

ТИТАНОСИЛИКАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПРОДУКТЫ САМООРГАНИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ, НАНОТРУБОК И НАНОЧАСТИЦ

С.В.Кривовичев*, В.Н.Яковенчук**

*Санкт-Петербургский государственный университет

**Геологический институт Кольского НЦ РАН

В последние годы все большее внимание привлекают к себе наночастицы и сформированные из них структуры: нанокристаллы, нанокластеры, нанонити, нанотрубки, тонкие пленки, сверхструктуры, построенные из нанобъектов, и др. Очень интересный класс объектов в этой связи представляют собой титано- и ниобосиликаты щелочных металлов, демонстрирующие широкие вариации типов структур, построенных на основе самоорганизации нанокластеров, нанонитей и нанотрубок.

Так, титаносиликатную основу кристаллической структуры юкспорита $(\text{Sr,Ba})_2 \text{K}_2 (\text{Ca,Na})_{14} (\text{vac,Mn,Fe}) \{(\text{Ti,Nb})_4 (\text{O,OH})_4 [\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]_3\} (\text{H}_2\text{O, OH})_n$ можно получить, сворачивая слой из TiO_6 -октаэдров и диортогрупп Si_2O_7 в полярные нанотрубки диаметром 2 нм (рис. 1 и 2), подобно тому, как это происходит при формировании углеродных нанотрубок (Krivovichev et al., 2004a). После чего эти нанотрубки самоорганизуются в кристаллическую структуру, в качестве "цемента" которой выступают ионы щелочных и щелочноземельных металлов.

Структура шафрановскита $\text{K}_2\text{Na}_3(\text{Mn, Fe, Na})_4 [\text{Si}_9 (\text{O, OH})_{27}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ представляет собой трехслойный пакет из кремнекислородных тетраэдров и MnO_6 -октаэдров (рис. 3). Несоразмерность тетраэдрического и октаэдрического слоев приводит к напряжениям, которые могут компенсироваться либо модуляцией, либо разрывом силикатного слоя и образованием nanoостровных комплексов нового типа (Krivovichev et al., 2004b): рис. 4.

Весьма интересны минералы ряда зорит-чивруайит, структура которых основана на пористом разорванном каркасе $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ из кремнекислородных тетраэдров, внутри которого расположены стержни из связанных по вершинам октаэдров TiO_6 (рис. 5). В связи с присутствием этих стержней, структура зорита-чивруайита может рассматриваться как совокупность титан-оксидных нанонитей, погруженных в силикатную матрицу, – а это, как и в случае с юкспоритом, предполагает наличие нелинейно-оптических свойств.

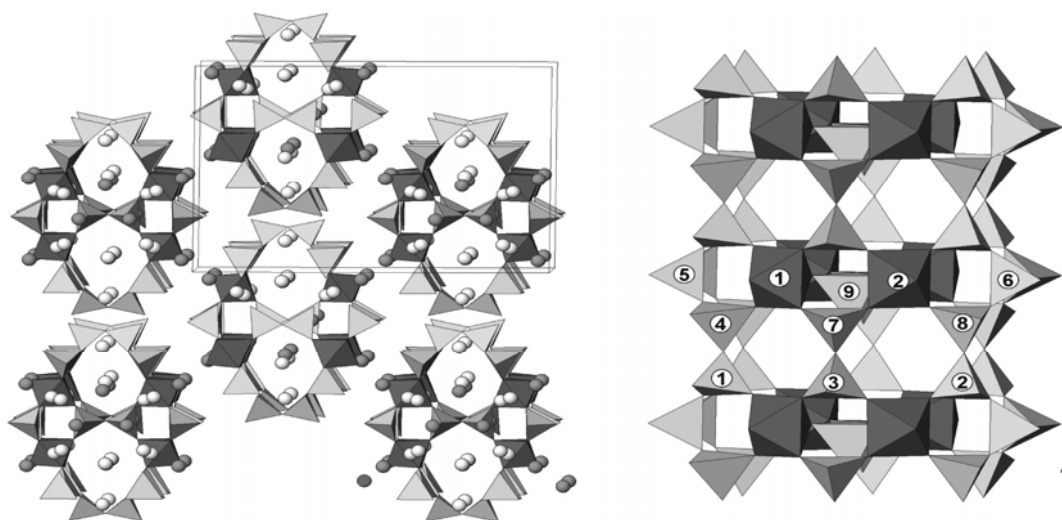


Рис. 1. Кристаллическая структура юкспорита $(\text{Sr,Ba})_2 \text{K}_2 (\text{Ca,Na})_{14} (\text{vac,Mn,Fe}) \{(\text{Ti,Nb})_4 (\text{O,OH})_4 [\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2 [\text{Si}_2\text{O}_7]_3\} (\text{H}_2\text{O, OH})_n$ (Krivovichev et al., 2004a). Цифрами обозначены различные позиции кремнекислородных тетраэдров и TiO_6 -октаэдров.

