растворы KCl, RbCl или CsCl при 30 °C на 48 ч.;
2. 0.5М раствор HCl при 30 °C на 3, 6, 15, 24 и 48 ч.;
3. 0.2М раствор  $N_2H_6SO_4$  при 30 °C на 3 и 24 ч.



**Пункаруайвит:** сорбции K, Rb, Cs и  $N_2H_4$  не происходит  
Изменения структуры под действием HCl не происходит



**Кукисвумит:** сорбции K, Rb и Cs не происходит;  
идёт обмен катионов натрия на ион гидразиния;  
протонирование приводит к перестройке структуры



**Линтисит:** сорбции K, Rb, Cs и  $N_2H_4$  не происходит;  
протонирование приводит к перестройке структуры



# Протонирование линтисита и кукисвумита

Обработка линтисита и кукисвумита слабой соляной кислотой привела к удалению из них не только всего Na и молекулярной воды (что ожидалось), но также всего Li и Zn (что явилось полной неожиданностью).

## Линтисит

↓ +HCl (0.2 – 48 часов)

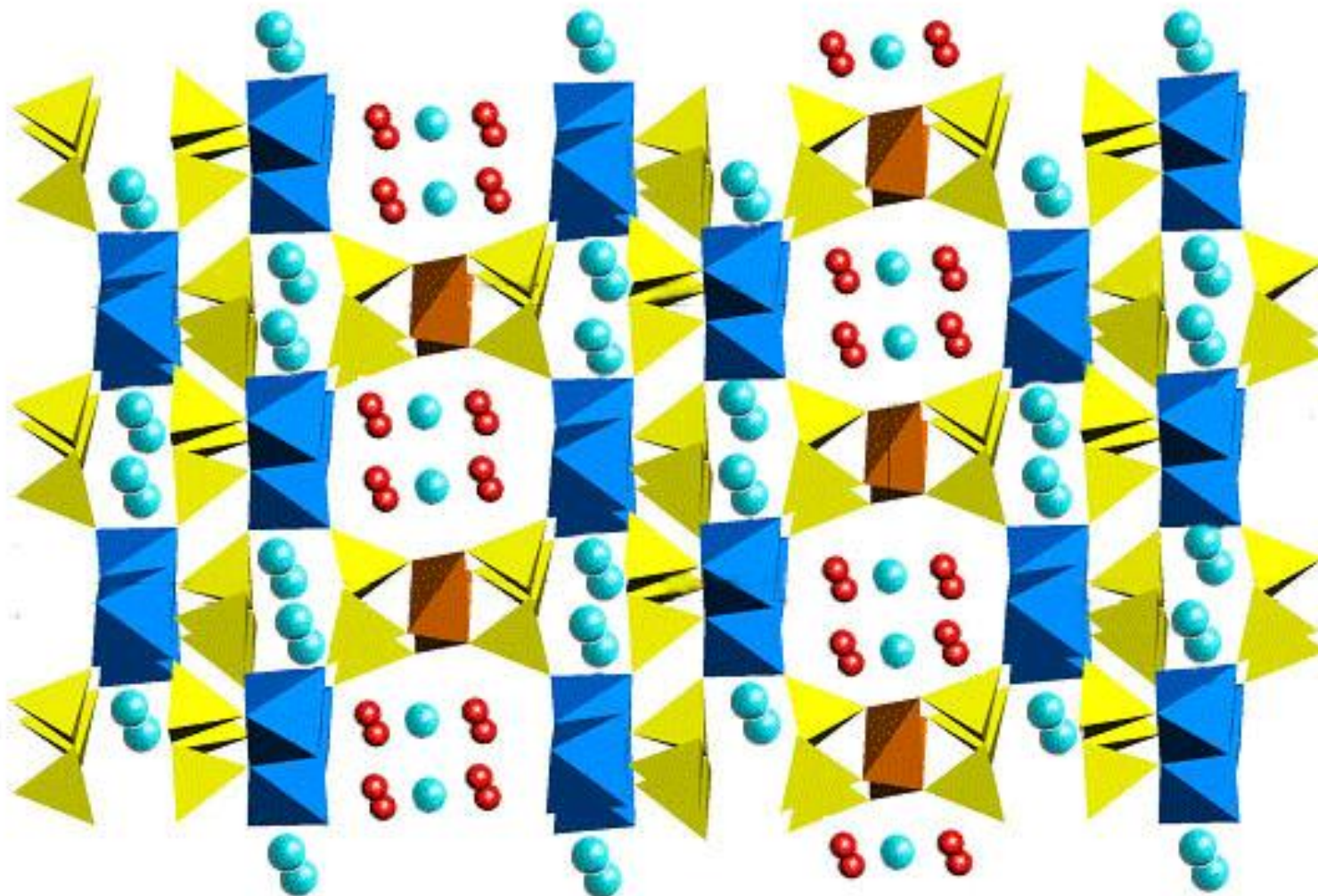


## Кукисвумит

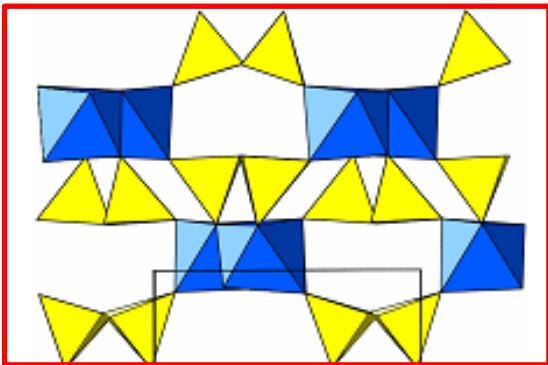
↓ + HCl (0.2 – 48 часов)



# Протонирование линтисита и кукисвумита



# Протонирование линтисита и кукисвумита



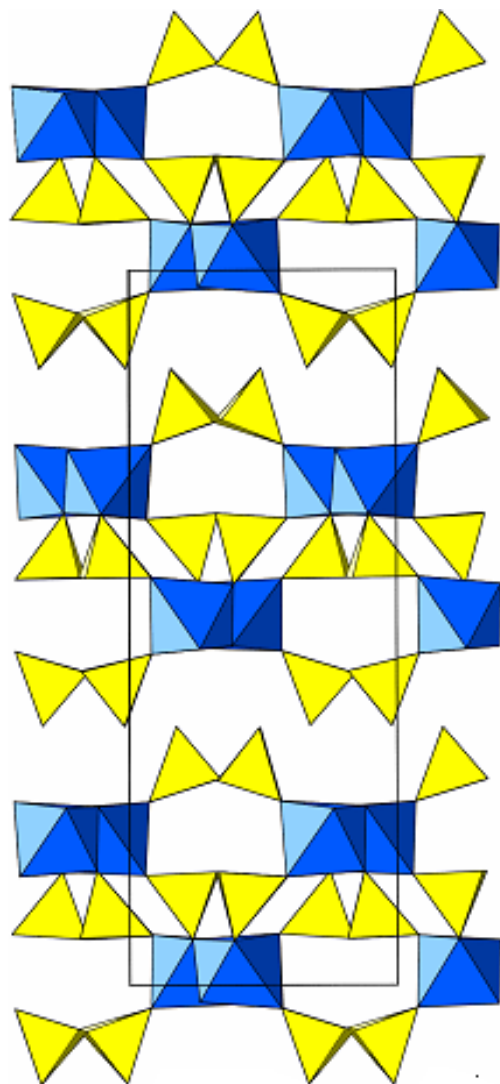
TiO<sub>6</sub>

SiO<sub>4</sub>

В действительности, мы получили новое кристаллическое вещество L3/КЗ,  $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{14}$ , в котором отдельные титаносиликатные блоки связаны водородными связями.

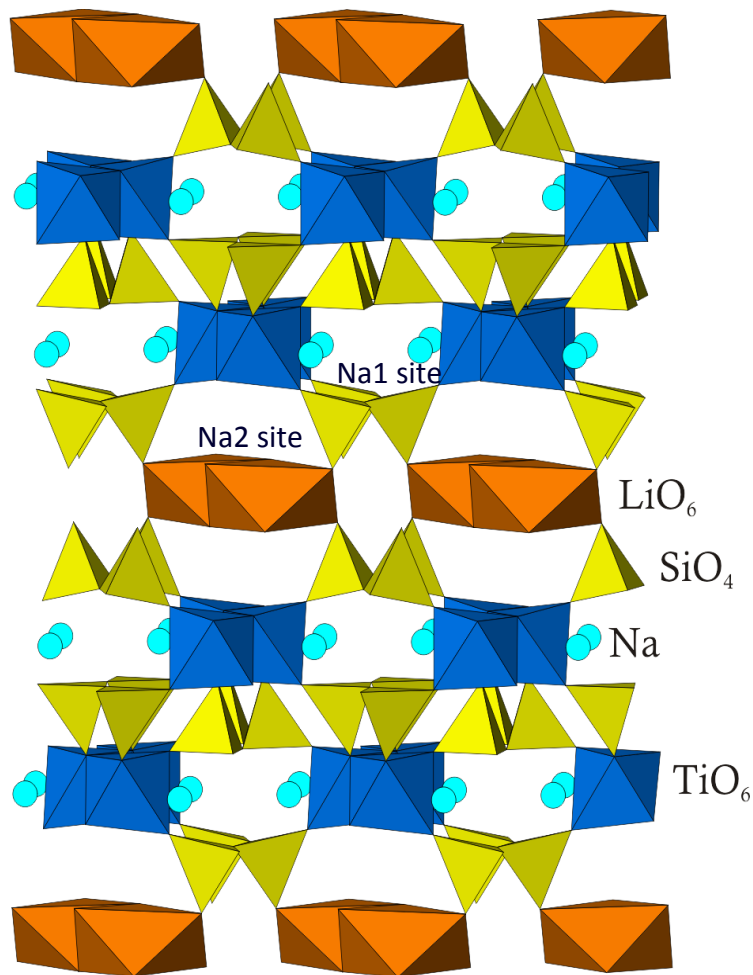
Иными словами, при протонировании и удалении каркасообразующих тетраэдров  $\text{LiO}_4$  или  $\text{ZnO}_4$  структура кукисвумита-линтисита не разваливается, а схлопывается вдоль оси **a** с  $\approx 28\text{-}29 \text{ \AA}$  до  $\approx 23 \text{ \AA}$ .

# Группа линтисита-кукисвумита: самосборка из титаносиликатных блоков



- Отдельные двумерные титаносиликатные блоки очень стабильны;
- Механизмы их конденсации в кристаллическую структуру могут быть самыми разными (водородные связи, дополнительные катионы и др.);
- Кристаллические структуры минералов группы линтисита-кукисвумита самоорганизуются из уже готовых титаносиликатных наноблоков, а не кристаллизуются посредством присоединения отдельных ионов к растущему кристаллу

# Группа линтисита-кукисвумита: самосборка из титаносиликатных блоков

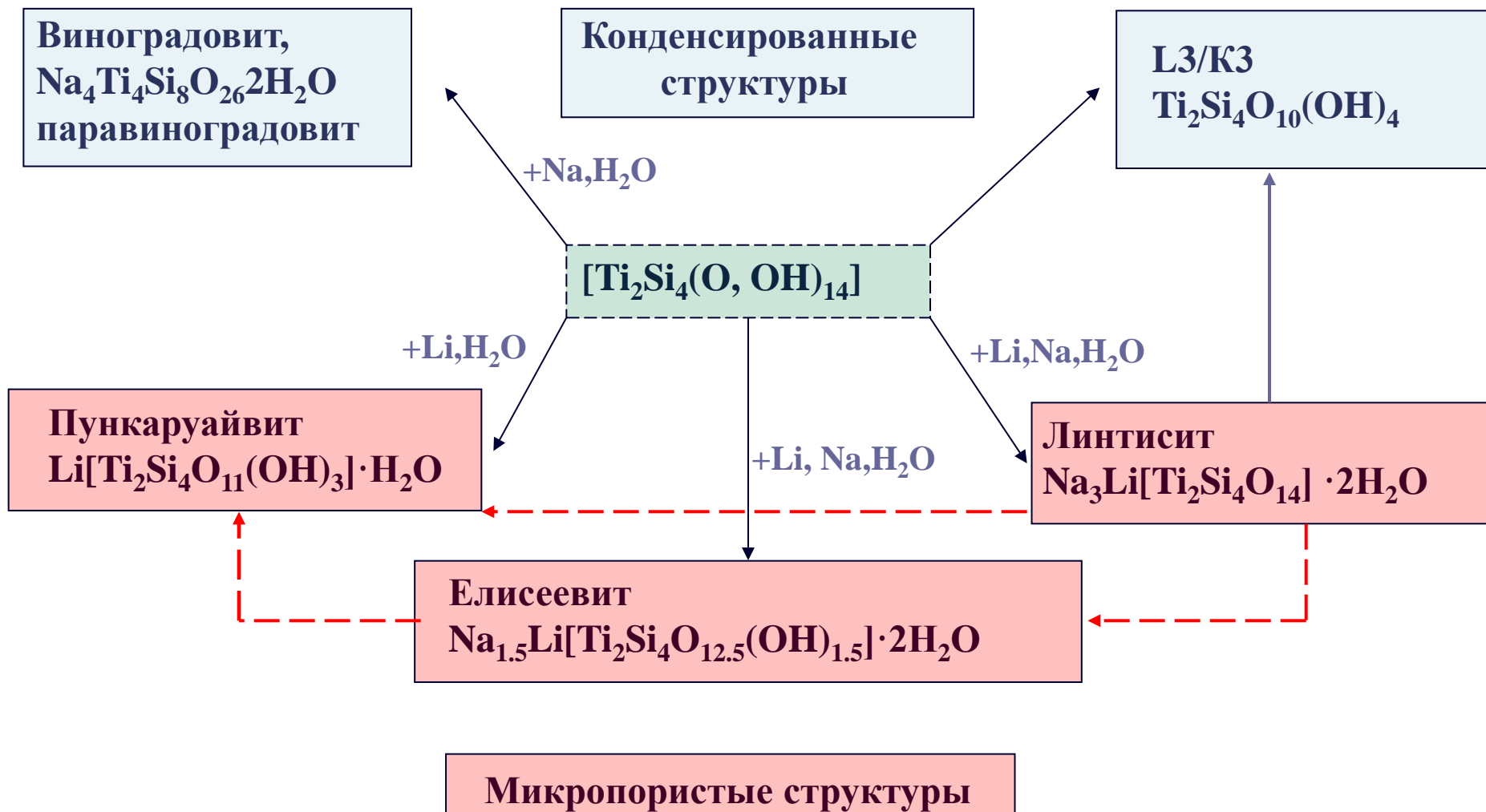


Косвенным свидетельством образования минералов группы линтисита-кукисвумита посредством самоорганизации титаносиликатных блоков  $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_{14}$  является елисеевит, в структуре которого эти блоки связаны литием не в тетраэдрической, а в октаэдрической координации.

