

АННОТАЦИЯ

цикла научных трудов «Кристаллохимия природных титаносиликатов», выдвигаемых на соискание премии СПбГУ «За научные труды» в категории «За вклад в науку молодых исследователей»

к.г.-м.н., доцента каф. кристаллографии Института наук о Земле
Золотарева Андрея Анатольевича

Цикл работ «Кристаллохимия природных титаносиликатов» представляет из себя детальное кристаллохимическое описание редких, новых и малоизученных природных титано-ниобо-цирконосиликатов.

Титаносиликаты (титано-ниобо-цирконосиликаты) – это обычно редкие акцессорные минералы щелочных пород (нефелиновых сиенитов) и связанных с ними пегматитов и метасоматитов, которые встречаются главным образом в крупных щелочных массивах, в том числе Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро и др). Многие факторы способствуют структурному и химическому разнообразию природных титано-ниобо-цирконосиликатов, включая естественный катионный обмен, декатионизацию и протонирование. Гетерополиэдрические структурные постройки этих минералов характеризуются наличием каналов и пор, которые часто заполнены щелочными и/или щелочноземельными катионами и молекулами воды, что позволяет относить минералы данного класса к микропористым соединениям.

Титаносиликаты представляют важную группу минералов, которые нашли много применений в качестве материалов. Так исследование природных титаносиликатов важно с точки зрения дальнейшего получения и разработки нанопористых радиационно-устойчивых ион-обменных материалов для переработки жидких радиоактивных отходов в широком интервале физико-химических условий. Кроме того, ряд синтетических аналогов гетерокаркасных микропористых титаносиликатов сегодня успешно применяются в таких технологичных сферах как катализ, сепарация газов, адсорбция, ионный обмен, в создании нанокомпозитных материалов.

Для создания перспективных материалов, прежде всего, необходимо изучить состав, свойства и структуру природных аналогов, то есть минералов. Структура является основным функциональным параметром ион-обменных минералов (материалов), т.к. определяет размер пор и характеристику системы внутрикаркасных каналов. Подробный кристаллохимический анализ минералов, в том числе детальное изучение структур минералов рентгеноструктурным (прежде всего) методом с использованием современного оборудования является основой представленных работ. Так в представленном цикле работе описаны кристаллохимические особенности 3-х новых минералов (чирвинскиит $(\text{Na}, \text{Ca})_{13}(\text{Fe}, \text{Mn}, \square)_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Zr}, \text{Ti})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH}, \text{O}, \text{F})_{12}$, чильманит-(Ce) $\text{Ce}_2\text{TiO}_2(\text{SiO}_4)(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, батиеваит-(Y) $(\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4)$). Впервые определена и описана кристаллическая структура минерала шкатулкалита $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, предложена его новая скорректированная кристаллохимическая формула. Показана взаимосвязь катионного упорядочения / разупорядочения и нецентросимметричности / центросимметричности структур для нептунита $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ и батисита $\text{Na}_2\text{BaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$. Впервые детально определен характер высокотемпературного поведения астрофиллита

$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, лобановита $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ и бафертисита $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$: образование высокотемпературных модификаций за счет процессов термического окисления железа. Ранее в рамках данного исследования авторами совместно с коллегами из МГУ была создана номенклатура минералов группы ловозерита. Также был предложен новый подход к описанию характера и степени *C-D* катионного упорядочения для минералов группы лабунцовита, которое приводит к образованию сверхструктур.

Исследованные в работе микропористые минералы щелочных массивов являются важными объектами в контексте общего понимания кристаллохимии микро- и мезопористых минеральных фаз со смешанными окто-тетраэдрическими радикалами.

ANNOTATION

to the series of scientific works «The crystal chemistry of natural titanosilicates», nominated for the «Scientific Work Award» of St. Petersburg State University at the category «For the Contribution to Science of Young Researchers»,
authored by Assoc. Prof. of Crystallography Dept. at SPbSU
Andrey Anatolevich Zolotarev

The series of scientific works "The crystal chemistry of natural titanosilicates" is a detailed crystal-chemical description of rare, new and poorly studied natural titanium-niobio-zirconosilicates. Titanosilicates (titanium-niobio-zirconosilicates) are usually rare accessory minerals of alkaline rocks (nepheline syenites) and associated pegmatites and metasomatites, which are found mainly in large alkaline massifs, including the Kola Peninsula (Khibiny, Lovozero, etc.). Many factors contribute to the structural and chemical diversity of natural titanium-niobio-zirconosilicates, including natural cationic exchange, decationization and protonation. The heteropolyhedral structures of these minerals are characterized by the presence of channels and pores, which are occupied by alkaline and/or alkaline-earth cations and water molecules, which makes it possible to classify minerals of this class as microporous compounds.

Titanosilicates represent an important group of minerals that have found many applications as materials. The study of natural titanosilicates is important from the point of view of the further production and development of nanoporous radiation-stable ion-exchange materials for processing liquid radioactive waste in a wide range of physicochemical conditions. Due to their unique microporosity and catalytic activity, a number of synthetic analogues of microporous titanosilicates continue to attract considerable attention in the fields of material science and nanochemistry: including such technological areas as catalysis, gas separation, adsorption, ion exchange.

For synthesis of advanced materials, first of all, it is necessary to study the composition, properties and structure of natural analogues, that is, minerals. The structure is the main functional parameter of ion-exchange minerals (materials), because it determines the pore size and the characteristic of the system of extra-framework channels. A detailed crystal chemical analysis of minerals, including a detailed study of the structure of minerals by the X-ray diffraction (primarily) method using modern equipment is the basis of presented works. The crystal chemical features of 3 new minerals (chirvinskyite

$\text{Na,Ca}_{13}(\text{Fe,Mn,}\square)_2(\text{Ti,Nb})_2(\text{Zr,Ti})_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH,O,F})_{12}$, kihlmanite-(Ce
 $\text{Ce}_2\text{TiO}_2(\text{SiO}_4)(\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O}))$, batievaite- (Y) ($\text{Y}_2\text{Ca}_2\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$)) are described
 in the series of this scientific works. The crystal structure of mineral shkatulkalite
 $\text{Na}_{10}\text{MnTi}_3\text{Nb}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)_6(\text{OH})_2\text{F}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ has been identified and described for the first time:
 corrected crystal chemical formula is proposed for it. The relationship of cation
 ordering/disordering and non-centrosymmetric/centrosymmetric of structures for neptunite
 $\text{KNa}_2\text{Li}(\text{Fe,Mg,Mn})_2\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ and batisite $\text{Na}_2\text{BaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$ is shown. For the first time,
 the high-temperature behavior of astrophyllite $\text{K}_2\text{NaFe}^{2+}_7\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_4\text{F}$, lobanovite
 $\text{K}_2\text{Na}(\text{Fe}^{2+}_4\text{Mg}_2\text{Na})\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_2(\text{OH})_4$ and bafertisite $\text{Ba}_2\text{Fe}^{2+}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}_2$ in
 detail has been determined: the formation of high-temperature modifications due to the processes
 of thermal oxidation of iron. Earlier in this study, together with colleagues from Moscow State
 University, a nomenclature of minerals of the lovozerite group was development. A new
 approach to describe the nature and degree of C–D cation ordering for the of the labuntsovite
 group minerals which result to the formation of superstructures is proposed.

Microporous minerals of alkaline massifs investigated in the series of scientific works are
 important objects in the context of a common understanding of the crystal chemistry of micro-
 and mesoporous mineral phases with mixed octohedra-tetrahedral framework.