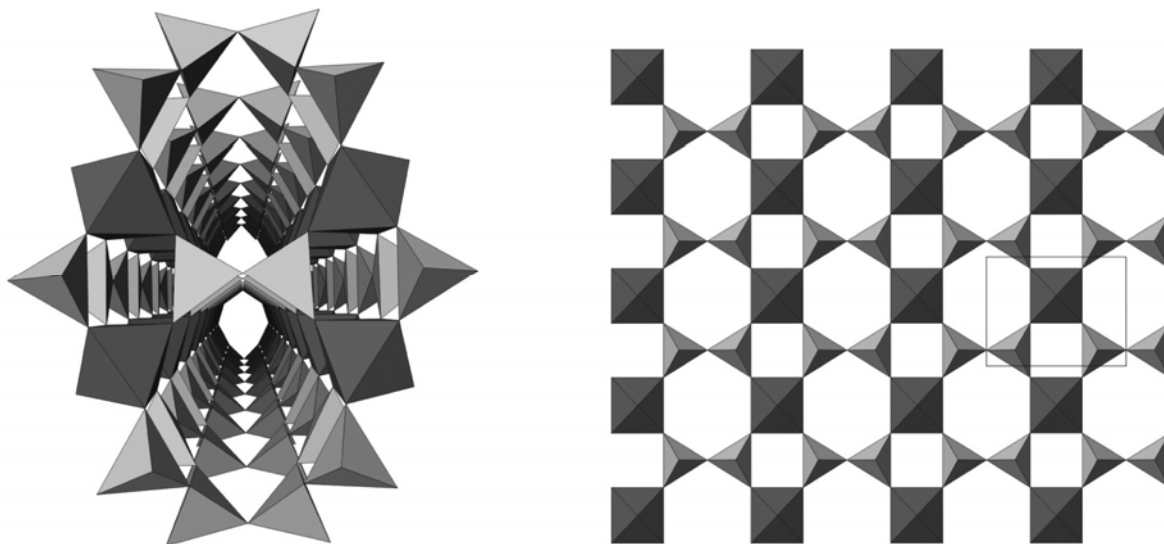


Рис. 2. Формирование полярных юксопоровых нанотрубок путем сворачивания слоя из октаэдров TiO_6 и диортогрупп Si_2O_7 (+ вставка дополнительных тетраэдров).

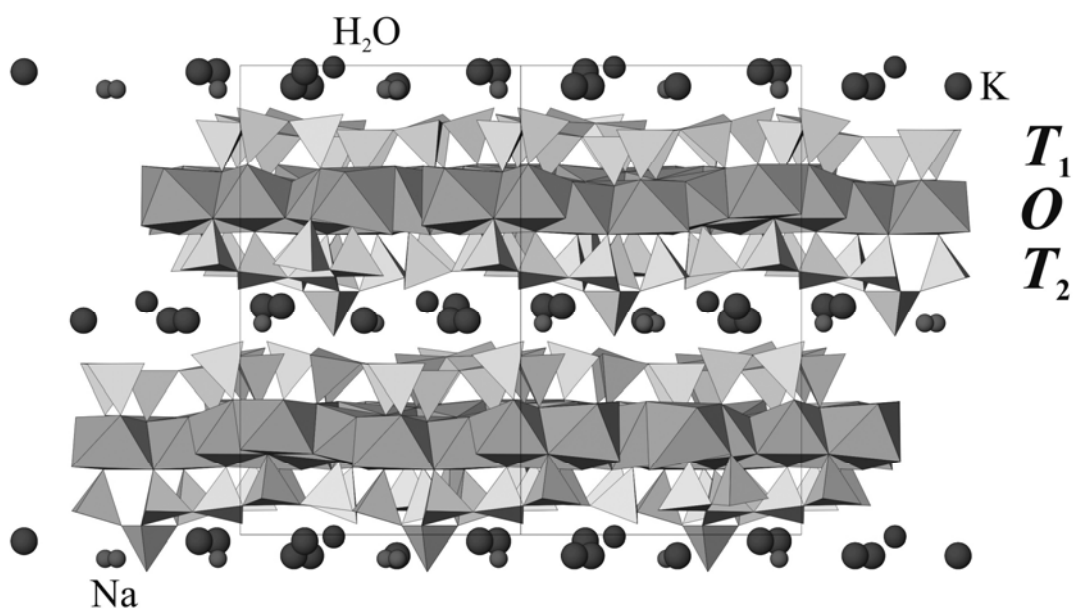


Рис. 3. Трехслойный пакет кристаллической структуры шафрановскита $K_2Na_3(Mn,Fe,Na)_4[Si_9(O,OH)_{27}] \cdot nH_2O$ (Krivovichev et al., 2004b).