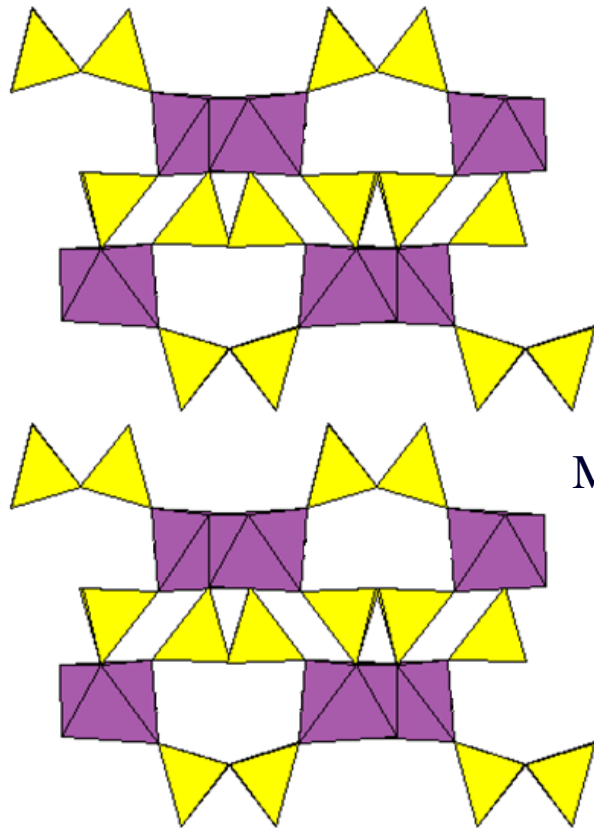
Ещё одним свидетельством является виноградит,  $\text{Na}_4\text{Ti}_4\text{Si}_8\text{O}_{26}2\text{H}_2\text{O}$ , в структуре которого точно такие же титаносиликатные блоки объединены в каркас посредством присоединения дополнительных  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров.



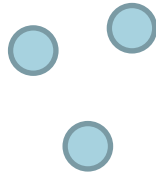
# Группа линтисита-кукисвумита: самосборка из титаносиликатных блоков



# Титаносиликатный «наноконструктор»



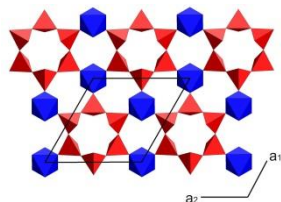
$M^{n+}$



TiO<sub>6</sub>

SiO<sub>4</sub>

**??? титаносиликатный  
«наноконструктор» для  
сборки различных соединений  
с заданными свойствами.**



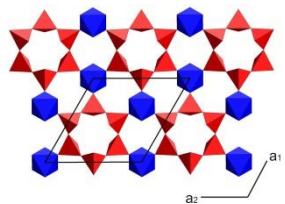
$$\frac{\text{Ti } 0,68\text{\AA}}{\text{Si } 1,32\text{\AA}} = 0,515 \text{ (Shannon and Prewitt, 1969)}$$

## Титаносиликаты

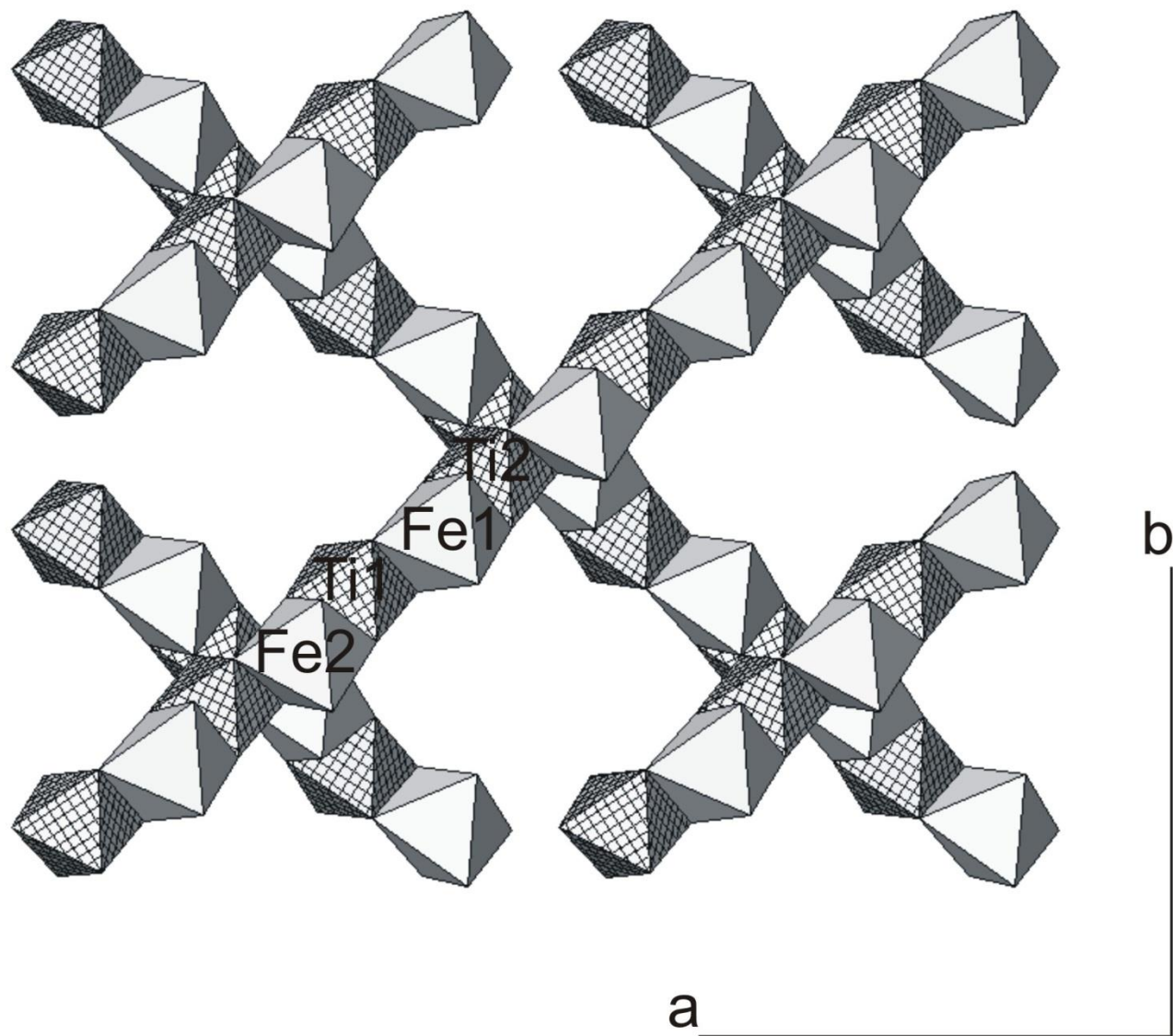
0,414 – 0,732 соответствует к.ч. 6

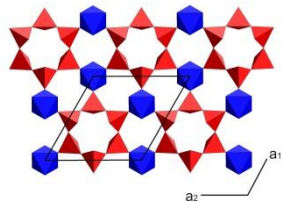
Ti1-O7	1.712(2)
Ti1-O19	1.958(3)
Ti1-O3	2.018(3)
Ti1-O13	2.032(3)
Ti1-O10	2.120(2)
Ti1-O14	2.195(2)
<Ti1-O>	2.006
Ti2-O8	1.709(2)
Ti2-O5	1.964(2)
Ti2-O1	1.996(3)
Ti2-O9	2.032(3)
Ti2-O2	2.076(2)
Ti2-O4	2.195(3)
<Ti2-O>	1.995

**Манганнептунит**



# Манганнептунит



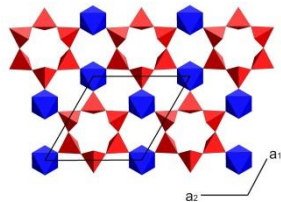


# Титаносиликаты

## Джонезит

Ti1-O11	1.706(5)
Ti1-O1	1.946(6)
Ti1-O2	1.957(6)
Ti1-O13	1.977(7)
Ti1-O12	1.998(6)
Ti1-H <sub>2</sub> O7	2.401(8)
<Ti1-O(H <sub>2</sub> O)>	2.00
Ti2-O18	1.713(7)
Ti2-O5	1.962(6)
Ti2-O10	1.980(6)
Ti2-O16	1.987(6)
Ti2-O17	1.988(6)
Ti2-O6	2.404(6)
<Ti2-O(H <sub>2</sub> O)>	2.01

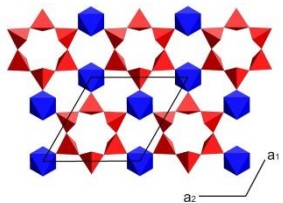




## Титаносиликаты

- Закономерное и постоянное участие в образовании соответствующих структур резко различающихся по радиусу изовалентных катионов кремния и титана
- Всегда содержат значительные количества катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$
- Ионный радиус титана равен 0,68, а кремния 0,42 Å (Shannon, 1970), как следствие – различие в координационном числе рассматриваемых катионов и форме отвечающих им координационных полиэдров. Si-тетраэдры и Ti-октаэдры соединяются **только** через общие вершины кислорода из-за силы кулоновского отталкивания между высоковалентными ионами титана и кремния
- В самом характере соединения октаэдров и тетраэдров заложена тенденция к образованию разрыхленных структур с большим числом пустот разной формы и размеров. Объединение Ti-полиэдров в различного вида ассоциации, включающих как островные, так и бесконечные мотивы цепочечного или слоистого типа. Распространенность реберной связи Ti-октаэдров в силикатах.

Различные группировки построенные из октаэдров титана связываются между собой кремнекислородными тетраэдрами, которые, в свою очередь, могут объединяться друг с другом и формировать разнообразные по геометрии мотивы конечного и бесконечного типов.



## История изучения

### **Минералы группы ловозерита:**

Первое описание: Герасимовский, 1939

Первая расшифровка структуры: Илюхин, Белов, 1960

Последующие основные минералого-кристаллохимические работы: Власов и др., 1959; Семенов, Разина, 1962; Буссен, 1962; Соколова и др., 1968; Капустин и др., 1973, 1974; Черницова и др., 1975, 1980; Хомяков и др., 1974, 1979; Воронков и др., 1979; Пудовкина и др., 1980; Тамазян, Малиновский, 1990; Пеков и др., 2000, 2003; Ямнова и др., 2001, 2003, 2004.

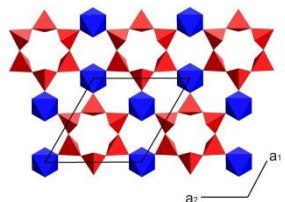
### **Минералы группы лабунцовита:**

Первое описание: Лабунцов, 1926

Первая расшифровка структуры: Головастиков, 1973; Perrault et. al., 1973.

