

потребности человечества. Эта взаимосвязанная функция определяет поступательное движение развития современного общества.

Размерный фактор как временной (когда речь идет о скорости процессов), так и определяющий параметры объектов технологических схем меняет наше представление о полезных ископаемых, становится определяющим при освоении недр. Нанотехнологии необходимы практически для всех видов полезных ископаемых: благородных (золото, платина), цветных (медь, никель, кобальт и др.), легирующих (титан), редких (тантал, ниобий) металлов, нерудного минерального сырья (глинистые, цеолитовые, шунгитовые породы и др.) и предполагают изучение и внедрение механизмов извлечения ценных компонентов на молекулярном, атомарном и электронном уровнях, когда существует возможность управлять процессами на стадии формирования полезных ископаемых (Котова, 2004). При этом возрастают требования к уровню минералогической информации и определению методов рудоподготовки и обогащения.

Выявление технологических свойств нового поколения минерального сырья, создание эффективных методов переработки позволит оценить не только перспективу его промышленного использования, предусматривающего извлечение всех полезных минеральных фаз и компонентов и утилизацию отходов, а также возможность замены остродефицитного сырья более доступными и дешевыми аналогами, но и создать безотходные технологии его комплексной переработки.

Список литературы

Азарнова Л.А., Темнов А.В., Ожогина Е.Г. и др. Прогнозная оценка раскрытия магнетита на ранних этапах изучения вещественного состава скарново-магнетитовых руд // Разведка и охрана недр, 2008. № 3. С. 54-58.

Федоровский Н.М. Наши достижения в области прикладной минералогии. М.-Л.: Главная редакция геологоразведочной и геодезической литературы, 1935. 56 с.

Ожогина Е.Г. Технологическая минералогия карбонатных марганцевых руд (на примере Усинского месторождения) // Обогащение руд, 2004. № 1. С. 38-42.

Котова О.Б. Поверхностные процессы в тонкодисперсных минеральных системах. Екатеринбург, УрО РАН, 2004. 194 с.

RMS DPI 2008-3-16-0

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ТИПОМОРФИЗМ МИКРОПОРИСТЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

Кривовичев С.В. (skrivovi@mail.ru)¹, **Золотарев А.А. мл.**¹ (aazolotarev@mail.ru), **Спиридонова Д.В.**¹ (dasha@crystalspb.com), **Яковенчук В.Н.**²

¹*Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет*

²*Кольское отделение. Геологический институт КНЦ РАН*

CRYSTAL CHEMISTRY AND TYPOMORPHISM OF MICROPOROUS TITANOSILICATES

Krivovichev S.V.¹, Zolotarev A.A.Jr.¹, Spiridonova D.V.¹, Yakovenchuk V.N.²

¹*St.Petersburg branch. St.Petersburg State University*

²*Kola branch. Geological Institute KSC RAS*

Микропористые титаносиликаты представляют собой особый класс материалов со смешанными окта-тетраэдрическими каркасами, т.е. с каркасными постройками на основе октаэдрических комплексов TiO₆ и тетраэдров SiO₄. Высокая пористость каркасов обуславливает нахождение в полостях катионов щелочных металлов (Na⁺, K⁺) и молекул воды. Наибольший интерес у материаловедов вызывают титаносиликаты ETS-4 (Kuznicki, 1999) и так называемые кристаллические силикотитанаты CST (crystalline silicotitanates) (Miller, Brown, 1997). Важно отметить, что эти материалы

являются прототипами природных минералов – зорита-чивруайита, ситинакита и иванюкита. Не меньший интерес вызывают также представители группы лабунцовита (Чуканов и др., 2003). Эти минералы были впервые открыты в щелочных массивах Кольского полуострова российскими учеными, а их структуры изучены представителями московской и петербургской кристаллохимических школ (Сандомирский, Белов, 1979; Соколова и др., 1992; Men'shikov et al., 2006; Yakovenchuk et al., 2008). Благодаря особенностям распределения внекаркасных катионов и возможности различной протонной насыщенности каркаса, многие кристаллохимические особенности этих минералов являются типоморфными и могут быть использованы при реконструкции физико-химических параметров минералообразующей среды. При этом важно опираться на особенности полной дифракционной картины, включающей не только брэгговское, но и диффузное рассеяние. Известно, что последнее вызвано дефектностью кристалла, которая, в свою очередь, определяется термодинамическими и кинетическими особенностями роста. Для исследования диффузного рассеяния оптимальным является использование плоских детекторов рентгеновского излучения, регистрирующих тотальную дифракцию и позволяющих реконструировать необходимые сечения обратного пространства. В настоящей работе нами обсуждаются некоторые кристаллохимические особенности титаносиликатов группы лабунцовита, изученные при помощи дифрактометра, оснащенного рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Imaging Plate).