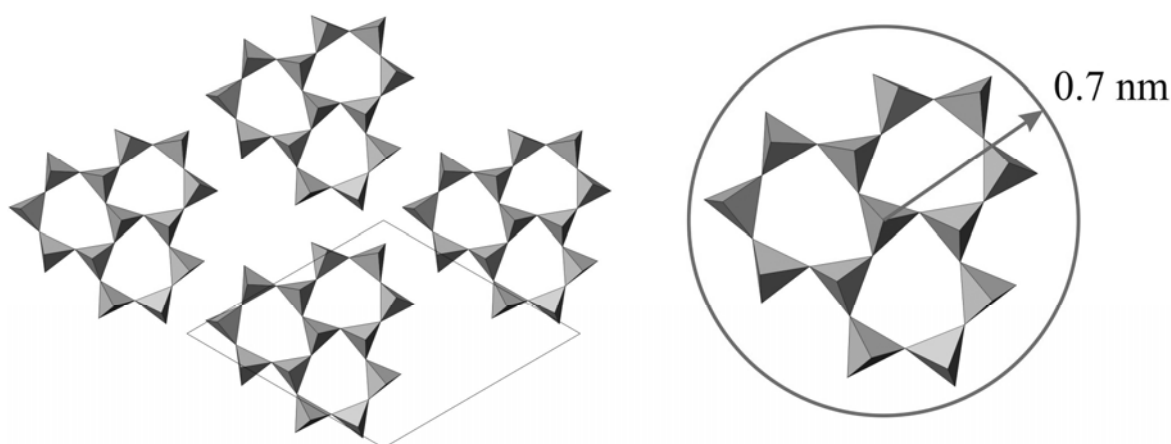


Рис. 4. Изолированные островные комплексы $[Si_{13}O_{28}(OH)_9]^{13-}$ в структуре шафрановскита (Krivovichev et al., 2004b)

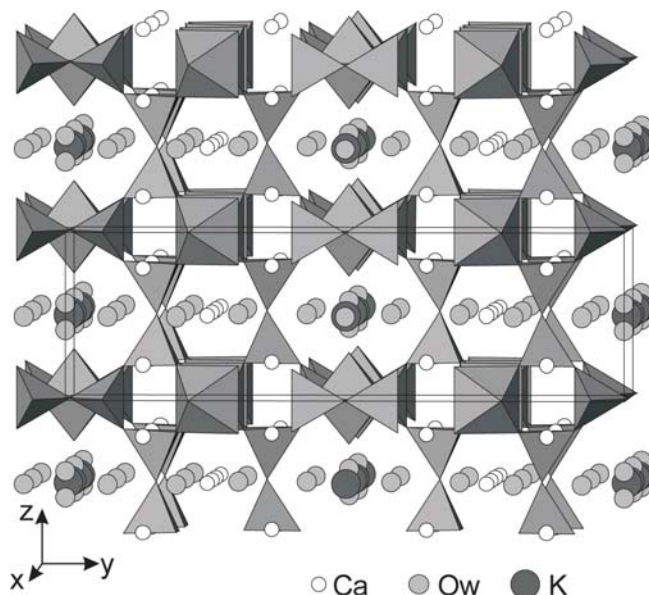


Рис. 5. Кристаллическая структура чивруайита $\text{Ca}_4(\text{Ti,Nb})_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2[(\text{OH},\text{O})_5]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$ (Men'shikov et al., 2006) с разорванным кремнекислородным каркасом и наностержнями из октаэдров TiO_6 .

Образование всех перечисленных соединений осуществляется в ультраагпаитовых гидротермальных жилах за счет процессов катионного обмена, кластеризации наночастиц и их самоорганизации в кристаллические структуры путем присоединения дополнительных катионов. Интересно, что даже обычный графит образует в таких условиях наноконусы и нанотрубки, сформированные наворачиванием в виде рулона графитовых слоев. Многие из этих соединений легко декатионируются, сохраняя каркас из нанотрубок, нанослоев и т.д., а вхождение в такую структуру других катионов (Sr, Ti, Cs и др.) ее стабилизирует. Последнее обстоятельство открывает новые возможности для создания стабильных в широком диапазоне условий катионообменников и "ловушек" для различных металлов, включая радиоактивные изотопы Sr и Cs.

Список литературы

- Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Döbelin N., Pattison P., Weber H.-P., Depmeier W. Porous titanosilicate nanorods in the structure of yuksporite, $(\text{Sr,Ba})_2\text{K}_2(\text{Ca,Na})_{14}(\text{vac,Mn,Fe})\{(\text{Ti,Nb})_4(\text{O,OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\}(\text{H}_2\text{O,OH})_n$, resolved using synchrotron radiation // *American Mineralogist*, 2004a, 89, 1561-1565
- Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Ya.A., Weber H.-P., Depmeier W. Synchrotron X-ray diffraction study of the structure of shafranovskite, $\text{K}_2\text{Na}_3(\text{Mn,Fe,Na})_4[\text{Si}_9(\text{O,OH})_{27}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, a rare manganese silicate from Kola peninsula, Russia // *American Mineralogist*, 2004b, 89, 1816-1825.
- Men'shikov Yu.P., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Mikhailova J.A., Armbruster T., Selivanova E.A. Chivruaiite, $\text{Ca}_4(\text{Ti,Nb})_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2[(\text{OH},\text{O})_5]\cdot 13\text{-}14\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from hydrothermal veins of Khibiny and Lovozero alkaline massifs // *American Mineralogist*. 2006. Vol. 91. No. 5–6. P. 922–928.