Последующие основные минералого-кристаллохимические работы: Семенов, Бурова, 1955, 1959; Шлюкова и др., 1965; Капустин, Семенов, 1964; Булах, Евдокимов, 1973; Органова и др., 1980, 1981; Petersen et. al., 1996; Расцветаева и др. 1994, 1996, 1997, 1998, 2000, 2001, 2002; Horvath et. al., 1998; Чуканов и др. 1999, 2001, 2002, 2003; Пеков и др., 1999, 2000, 2001, 2002, 2003, 2004, 2005; Хомяков и др., 1999, 2001; Ferraris et. al., 2000; Niedermayer et. al., 2002.

Монография: Чуканов Н. В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с



**Общая кристаллохимическая формула минералов группы ловозерита** имеет вид:  $A_3B_3C_2M[Si_6(O,OH)_{18}]$ , где  $A = Na, \square$ ;  $B = Na, \square$ ;  $C = Mn, Ca, Na, \square$ ;  $M = Ti, Zr, Fe^{3+}$

## Минералы группы ловозерита

### тригональные

Ловозерит

Тисиналит

Казаковит

Комбеит

Цирсиналит

### ромбические

Коашвит

Имандрит

### моноклинные

Капустинит

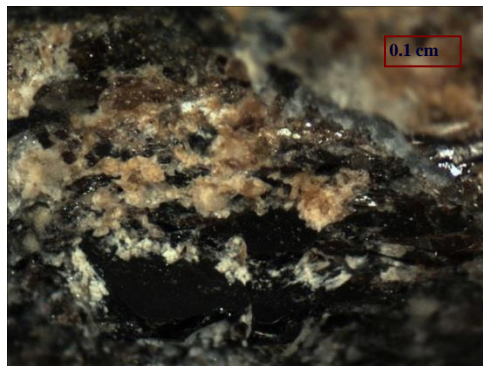
Литвинскит



Ловозерит

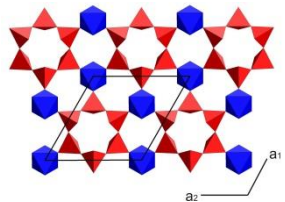


Капустинит



Коашвит

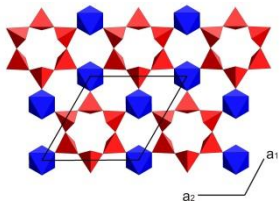




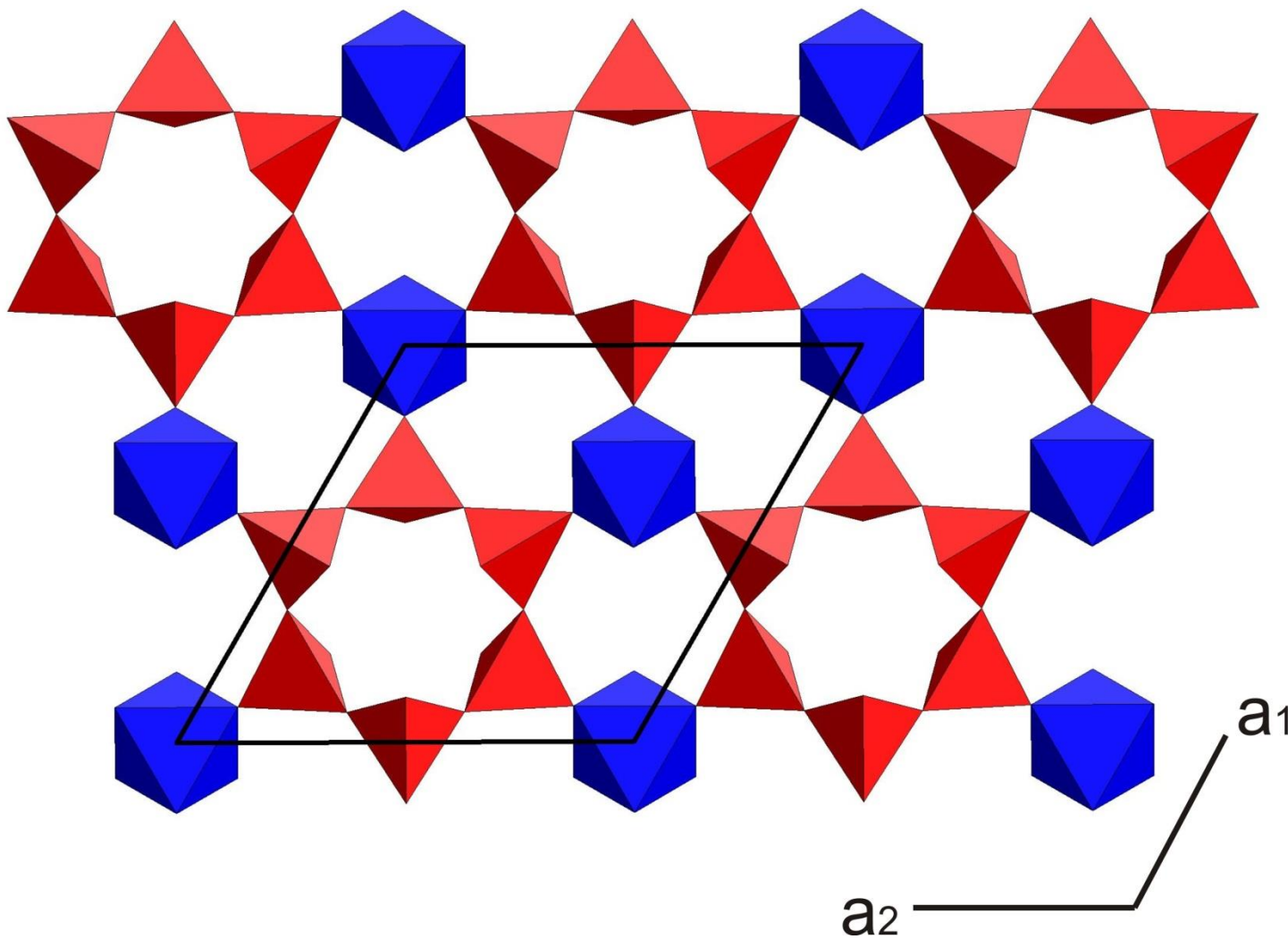
**Ловозерит** (фото 8x6 см)



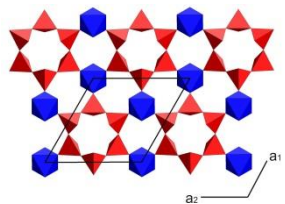
**Капустинит** (d = 2.5 см)



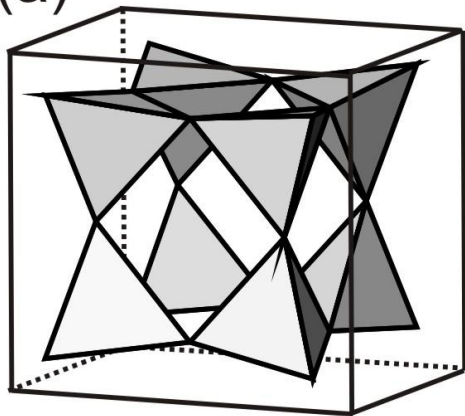
$A_3B_3C_2M[\text{Si}_6(\text{O}, \text{OH})_{18}]$ , где  $A = \text{Na}, \square$ ;  $B = \text{Na}, \square$ ;  $C = \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Na}, \square$ ;  $M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Fe}^{3+}$



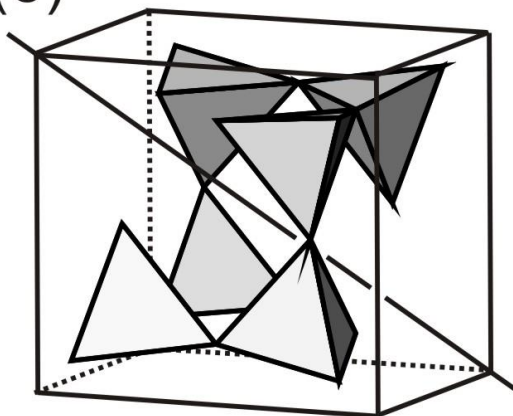




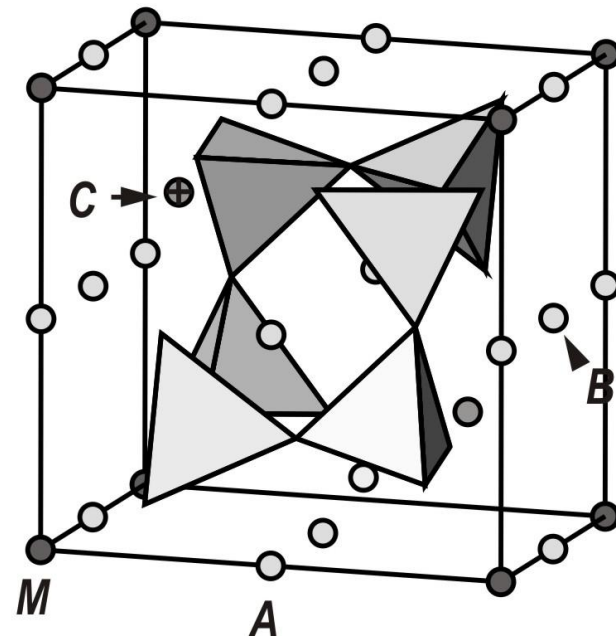
(a)



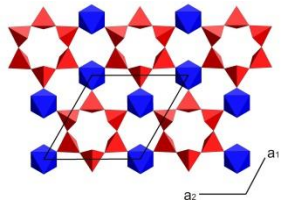
(б)



(B)



Н.М. Черницова, З.В. Пудовкина, А.А. Воронков, Ю.Л. Капустин и Ю.А. Пятенко. ЗВМО. **1975**. 104. 19-27.



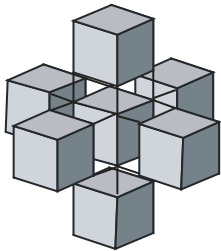
## Четыре типа упаковки **кубических модулей** в структурах минералов группы ловозерита

*a* – тригональные члены группы + капустинит и литвинскит

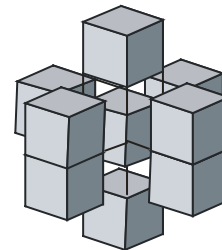
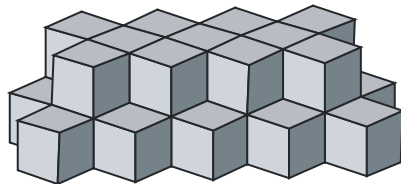
*б* – имандрит

*в* – коашвит

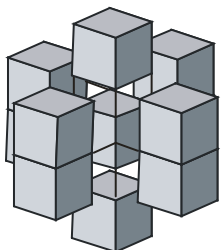
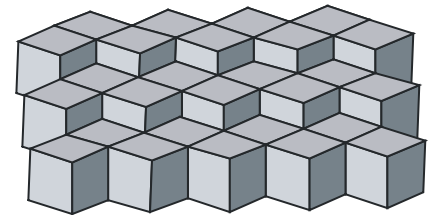
*г* – синтетическая фаза  $\text{Na}_5(\text{Na}_{0.5+x}\text{Ca}_{0.5-x})_2(\text{Nd}_x\text{Ca}_{1-x})_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$



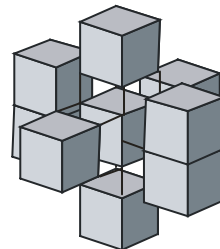
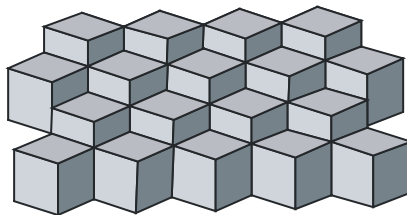
**a**