История открытия и исследования минералогии группы лабунцовита подробно изложена в монографии Н.В. Чуканова и др. (2003), отдельные аспекты кристаллохимических исследований – в работе Н.И. Органовой и др. (Organova et al., 2008). Одной из ключевых особенностей структуры минералов группы лабунцовита является конкурирующий изоморфизм в позициях *C* и *D*, разделенных расстоянием в 2,1-2,2 Å. Позиция *C* может быть занята молекулами воды или крупным катионом (K^+ , Ba^{2+} , и т.п.), тогда как позиция *D* имеет октаэдрическую координацию и заселяется такими катионами как Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и др. Все исследованные ранее представители минералов группы лабунцовита отличаются разупорядоченным расположением катионов в позициях *C* и *D*. В 2006 году нами (Золотарев и др. 2006) была изучена структура минерала, которая представляла собой первый пример катионного *C-D* упорядочения. Последнее сопровождается расщеплением позиций *C* и *D* на различающиеся по заселенности позиции *C1* и *C2*, и *D1* и *D2* (пары *C1-D1* и *C2-D2* являются взаимоисключающими; только одна из двух позиций может быть занята катионами). Упорядочение вызывает образование сверхструктуры, которая четко регистрируется по наличию слабых, но отчетливых, брэгговских максимумов (рис. 1а). Такой характер сверхструктуры был предсказан в работах Н.И. Головастикова и Н.И. Органовой, которые указывали на наличие диффузных «хвостов» на рентгеновских снимках. Возможные схемы упорядочения были также изучены в работе (Armbruster et al., 2004) на основе данных по диффузному рассеянию двух кристаллов минералов группы лабунцовита.

Дальнейшие исследования позволили выявить еще несколько находок минералов группы лабунцовита со сверхструктурой. Заметим, что еще в 1958 году Мильтоном был обнаружен лабунцовит с удвоенной (сверхструктурной) ячейкой, хотя структурные расшифровки тогда не проводились.

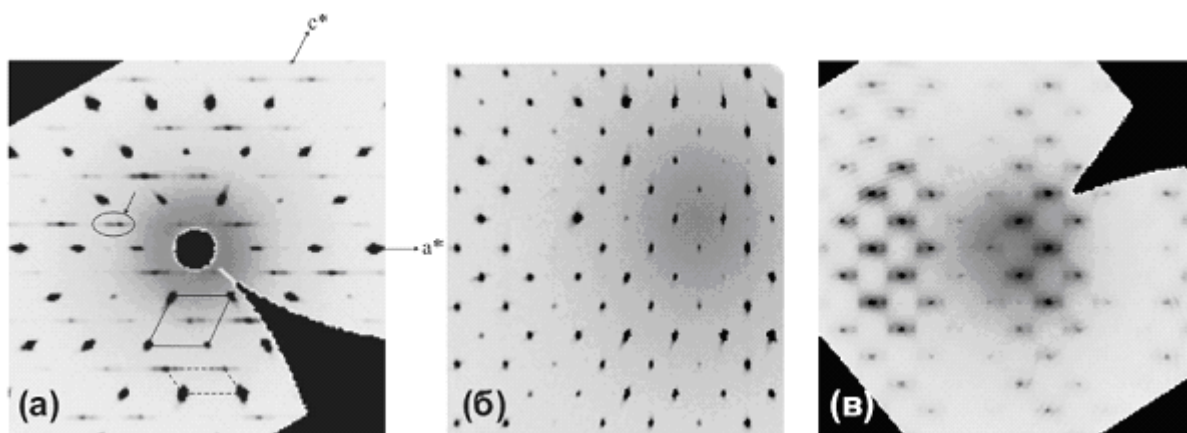


Рис. 1. Реконструированные сечения обратного пространства высокоупорядоченных представителей группы лабунцовита: (а) сечение (010) – стрелкой показаны рефлексы сверхструктуры; (б) и (в) сечения (001), полученные от разных кристаллов, с ярко выраженным отсутствием (б) и присутствием (в) диффузного рассеяния.

Мильтоновский лабунцовит был обнаружен в низкотемпературных содоносных отложениях формации Грин Ривер (Трона Майн, Вайоминг, США). Очевидно, что формирование упорядоченных и неупорядоченных лабунцовитов связано с температурным режимом минералообразования и, следовательно, присутствие сверхструктуры является типоморфным признаком.