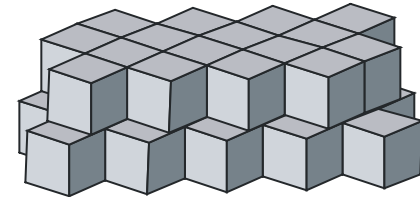
**в**



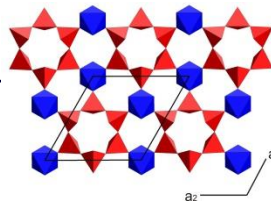
**б**



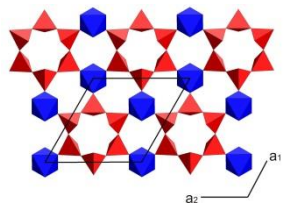
**а**





Образцы	Кристаллохимическая формула	
9	$\text{Na}_{2.19}\text{Mn}_{0.23}(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.08})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.65}(\text{OH})_{5.35})]$	
12AR	$\text{Na}_{2.22}\text{Mn}_{0.30}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.07})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.82}(\text{OH})_{5.18})]$	
70	$\text{Na}_{2.57}\text{Mn}_{0.18}(\text{Zr}_{0.84}\text{Ti}_{0.16})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.93}(\text{OH})_{5.07})]$	
73	$\text{Na}_{2.61}\text{Mn}_{0.20}(\text{Zr}_{0.85}\text{Ti}_{0.15})[\text{Si}_6(\text{O}_{13.01}(\text{OH})_{4.99})]$	
64	$\text{Na}_{2.41}\text{Ca}_{0.24}\text{Fe}_{0.05}(\text{Zr}_{0.84}\text{Ti}_{0.16})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.99}(\text{OH})_{5.01})]$	
65	$\text{Na}_{2.26}\text{Mn}_{0.21}\text{Ca}_{0.15}(\text{Zr}_{0.99}\text{Ti}_{0.01})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.98}(\text{OH})_{5.02})]$	
67	$\text{Na}_{2.37}\text{Ca}_{0.15}\text{Fe}_{0.09}\text{Mn}_{0.05}(\text{Zr}_{0.88}\text{Ti}_{0.12})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.95}(\text{OH})_{5.05})]$	
10	$\text{Na}_{2.03}\text{Mn}_{0.39}\text{Fe}_{0.06}(\text{Ti}_{0.73}\text{Zr}_{0.20}\text{Nb}_{0.07})[\text{Si}_6(\text{O}_{13.00}(\text{OH})_{5.00})]$	
12AU	$\text{Na}_{1.94}\text{Mn}_{0.52}(\text{Ti}_{0.87}\text{Zr}_{0.13})[\text{Si}_6(\text{O}_{12.98}(\text{OH})_{5.02})]$	
56	$\text{Na}_{2.73}\text{Na}_{0.93}\text{Fe}_{0.28}\text{Mn}_{0.25}(\text{Ti}_{0.92}\text{Zr}_{0.08})[\text{Si}_6(\text{O}_{14.98}(\text{OH})_{3.02})]$	
51	$\text{Na}_{2.97}\text{Na}_{2.27}\text{Mn}_{0.64}\text{Fe}_{0.29}(\text{Ti}_{0.86}\text{Zr}_{0.14})[\text{Si}_6(\text{O}_{17.13}(\text{OH})_{0.87})]$	
52	$\text{Na}_{3.00}\text{Na}_{2.07}\text{Mn}_{0.92}\text{Ca}_{0.10}(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})[\text{Si}_6(\text{O}_{17.11}(\text{OH})_{0.89})]$	
72	$\text{Na}_{2.91}\text{Na}_{2.40}(\text{Ca}_{0.80}\text{Na}_{0.60}\text{Mn}_{0.09})(\text{Zr}_{0.82}\text{Fe}_{0.13}\text{Ti}_{0.05})[\text{Si}_6(\text{O}_{17.56}(\text{OH})_{0.44})]$	
Коашвит	$\text{Na}_{5.62}\text{Mn}_{0.38}\text{Ca}_{1.06}(\text{Fe}_{0.50}\text{Ti}_{0.50})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	
Имандрит	$\text{Na}_{5.70}\text{Ca}_{1.80}\text{Fe}_{0.90}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$	

Минерал	Образец	Пр. гр.	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$R_1$ (рефл.)
Ловозерит	9	$R-3m$	10.1646(4)	$= a$	13.061(1)	0.0464 (593)
	12AR	$R-3m$	10.1663(4)	$= a$	13.036(1)	0.0408 (565)
Тисиналит	70	$R-3m$	10.140(3)	$= a$	13.125(5)	0.0488 (312)
	73	$R-3m$	10.155(2)	$= a$	13.139(2)	0.0437 (294)
	64	$R-3m$	10.184(5)	$= a$	13.171(9)	0.0449 (302)
	65	$R-3m$	10.213(2)	$= a$	13.177(3)	0.0446 (292)
	67	$R-3m$	10.102(2)	$= a$	13.044(3)	0.0394 (333)
	10	$R-3m$	10.033(5)	$= a$	12.895(8)	0.0515 (430)
	12AU	$R-3m$	10.057(1)	$= a$	12.931(1)	0.0456 (482)
	56	$R-3m$	10.025(2)	$= a$	13.085(2)	0.0474 (416)
Казаковит	51	$R-3m$	10.163(1)	$= a$	13.042(2)	0.0345 (295)
Цирсиналит	52	$R-3m$	10.306(1)	$= a$	13.128(2)	0.0422 (308)
	72	$R-3m$	10.322(6)	$= a$	13.158(5)	0.0414 (292)
Коашвит	-	$Pmn\bar{b}$	10.233(1)	21.006(3)	7.3648(9)	0.0456 (772)
Имандрит	-	$Pnnm$	10.512(2)	7.417(2)	10.297(2)	0.0305 (726)



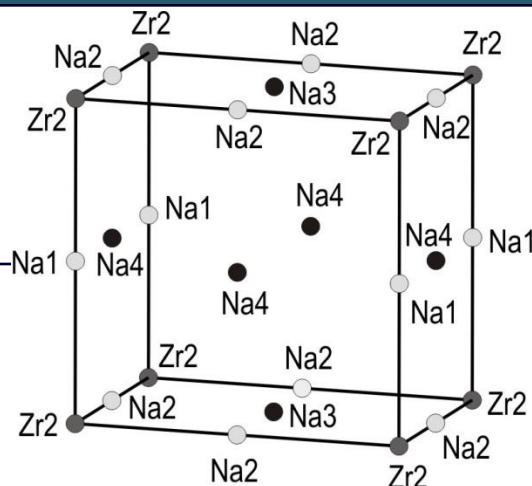
**Симметрия  
минералов  
группы  
ловозерита**

Минерал	Пространственная группа	
	по литературным данным	по данным авторов
тригональные		
Ловозерит	<i>C2</i> Илюхин и Белов, 1960	<i>R-3m</i>
	<i>R32</i> , <i>R3m</i> , <i>R-3m</i> Капустин и др., 1973 <i>R3</i> Ямнова и др., 2001б	
Тисиналит	<i>P-3</i> Ямнова и др., 2003	<i>R-3m</i>
Казаковит	<i>R-3m</i> Воронков и др., 1979	<i>R-3m</i>
Комбеит	<i>R-3m</i> Fischer and Tillmanns, 1987	-
Цирсиналит	<i>R32</i> , <i>R3m</i> , <i>R-3m</i> Капустин и др., 1974 <i>R-3c</i> Пудовкина и др., 1980	<i>R-3m</i>
ромбические		
Коашвит	<i>Pmnb</i> Черницова и др., 1980а	<i>Pmnb</i>
Имандрит	<i>Pmnn</i> Черницова и др., 1980б	<i>Pmnn</i>
моноклинные		
Капустинит	<i>C2/m</i> Ямнова и др., 2004	-
Литвинскит	<i>Cm</i> Ямнова и др., 2001а	-



## Моноклинные члены группы ловозерита – капустинит и литвинскит

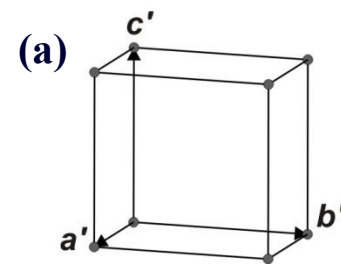
- Способ укладки кубических модулей капустинита и литвинскита подобен способу укладки тригональных членов группы ловозерита
- Заселенности катионных позиции в структурах капустинита и литвинскита эквивалентны заселенностям катионных позиции в структурах цирсиалита и ловозерита, соответственно
- Геометрия элементарной ячейки моноклинные представителей группы ловозерита незначительно отклонена от тригональной симметрии



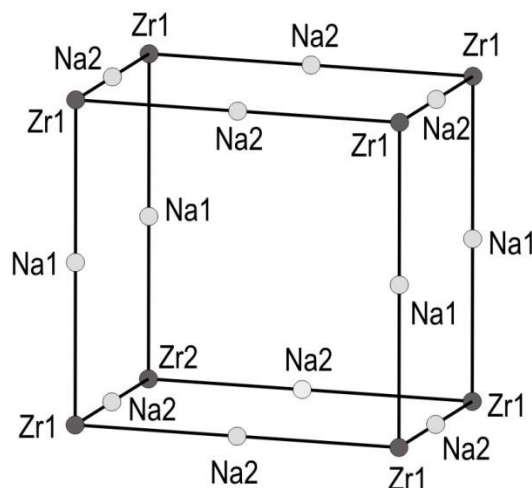
Позиция А  
 $\text{Na1} = \text{Na}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}$   
 $\text{Na2} = \text{Na}_{0.97}\text{Nd}_{0.03}$

Позиция В  
 $\text{Na3} = \text{Na}_{0.75}$   
 $\text{Na4} = \text{Na}_{0.82}$

Позиция С  
 $\text{Zr1} = \square_{0.75}\text{Zr}_{0.13}\text{Mn}_{0.12}$



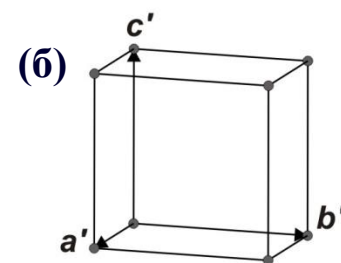
$a' = 7.407 - 87.927^\circ$   
 $b' = 7.426 - 91.727^\circ$   
 $c' = 7.426 - 91.727^\circ$



Позиция А  
 $\text{Na1} = \text{Na}_{0.78}$   
 $\text{Na2} = \text{Na}_{0.78}$

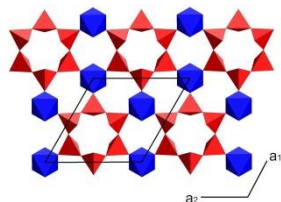
Позиция В  
 вакансии

Позиция С  
 $\text{Na3} = \square_{0.65}\text{Na}_{0.19}\text{Mn}_{0.16}$   
 + 1 вакансия



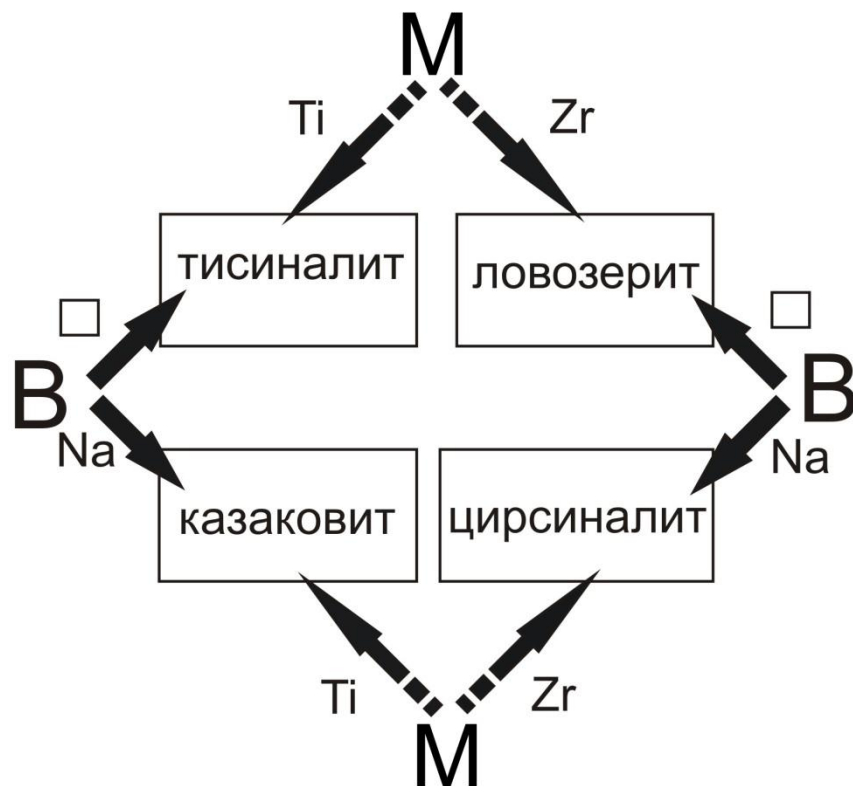
$a' = 7.357 - 92.094^\circ$   
 $b' = 7.355 - 87.951^\circ$   
 $c' = 7.357 - 92.094^\circ$

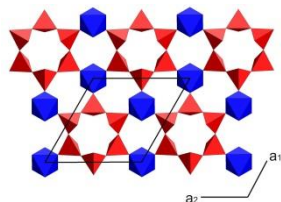
Катионные позиции в структуре капустинита (а) и литвинскита (б) и геометрия их ромбоэдрических подячеек



## Номенклатура тригональных членов группы ловозеритов

Позиция М	Заселенность позиции В	
	Na > 50%	Na < 50%
Ti > Zr	казаковит	тисиналит
Zr > Ti	цирсиналит	ловозерит

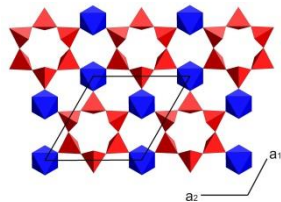




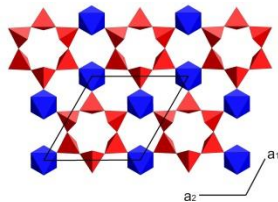
где  $A = Na, □$ ;  $B = Na, □$ ;  $C = Mn, Ca, Na, □$ ;  $M = Ti, Zr, Fe^{3+}$

- Позиция  $A$  заселена во всех образцах катионами  $Na$
- Позиция  $B$ :  $Na > 50\%$  или  $Na < 50\%$
- Позиция  $C$ : у двух образцов (52 и 72) заселенность двухвалентными катионами ( $Ca, Mn, Fe$ )  $> 50\%$

Упаковка кубических модулей	Идеальная симметрия	Позиция $M$	Позиция $B$	
			Na > 50%	Na < 50%
	$R-3m$	Ti > Zr	казаковит казаковит-С	тисиналит тисиналит-С
		Zr > Ti	цирсиналит цирсиналит-С	ловозерит ловозерит-С
		Ca	комбеит	
	$Pmnn$	имандрит		
	$Pmnb$	коашвит		



Рентгеноструктурные исследования 15 образцов минералов группы ловозерита показали, что: (а) структуры тригональных представителей наиболее удовлетворительно описываются голоэдрической группой  $R\bar{3}m$  (ловозерит, тисиналит, цирсианалит, казаковит); (б) обнаружены тригональные аналоги капустинита и литвинскита; (в) структуры ромбических представителей группы наиболее удовлетворительно описываются группами  $R\bar{m}\bar{2}b$  (коашвит) и  $R\bar{3}m$  (имандрит) в согласии с проведенными ранее исследованиями.



Eur. J. Mineral.  
2009, **21**, 1061–1071  
Published online September 2009

## Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group

IGOR V. PEKOV<sup>1,\*</sup>, SERGEY V. KRIVOVICHEV<sup>2</sup>, ANDREY A. ZOLOTAREV<sup>2</sup>, VIKTOR N. YAKOVENCHUK<sup>3</sup>,  
THOMAS ARMBRUSTER<sup>4</sup> and YAKOV A. PAKHOMOVSKY<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievsky Gory, 119992 Moscow, Russia

\*Corresponding author, e-mail: igorpekov@mail.ru

<sup>2</sup> Department of Crystallography, Faculty of Geology, St. Petersburg State University, University emb. 7/9,  
199034 St. Petersburg, Russia

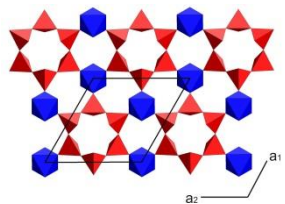
<sup>3</sup> Geological Institute of Kola Science Center of Russian Academy of Sciences, Fersman str. 14, 184209 Apatity, Russia

<sup>4</sup> Mineralogical Crystallography, Institute of Geological Sciences, University of Bern, Freiestr.3, 3012 Bern, Switzerland

**Abstract:** The paper summarizes crystal–chemical data and describes the IMA-accepted nomenclature of lovozerite-group minerals (LGM). The lovozerite group includes nine zeolite-like cyclosilicates with the general formula  $A_3B_3C_2MSi_6O_{12}O_{6-x}(OH)_x \cdot nH_2O$ , with species-defining  $M = \text{Zr, Ti, Fe}^{3+}, \text{Ca}$ ;  $C = \text{Ca, Mn}^{2+}, \text{Na, } \square$ ;  $A = \text{Na, Ca}$ ;  $B = \text{Na, } \square$ ;  $0 \leq x \leq 6$ ;  $n = 0–1$ . Their structures are based upon a heteropolyhedral framework consisting of rings of Si-centred tetrahedra and  $M$ -centred octahedra forming a 3D system of channels that host  $A$ ,  $B$ , and  $C$  cations. The structures can be also considered as based upon pseudocubic modules centred at the midpoint of the Si tetrahedral ring. The  $M$ ,  $A$ , and  $B$  cations are located at the borders of the module, whereas  $C$  cations are inside the module. The modules are stacked in three different arrangements in LGM allowing distinction of three subgroups: (1) zirsinalite–lovozerite subgroup (includes cation-saturated combeite, kapustinite, kazakovite and zirsinalite, and cation-deficient litvinskite, lovozerite and tisinalite), (2) koashvite subgroup (incl. koashvite) and (3) imandrite subgroup (incl. imandrite). The nature of cation-deficient LGM is discussed. The calculation scheme for empirical formulae of LGM and the criteria of definition of a mineral species (end-members) in the group are given.

**Key-words:** lovozerite group, cyclosilicate, combeite, imandrite, kapustinite, kazakovite, koashvite, litvinskite, lovozerite, tisinalite, zirsinalite, crystal structure, nomenclature of minerals.

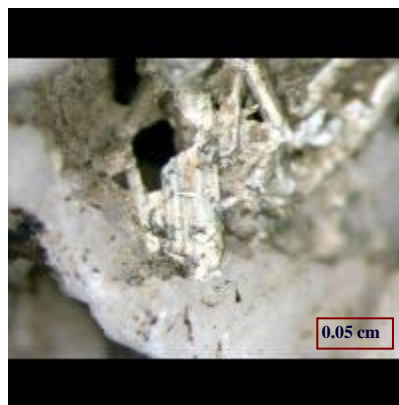




Сегодня в группе лабунцовита насчитывается около **30** минеральных видов



**Лабунцовит-Fe**



**Органоваит-Zn**



**Кузьменкоит-Mn**



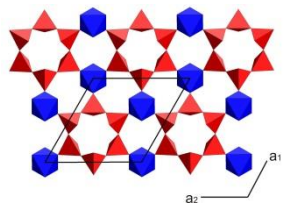
**Леммлейнит-Ba**



**Цепинит-Na**

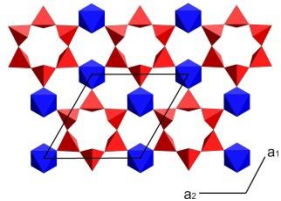


**Ненадкевичит**



**Леммлейнит-Ва (фото 1.5x1.5 см)**





**Леммлейнит-К (фото 6x3.5 см)**



Идеальная симметрия

$Cmmm$

$a \approx 7,09-7,41 \text{ \AA}$ ,

$b \approx 13,76-14,20 \text{ \AA}$ ,

$c \approx 6,85-7,15 \text{ \AA}$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0,5 & 0,5 & 0 \end{bmatrix}$$

Подгруппа  
ненадквичита

$Pbam$

$a \approx 7,35-7,41 \text{ \AA}$ ,

$b \approx 14,15-14,20 \text{ \AA}$ ,

$c \approx 7,12-7,15 \text{ \AA}$

Подгруппа  
лабунцовита\*

$C2/m, Cm$

$a \approx 14,18-14,69 \text{ \AA}$ ,

$b \approx 13,70-14,27 \text{ \AA}$ ,

$c \approx 7,74-7,93 \text{ \AA}$ ,

$\beta \approx 116,7-117,9^\circ$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}$$

Подгруппа  
органовита

$C2/m$

$a \approx 14,41-14,55 \text{ \AA}$ ,

$b \approx 13,80-14,00 \text{ \AA}$ ,

$c \approx 15,59-15,70 \text{ \AA}$ ,

$\beta \approx 117,4-117,6^\circ$

Подгруппа  
паралабунцовита

$I2/m$

$a \approx 14,23 \text{ \AA}$ ,

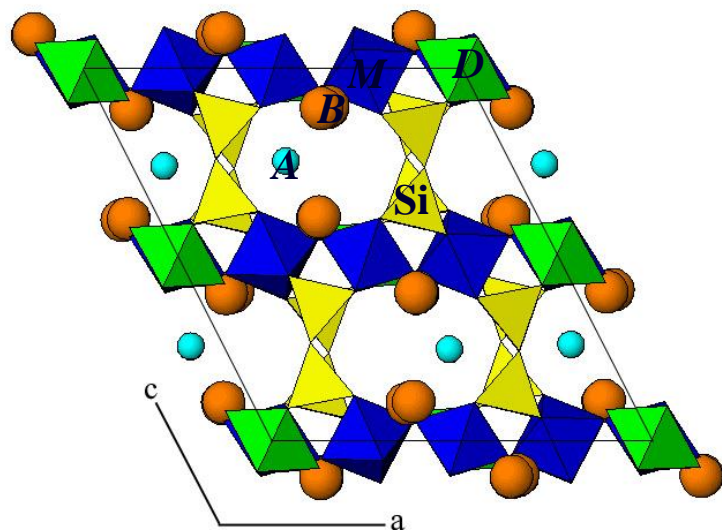
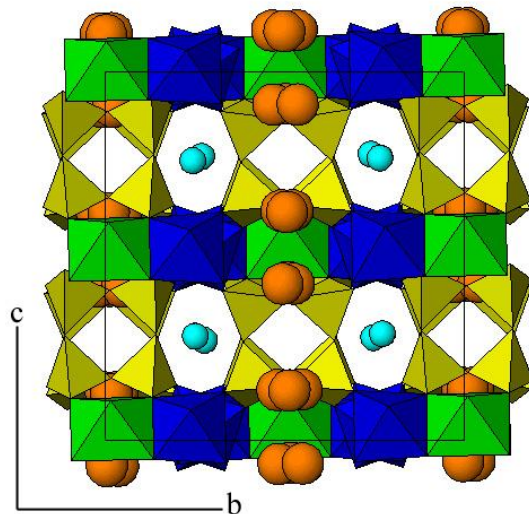
$b \approx 13,77 \text{ \AA}$ ,

$c \approx 15,67 \text{ \AA}$ ,

$\beta \approx 117,5^\circ$

\* сюда же относятся подгруппы леммлейнита,  
кузьменкоита, вуориярвита и гутковаита

$A_4B_4C_{4-2x}[D_x(H_2O)_{2x}][M_8(O,OH)_8][Si_4O_{12}]_4 \cdot nH_2O$  где,  $n = 8$ ;  
 $x = 0-2$ ;  $A = Na, (Ca), \square$ ;  $B = K, Na, (H_3O), \square$ ;  $C = K, Ba,$   
 $(H_2O), \square$ ;  $D = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn, \square$ ;  $M = Ti, Nb, Fe^{3+}$ .



Образец	Кристаллохимическая формула
lab 2	$\text{Na}_{1.76}\text{K}_{3.92}(\text{H}_2\text{O})_{1.76}\text{K}_{1.40}\text{Ba}_{0.84}\text{Fe}_{0.88}[\text{Ti}_8((\text{OH}_{0.69}\text{O}_{0.31})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 12.6\text{H}_2\text{O}$
labu 3	$\text{Na}_{4.24}\text{K}_{3.12}\text{Ba}_{0.16}(\text{H}_2\text{O})_{1.92}\text{Ba}_{1.00}\text{Fe}_{0.96}[\text{Ti}_8((\text{OH}_{0.55}\text{O}_{0.45})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
lab 4	$\text{Na}_{3.32}\text{K}_{2.80}(\text{H}_2\text{O})_{1.74}\text{Ba}_{2.16}\text{Mn}_{0.87}[\text{Ti}_8((\text{OH}_{0.65}\text{O}_{0.5})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
labu 5	$\text{Na}_{2.84}\text{K}_{3.73}(\text{H}_2\text{O})_{1.16}\text{Ba}_{1.48}\text{Mn}_{0.58}[\text{Ti}_8((\text{OH}_{0.66}\text{O}_{0.34})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 12.2\text{H}_2\text{O}$
lab 6	$\text{Na}_{2.06}\text{K}_{3.58}\text{Ba}_{1.65}(\text{H}_2\text{O})_{1.58}(\text{Mn}_{0.42}\text{Mg}_{0.20}\text{Fe}_{0.16})$ $[\text{Ti}_{7.35}\text{Nb}_{0.65}((\text{OH}_{0.61}\text{O}_{0.39})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 11.5\text{H}_2\text{O}$
labu 9	$\text{Na}_{2.28}\text{K}_{3.84}(\text{H}_2\text{O})_{0.88}\text{Ba}_{0.80}\text{K}_{0.72}\text{Mn}_{0.44}[\text{Ti}_{6.68}\text{Nb}_{1.34}((\text{OH}_{0.66}\text{O}_{0.34})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8.6\text{H}_2\text{O}$
labu 22	$\text{Na}_{3.12}\text{K}_{3.44}(\text{H}_2\text{O})_{2.72}\text{Ba}_{1.08}\text{Mn}_{1.36}[\text{Ti}_{7.56}\text{Nb}_{0.44}((\text{OH}_{0.52}\text{O}_{0.48})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8.7\text{H}_2\text{O}$
labu 23	$\text{Na}_{2.56}\text{K}_{2.96}(\text{H}_2\text{O})_{3.44}\text{Ba}_{0.04}\text{K}_{0.48}\text{Mn}_{1.72}[\text{Ti}_{7.64}\text{Nb}_{0.36}((\text{OH}_{0.76}\text{O}_{0.24})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
labu 25	$\text{Na}_{3.56}\text{K}_{2.20}(\text{H}_2\text{O})_{1.52}\text{K}_{1.44}\text{Ba}_{0.84}\text{Mn}_{0.74}\text{Fe}_{0.38}$ $[\text{Ti}_{7.68}\text{Nb}_{1.34}(\text{OH}_{0.77}\text{O}_{0.23})_8(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$
labu 26	$\text{Na}_{2.32}\text{K}_{3.72}(\text{H}_2\text{O})_{1.44}\text{Ba}_{1.70}\text{Mn}_{0.72}[\text{Ti}_8((\text{OH}_{0.64}\text{O}_{0.36})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 13\text{H}_2\text{O}$
labu 27	$\text{Na}_{2.40}\text{K}_{3.52}\text{Ba}_{0.64}(\text{H}_2\text{O})_{3.44}\text{Ba}_{0.12}\text{Mn}_{1.72}[\text{Ti}_{4.20}\text{Nb}_{3.80}((\text{OH}_{0.16}\text{O}_{0.84})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$
labu 29	$\text{Na}_{3.84}\text{K}_{3.84}(\text{H}_2\text{O})_{1.76}\text{Ba}_{1.28}\text{K}_{0.56}\text{Fe}_{0.88}[\text{Ti}_{8.00}((\text{OH}_{0.43}\text{O}_{0.57})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8.3\text{H}_2\text{O}$
labu 32	$\text{Na}_{3.68}\text{K}_{3.76}(\text{H}_2\text{O})_{1.76}\text{Ba}_{1.36}\text{K}_{0.88}\text{Mg}_{0.42}\text{Mn}_{0.34}\text{Fe}_{0.32}$ $[\text{Ti}_{7.48}\text{Nb}_{0.52}((\text{OH}_{0.28}\text{O}_{0.72})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$