Модель катионного упорядочения в лабунцовитах может быть построена на основе анализа как упорядоченных образцов (Золотарев и др., 2006), так и диффузных особенностей дифракционной картины. На рис. 1б и в показаны два одинаковых сечения 001 кристаллов лабунцовита с разной степенью катионного упорядочения. В обоих случаях образование сверхструктуры картируется присутствием брэгговских рефлексов (в неупорядоченном лабунцовите это сечение было бы попросту пустым). Однако, в первом случае (рис. 1б) диффузное рассеяние практически отсутствует, тогда как во втором (рис. 1в) четко видно раздвоение максимумов и наличие диагональных полос, связывающих соседние брэгговские максимумы. Таким образом, диффузная картина имеет четко выраженный двумерный характер, что указывает на одномерный характер разупорядочения в прямом пространстве. Для интерпретации этих особенностей можно предложить следующую модель (рис. 2). Структура лабунцовита разделяется на блоки размерами $\sim 7 \times 7 \times 6 \text{ \AA}^3$ (при составлении модели неортогональность блоков можно пренебречь). Ячейка неупорядоченного лабунцовита содержит четыре таких блока, причем *C-D* катионы находятся только в двух из них, расположенных по диагонали *ab* ячейки (эти блоки обозначим как *C-D* блоки). Два остальных блока останутся пустыми по отношению к *C-D* катионам. Распространяя ячейку трансляциями **a** и **b**, получим один слой структуры, который будет напоминать шахматную доску.

Рост структуры в направлении оси *c* будет определяться наложением таких слоев, причем *C-D* блоки будут располагаться над *C-D* блоками, а пустые блоки – над пустыми. Полная структура таким образом будет представлять собой шахматное чередование колонок *C-D* блоков и колонок пустых блоков. Упорядочение, таким образом, будет определяться корреляционными взаимодействиями соседних *C-D* блоков. С точки зрения предложенной модели, описанный нами упорядоченный лабунцовит (Золотарев и др., 2006) имеет максимальную степень упорядоченности *C-D* блоков – вдоль колонки последовательность блоков будет $\dots CDCD \dots$, в плоскости (001), перпендикулярной колонке каждый блок *C* будет по диагонали граничить с четырьмя блоками *D*, и наоборот (рис. 2г). Кристаллы с такой структурой будут обладать удвоенной *I*-центрированной ячейкой. При отсутствии корреляций в плоскости (001) будет иметь место полностью неупорядоченный лабунцовит. Возможен и третий вариант упорядочения – колонки $\dots CDCD \dots$ ориентированы таким

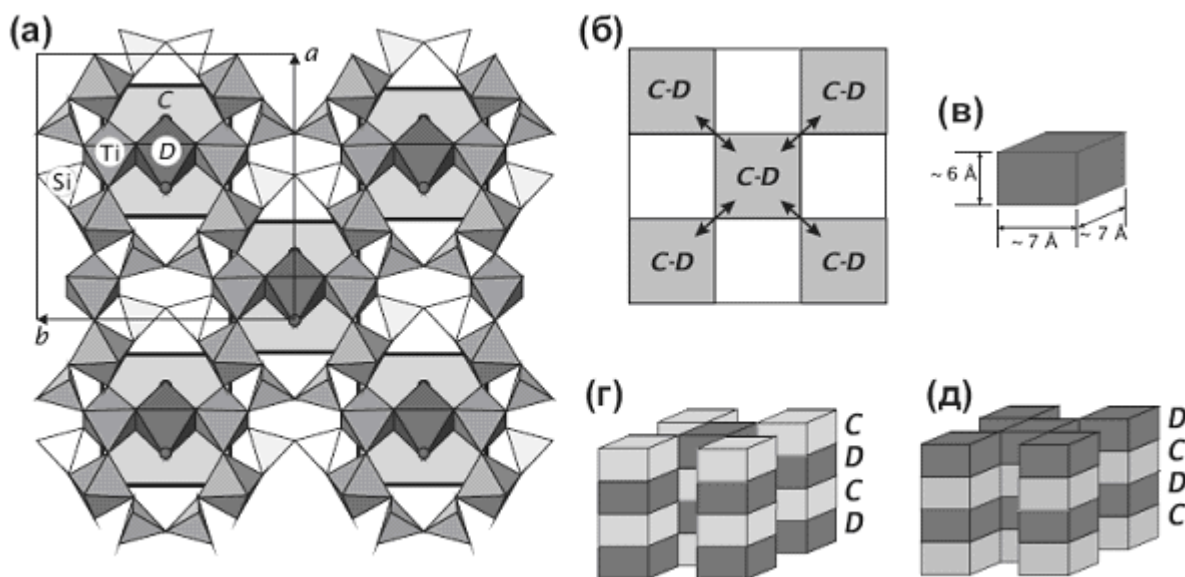


Рис. 2. Кристаллическая структура лабунцовита в проекции на (001) и ее разделение на *C-D* блоки и пустые блоки (а), слой структуры, состоящий из шахматного чередования *C-D* блоков (стрелками указаны направления межблоковой корреляции) (б), размеры отдельного блока (в), два варианта упорядоченных структур – с максимально равномерным распределением блоков (г) и с частично упорядоченным распределением блоков (д).