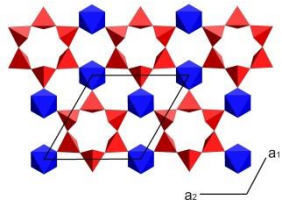


labu 35	$\text{Na}_{3.92}\text{K}_{3.76}(\text{H}_2\text{O})_{1.96}\text{Ba}_{1.56}\text{Fe}_{0.48}\text{Mn}_{0.40}\text{Mg}_{0.20}$ $[\text{Ti}_{7.64}\text{Nb}_{0.36}((\text{OH}_{0.34}\text{O}_{0.66})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
labu 41	$\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.48}\text{Sr}_{0.32}\text{K}_{2.16}\text{Ba}_{0.64}(\text{H}_2\text{O})_{1.56}\text{K}_{1.40}\text{Ba}_{0.12}\text{Fe}_{0.78}$ $[\text{Ti}_{4.72}\text{Nb}_{3.28}((\text{OH}_{0.46}\text{O}_{0.54})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 10.2\text{H}_2\text{O}$
labu 42	$\text{Na}_{0.72}\text{Ca}_{0.24}\text{Ba}_{0.24}\text{K}_{1.52}(\text{H}_2\text{O})_{2.28}\text{K}_{1.24}\text{Ba}_{0.20}\text{Mn}_{0.96}\text{Zn}_{0.16}$ $[\text{Ti}_{5.96}\text{Nb}_{2.04}((\text{OH}_{0.86}\text{O}_{0.14})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 7.4\text{H}_2\text{O}$
labu 44	$\text{Na}_{3.68}\text{Ca}_{0.40}\text{K}_{2.96}(\text{H}_2\text{O})_{1.92}\text{Ba}_{0.48}\text{Fe}_{0.96}[\text{Ti}_{7.16}\text{Nb}_{0.84}((\text{OH}_{0.61}\text{O}_{0.39})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
labu 45	$\text{Na}_{2.04}\text{K}_{2.08}(\text{H}_2\text{O})_{3.12}\text{Ba}_{0.44}\text{Mg}_{1.56}[\text{Ti}_{7.28}\text{Nb}_{0.72}((\text{OH}_{0.60}\text{O}_{0.40})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8.2\text{H}_2\text{O}$
labu 46	$\text{Na}_{3.20}\text{K}_{3.20}(\text{H}_2\text{O})_{3.20}\text{Ba}_{0.28}\text{Mn}_{1.60}[\text{Ti}_{7.08}\text{Nb}_{0.82}((\text{OH}_{0.47}\text{O}_{0.63})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
labu 49	$\text{Na}_{4.56}\text{K}_{2.64}(\text{H}_2\text{O})_{3.04}\text{K}_{0.84}\text{Ba}_{0.12}\text{Mn}_{1.52}[\text{Ti}_{7.72}\text{Nb}_{0.28}((\text{OH}_{0.55}\text{O}_{0.45})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
lab1955	$\text{K}_{3.92}\text{Na}_{2.16}\text{Ba}_{1.65}(\text{H}_2\text{O})_{1.12}(\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.16})[\text{Ti}_{6.56}\text{Nb}_{1.44}((\text{OH}_{0.51}\text{O}_{0.49})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
labu n	$\text{Na}_{3.04}\text{K}_{4.32}(\text{H}_2\text{O})_{1.76}\text{Ba}_{0.48}\text{Fe}_{0.88}[\text{Ti}_{5.76}\text{Nb}_{2.24}((\text{OH}_{0.46}\text{O}_{0.54})_8)(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$

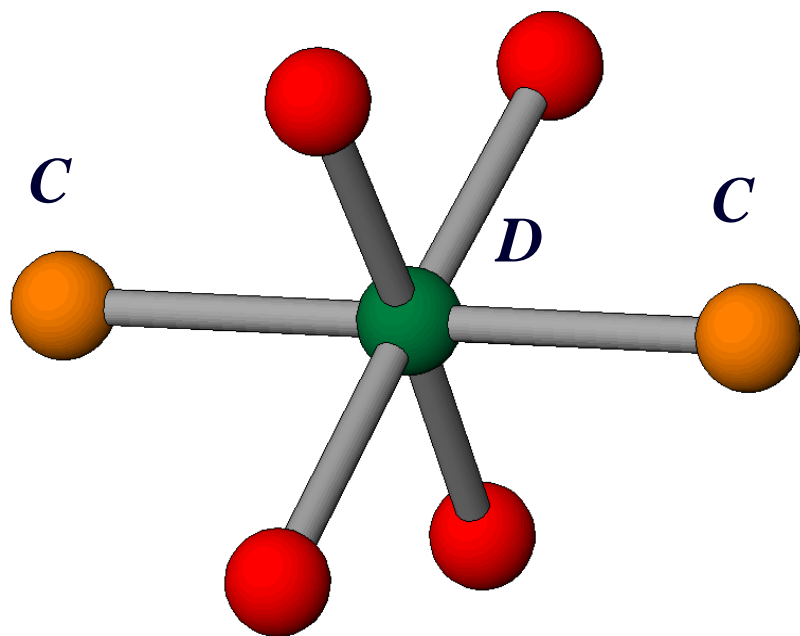
Образец	Параметры элементарной ячейки, пр. гр. $C2/m^*$					$R_1$ (рефл. $F_o$ 4sig > ( $F_o$ ))
	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	угол, $\beta$ °	$V$ , Å <sup>3</sup>	
lab 2*	14.266(2)	13.768(2)	15.559(4)	116.96(1)	2723.81	0.052 (2579)
labu 3	14.317(5)	13.844(5)	7.801(3)	117.112(5)	1376.32	0.059 (2335)
lab 4*	14.225(2)	13.765(1)	15.555(2)	116.735(8)	2720.31	0.031 (3514)
labu 5*	14.268(2)	13.727(2)	15.558(3)	116.913(2)	2717.07	0.048 (1997)
lab 6*	14.278(1)	13.778(1)	15.592(2)	116.76 (1)	2739.96	0.049 (3349)
labu 9	14.329(2)	13.830(2)	7.788(1)	116.914(2)	1376.17	0.049 (1406)
labu 22	14.317(2)	13.824(2)	7.798(1)	116.969(2)	1375.58	0.055 (1415)
labu 23	14.401(2)	13.880(2)	7.815(1)	117.079(2)	1390.84	0.045 (1190)
labu 25	14.281(2)	13.748(2)	15.572(2)	117.010(2)	2723.81	0.047 (1345)
labu 26*	14.262(2)	13.761(2)	15.579(3)	116.791(2)	2729.11	0.037 (1771)
labu 27	14.511(5)	14.027(4)	7.852(2)	117.454(4)	1418.23	0.044 (1620)
labu 29	14.235(2)	13.760(2)	7.767(1)	116.806(2)	1357.87	0.029 (1106)
labu 32	14.147(2)	13.663(2)	7.745(1)	117.171(2)	1331.87	0.037 (2040)
labu 35	14.308(2)	13.837(2)	7.803(1)	116.800(2)	1378.95	0.032 (1106)
labu 41	14.536(3)	14.168(3)	7.884(2)	117.440(8)	1440.79	0.036 (2081)
labu 42	14.471(2)	14.198(2)	7.909(2)	117.221(9)	1445.01	0.051 (2548)

labu 44	14.561(2)	14.102(2)	7.899(2)	117.443(9)	1439.37	0.063 (1888)
labu 45	14.346(2)	13.802(1)	15.595(4)	117.304(3)	2743.91	0.057 (1289)
labu 46	14.357(2)	13.873(2)	7.797(1)	117.033(2)	1383.28	0.056 (1220)
labu 49	14.137(2)	13.847(2)	7.8178(9)	117.120(2)	1385.14	0.037 (1134)
lab1955	14.326(2)	13.802(2)	7.783(1)	116.949(3)	1371.82	0.041 (1890)
labu n	14.529(2)	14.203(2)	7.899(1)	117.37(1)	1447.57	0.053 (3121)

\* образцы lab2, lab4, labu5, lab6, labu 26 описаны в рамках пр. гр.  $I_2/m$



# Сверхструктуры минералов группы лабунцовита, упорядочение *C-D* позиции



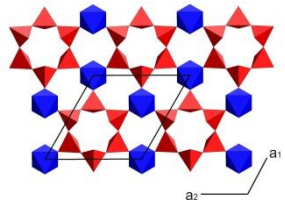
$D = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Zn}$

$C = \text{Ba}, \text{K}, \text{H}_2\text{O}$

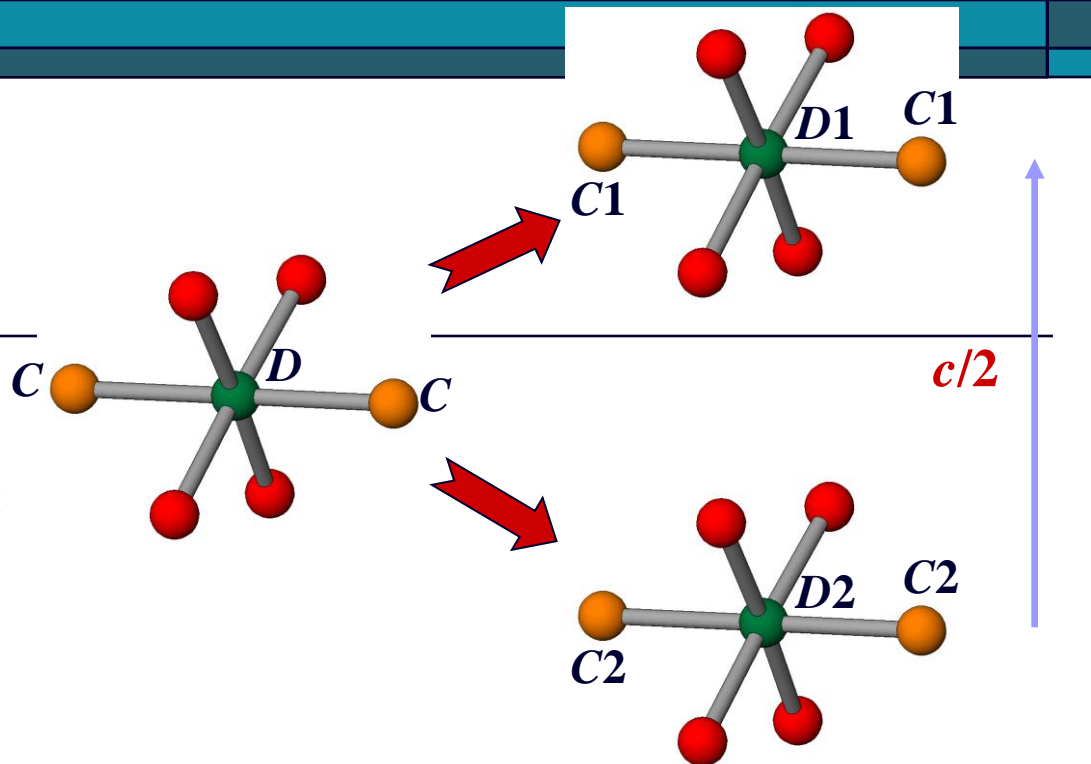


$D$  - вакантные и  $D$  -заселенные

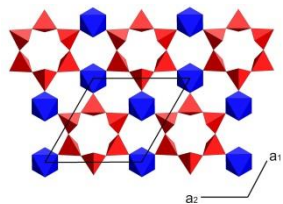




В 1958 году Мильтоном был впервые описан минерал группы лабунцовита с удвоенной ячейкой и с пространственной группой  $I2/m$ . Однако, минерал с такими характеристиками до сих не был структурно изучен



	Пр. гр.	параметр $c$	$C1$	$C2$	$D1$	$D2$
lab2	$I2/m$	15.559(4)	$K_{0.38}(H_2O)_{0.32}$ $Ba_{0.30}$	$(H_2O)_{0.56} K_{0.32}$ $Ba_{0.12}$	$Fe_{0.32}$	$Fe_{0.56}$
lab4	$I2/m$	15.555(2)	$Ba_{0.93}(H_2O)_{0.04}$	$(H_2O)_{0.83} Ba_{0.15}$	$Mn_{0.04}$	$Mn_{0.83}$
labu5	$I2/m$	15.558(3)	$Ba_{0.52}(H_2O)_{0.24}$	$(H_2O)_{0.34} Ba_{0.22}$	$Mn_{0.24}$	$Mn_{0.34}$
lab6	$I2/m$	15.592(2)	$Ba_{0.68}(H_2O)_{0.24} K_{0.08}$	$(H_2O)_{0.60} Ba_{0.21} K_{0.19}$	$Mn_{0.16} Mg_{0.08}$	$Mn_{0.48} Mg_{0.12}$
labu26	$I2/m$	15.579(3)	$Ba_{0.57}(H_2O)_{0.24}$	$(H_2O)_{0.48} Ba_{0.28}$	$Mn_{0.24}$	$Mn_{0.48}$

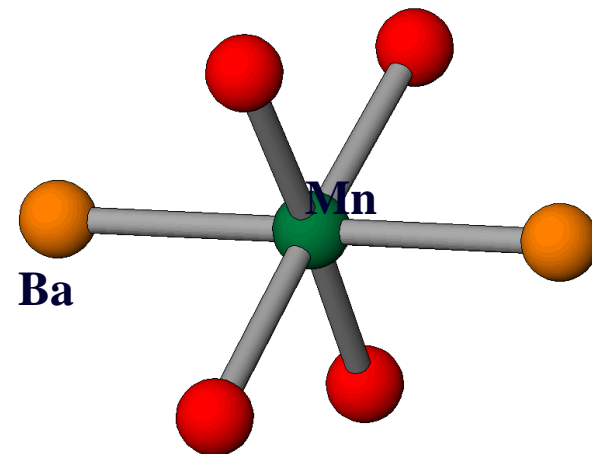
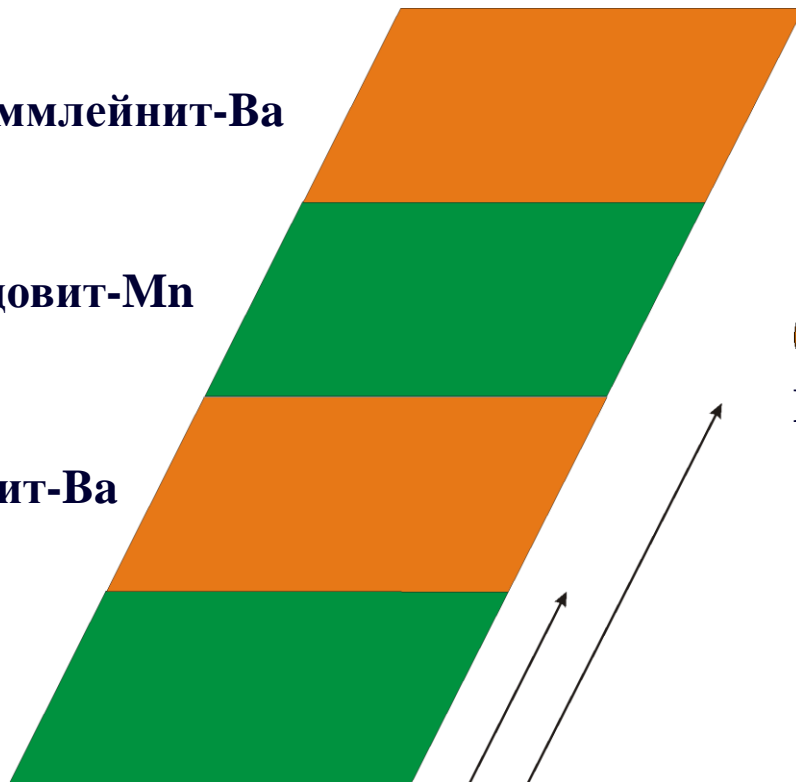


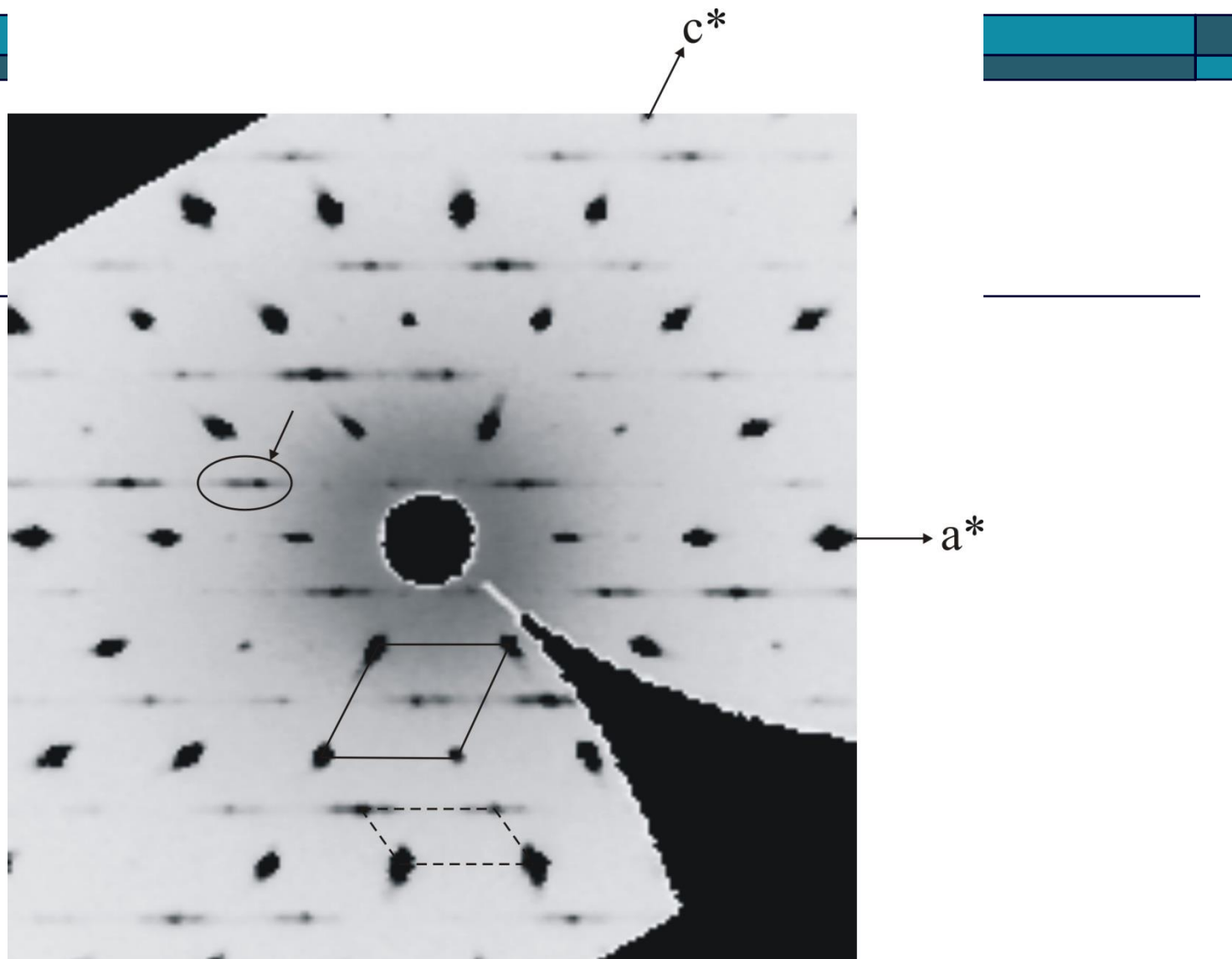
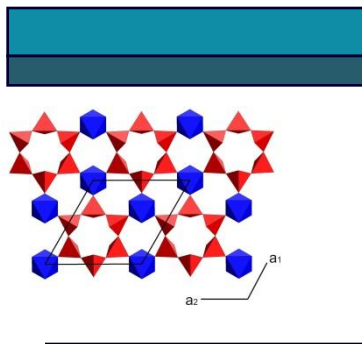
**леммлейнит-Ba**

**лабунцовит-Mn**

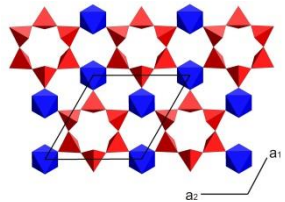
**леммлейнит-Ba**

**лабунцовит-Mn**



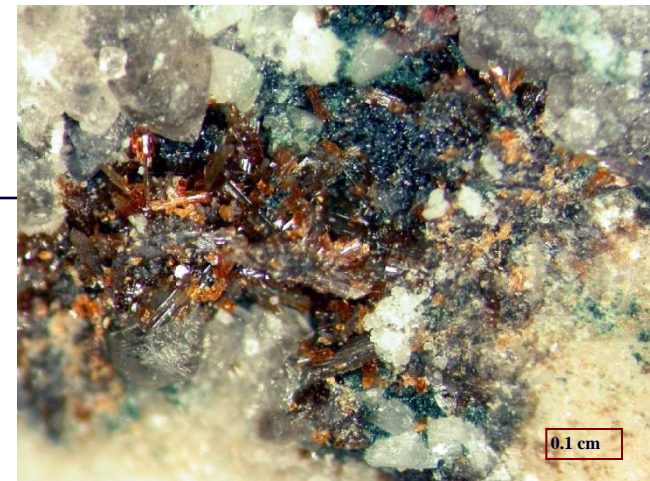


Реконструированное сечение  $h0l$  обратного дифракционного пространства для высокоупорядоченного минерала из группы лабунцовита. Стрелки указывают на рефлексы, удваивающие параметр  $c$  малой лабунцовитовой ячейки (выделена сплошной линией) и соответствующие удвоенной объемоцентрированной ячейке (показана пунктиром)



## Симметрия моноклинных минералов группы лабунцовита

По результатам анализа кристаллической структуры цепинита-К был сделан вывод, что более адекватной для данной структуры является пространственная группа  $C2/m$ .

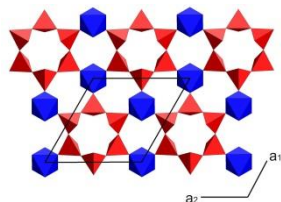


Цепинит-К

	$R1$	рефл.	
$Cm$	0.033	$1112 \mid Fhkl \mid \geq 3 \mid \sigma Fhkl \mid$	Розенберг и др., 2002
$C2/m$	0.041	$1890 \mid Fhkl \mid \geq 4 \mid \sigma Fhkl \mid$	Наши данные

Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н. В., Пеков И.В.

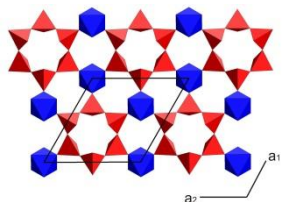
Кристаллическая структура цепинита-К // Докл. РАН. **2002**. 386. 3. 345-349.