образом, что в плоскости (001) каждый блок *C* будет по диагонали граничить с четырьмя блоками *C*, т.е. в направлении [001] будут чередоваться слои из блоков *C* и *D* (рис. 2д). Кристаллы с такой структурой будут обладать удвоенной *C*-центрированной ячейкой. По всей видимости, именно этот вариант частично реализуется в структуре минералов подгруппы органоваита, а также соответствует появлению слабых сверхструктурных рефлексов в минерале, изученном в работе (Armbruster et al., 2004).

Предложенная «плиточная» модель позволяет объяснить не только три типа упорядочения, но и особенности диффузного рассеяния. 1. Обе упорядоченных модели подразумевают полное *C-D* упорядочение внутри колонок, параллельных [001]. действительно, диффузное рассеяние распределено исключительно в плоскости (001). 2. При сильных диагональных корреляциях диффузное рассеяние слабо или отсутствует, при слабых – выражается в виде наличия диффузных полос, образующих своего рода решетку (рис. 1в). Расположение этих полос в обратном пространстве соответствует диагональному соседству *C-D* блоков в плоскости (001) в прямом пространстве. При сильной корреляции каждый *C* блок стремится быть окруженным *D* блоками и наоборот, при слабой – корреляция блоков нарушается. Степень нарушения выражается в интенсивности диффузного рассеяния.

Как было неоднократно указано, титаносиликатные каркасы в минералах характеризуются значительной гибкостью. При росте кристалла вхождение *C* катиона в полость структуры должно сопровождаться достаточно чувствительным искажением каркаса, в связи с чем в соседний *C-D* блок предпочтительным будет вхождение *D* катиона. Наиболее энергетически выгодной равновесной структурой будет полностью упорядоченная сверхструктура с *I*-ячейкой, отвечающая полностью равномерному распределению внекаркасных катионов. Очевидно, что для ее образования должны иметь место мягкие условия, близкие к равновесным – такие, при которых тепловые колебания каркаса не подавляют локальных искажений, связанных с *C-D* изоморфизмом. Это возможно только в условиях пониженных температур роста.

Работа выполнена при поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы» (грант 2.1.1.3077).

Список литературы

- Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Органова Н.И., Армбрустер Т. Высокая степень катионного упорядочения в структуре нового представителя группы лабунцовита // Доклады РАН. 2006. Т. 410. С. 86-90.
- Сандомирский П.А., Белов Н.В. ОД-структура зорита // Кристаллография. 1979. Т. 24. С. 1198-1210.
- Соколова Е.В., Расцветаева Р.К., Андрианов В.И., Егоров-Тисменко Ю.К., Меньшиков Ю.П. Кристаллическая структура нового титаносиликата натрия // ДАН СССР. 1989. Т. 307. С. 114-117.
- 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.
- Armbruster T., Krivovichev S.V., Weber T., Gnos E., Organova N.N., Yakovenchuk V.N. Origin of diffuse superstructure reflections in labuntsovite-group minerals // Amer. Mineral. 2004. Vol. 89. P. 1655-1666.
- Kuznicki S. Separation of nitrogen from mixtures thereof with methane utilizing barium exchanged ETS-4 // U.S. Patent No.:5,989,316. 1999.
- 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, $\text{Ca}_4\text{Ti}_5[(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2\text{O}_4(\text{OH})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from hydrothermalites of Khibiny and Lovozero alkaline massifs, and its relations with zorite // Amer. Mineral. 2006. Vol. 91. P. 922-928.
- Miller J.E., Brown N.E. Development and properties of crystalline silicotitanate (CST) ion exchangers for radioactive waste applications // Sandia Natl. Labs. Report SAND97-0771. 1997.
- Organova N.I., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Shlyukova Z.V. On the inhomogeneities in the structures of labuntsovite-group minerals // Minerals as Advanced Materials I. Springer, Heidelberg, 2008. P. 72-77.
- Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Krivovichev S.V. First natural pharmacosiderite-related titanosilicates and their ion-exchange properties // Minerals as Advanced Materials I. P. 27-30. Springer, Heidelberg, 2008.