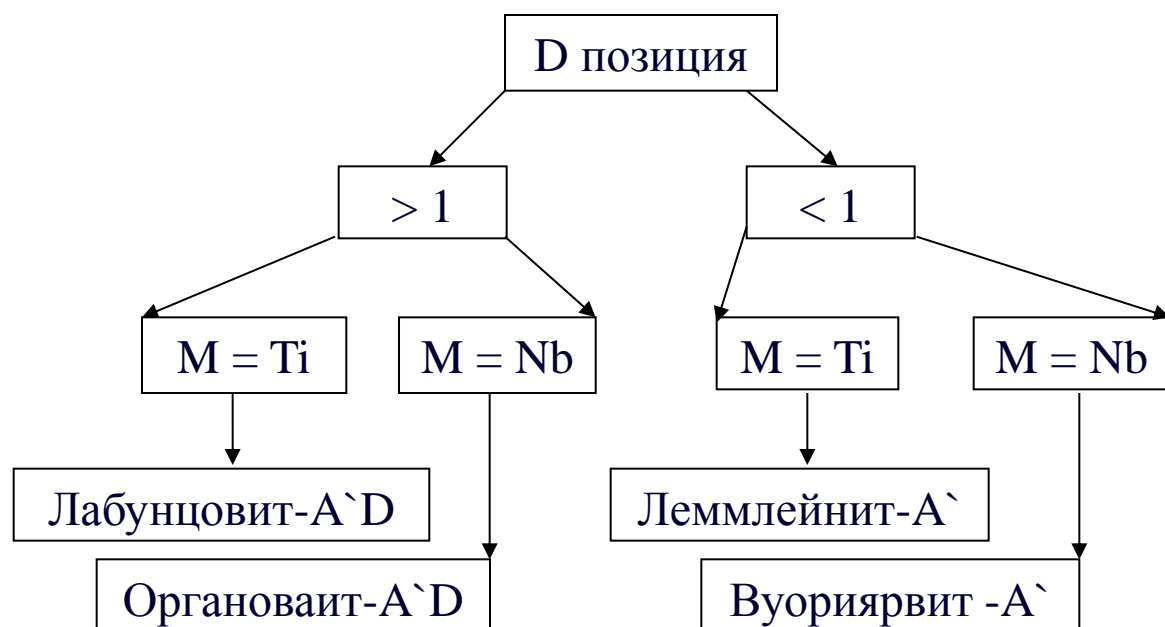
## Двойники минералов группы лабунцовита

Образец	Тип двойника	Способ решения структуры двойника	<i>R1</i> (рефл.. Fo 4sig > (Fo))
labu 3	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.052 (2579)
labu 27	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.044 (1620)
labu 32	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.037 (2040)
labu 41	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.036 (2081)
labu 42	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.051 (2548)
labu 44	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.063 (1888)
labu n	ретикулярные мероздрические	HKLF 5	0.053 (3121)
labu 25	ретикулярные мероздрические	TWIN, BASF	0.047 (1345)
labu 45	ретикулярные мероздрические	TWIN, BASF	0.057 (1289)



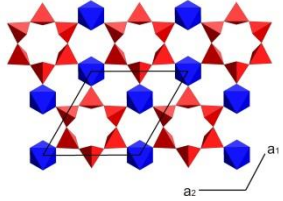


## Подгруппы моноклинных представителей группы лабунцовитов

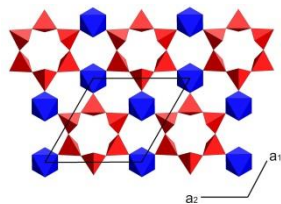


образец	подгруппа лабунцовита
lab 2	леммлейнит-К
labu 3	леммлейнит-К
lab 4*	леммлейнит-Na
labu 5*	леммлейнит-К
lab 6	леммлейнит-К
labu 9	леммлейнит-К
labu 22*	лабунцовит-KMn
labu 23	лабунцовит-KMn
labu 25	лабунцовит-KMg
labu 26*	леммлейнит-К
labu 27	лабунцовит-KMn
labu 29	леммлейнит-К
labu 32	лабунцовит-KMg
labu 35	лабунцовит-NaFe
labu 41	леммлейнит-К
labu 42	лабунцовит-KMn
labu 44*	леммлейнит-Na
labu 45*	лабунцовит-KMg
labu 46*	лабунцовит-KMn
labu 49	лабунцовит-NaMn
lab1955	леммлейнит-К
labu n*	леммлейнит-К

\*- нет данных по химическому составу, подгруппа определена по структуре



Рентгеноструктурные исследования 22 образцов минералов группы лабунцовита позволили: (а) впервые структурно охарактеризовать представителей группы с высокой степенью упорядочения катионов (сверхструктуры с пространственной группой  $I2/m$  и удвоенным параметром  $c$ ); (б) установить, что структура цепинита-К наиболее адекватно описывается пространственной группой  $C2/m$ .



**Леммлейнит-Ва**

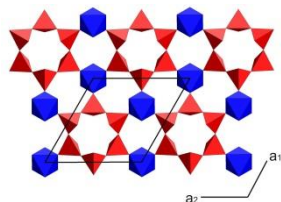


**Лабунцовит-Mg**



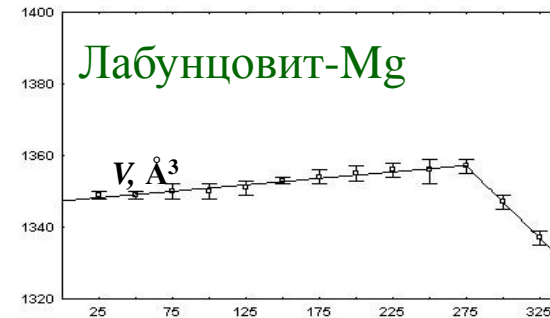
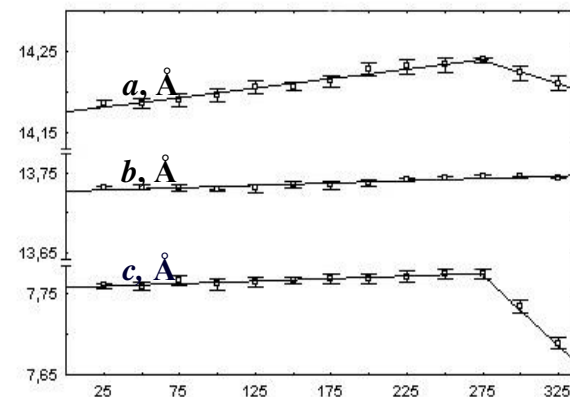
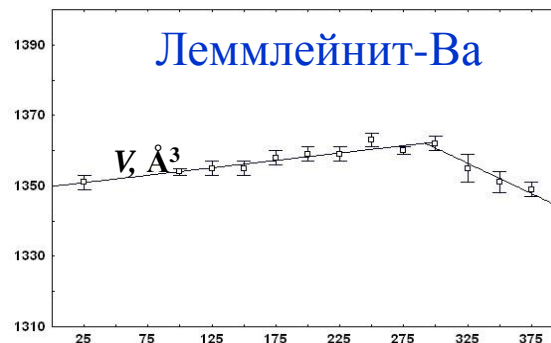
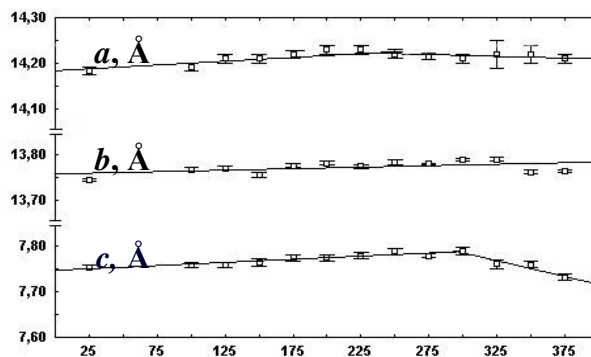
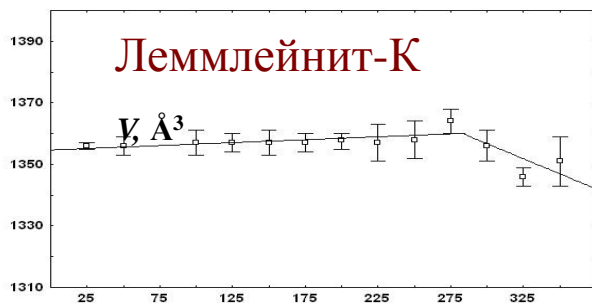
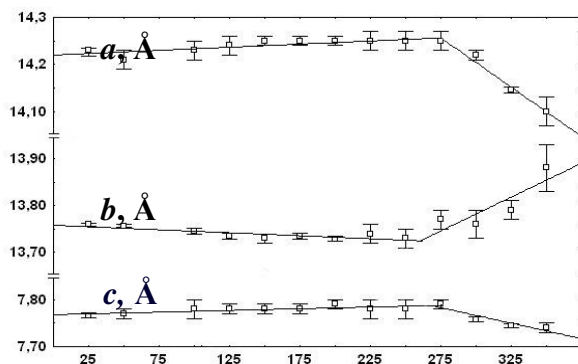
**Леммлейнит-К**

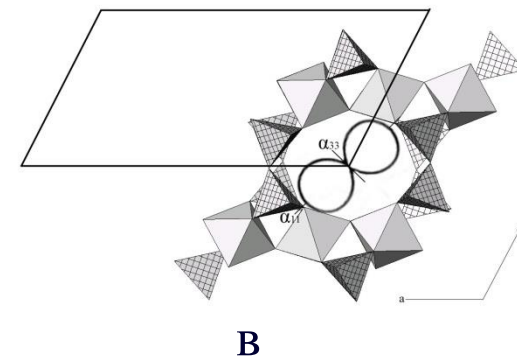
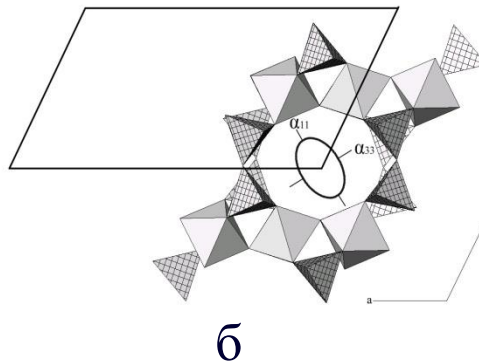
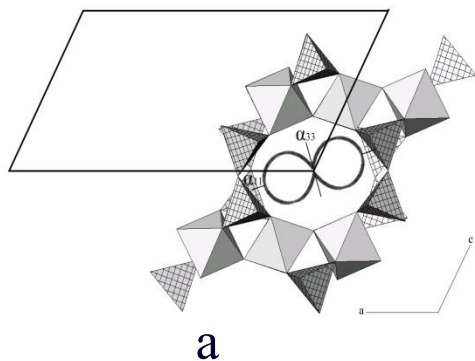
Минерал	Параметры элементарной ячейки, комнатная температура				
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta^\circ$	$V, \text{\AA}^3$
Леммлейнит-К	14.231(6)	13.760(2)	7.766(5)	117.03(3)	1356(1)
Леммлейнит-Ва	14.183(9)	13.744(9)	7.754(5)	116.66(5)	1351(2)
Лабунцовит-Mg	14.186(4)	13.731(2)	7.760(3)	116.84(2)	1349(1)



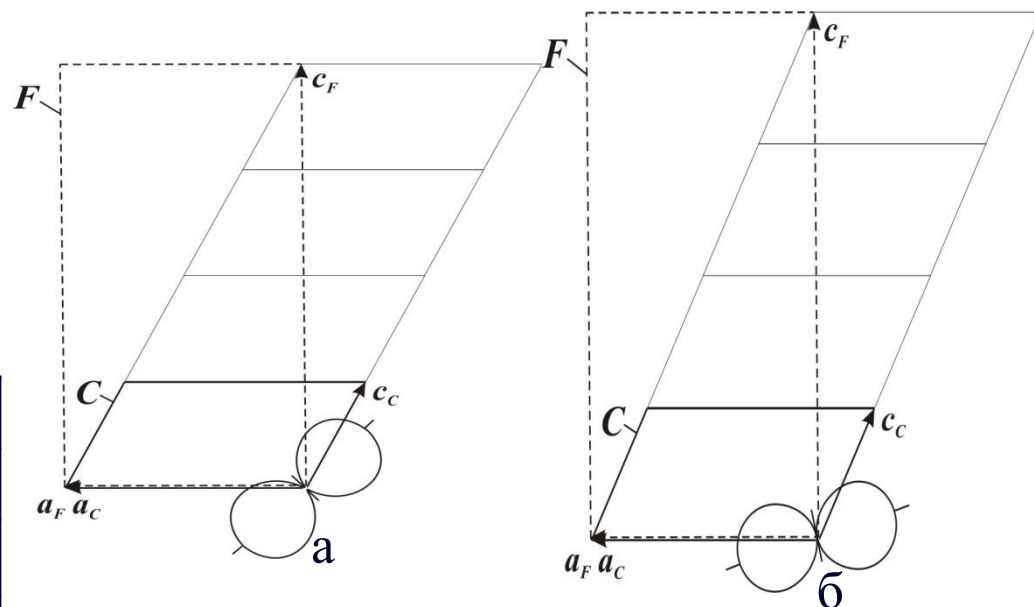
Коэффициенты теплового расширения ( $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) структуры  
леммлейнита-Ва, леммлейнита-К и лабунцовита-Мг в интервале  
температур 25-275 $^{\circ}\text{C}$

	$\alpha$	$\alpha b$	$\alpha c$	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\mu^{\circ}$
Леммлейнит-Ва	12	5	18	20	5	1	69
Леммлейнит-К	9	-9	9	11	-9	9	-32
Лабунцовит-Мг	17	4	8	18	4	1	41





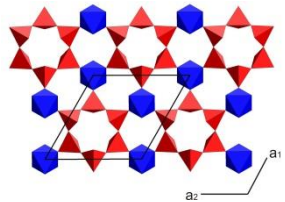
Фигуры КТР в структурах:  
 (а) леммлейнита-Ва  
 (б) леммлейнита-К  
 (в) лабунцовита-Мг



Ориентация фигуры КТР леммлейнита-Ва (а) и лабунцовита-Мг (б) относительно кристаллографических осей С-ячейки и псевдоромбической F-сверхъячейки (показана пунктирной линией)

	Параметры F-ячейки			
	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\beta^\circ$
<b>Леммлейнит-Ва</b>				
25 °C	14.183	13.744	27.719	89.45
250 °C	14.226	13.774	27.762	89.68
<b>Лабунцовит-Мг</b>				
25 °C	14.186	13.731	27.697	89.64
250 °C	14.233	13.743	27.735	89.67





Терморентгенографические исследования леммлейнита-Ва и лабунцовита-Mg свидетельствуют о наличии в их структурах сдвиговых деформаций при нагревании