

# Минералогия в физическом институте



Р.К.Расцветаева

Как уже говорилось, Институт кристаллографии не всегда был физическим и даже институтом, а поначалу он был лишь Лабораторией кристаллографии. Объектами ее исследований служили минералы, и в первую очередь кварц, обладающий пьезоэлектрическими свойствами. А.В.Шубников, возглавлявший лабораторию, стал и первым директором созданного на ее базе в 1943 г. Института кристаллографии АН СССР (ИК АН, а затем ИК РАН). Новый институт приписали к Отделению физико-математических наук, но в нем сохранилась минералогическая тематика, занимавшая важное место среди развиваемых физических направлений. Минералогические исследования проводились под руководством академика Н.В.Белова (1891–1982) и были направлены на решение «народнохозяйственной проблемы освоения месторождений полезных ископаемых в Хибинах и ряде других регионов». Позже интерес к минералам сместился в сторону теоретических и методологических проблем решения их кристаллических структур. Говоря о *физическом* институте, я имею в виду не только его статус, но, главным образом, специфику исследований кристаллического вещества, в частности с помощью рентгеноструктурного анализа. Этот метод нацелен на изучение внутреннего



**Рамиза Кераровна Расцветаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН. Область научных интересов — структурная минералогия. Постоянный автор «Природы».

строения и объясняет свойства кристаллов их атомной структурой. Николай Васильевич был основателем структурной минералогии в Институте кристаллографии. Возглавляя лабораторию рентгеноструктурного анализа, он привлекал большое число аспирантов. В то время были исследованы структуры около 100 минералов, в основном силикатов, на основе которых разрабатывались принципы плотнейшей упаковки и кристаллохимической концепции строения неорганических соединений, создавались арсенал кремнекислородных радикалов, химико-структурная систематика силикатов и др. Эпоха Белова вмещала более полутора тысяч научных публикаций, в числе которых и знаменитые «Очерки по структурной минералогии», обобщающие весь накопленный материал [1].

Позже, в 80-х годах, лабораторию рентгеноструктурного анализа присоединили к лаборатории прецизионных структурных исследований, возглавляемой В.И.Симоновым и ориентированной на задачу прикладного материаловедения: установление связи состав—структура—свойства. Акцент минералогических работ сместился в сторону фундаментальных кристаллохимических исследований природных соединений, служащих прототипами микро- и мезопористых материалов. Выполненные решения нескольких десятков структур расширили представление о разнообразии минерального мира и кристаллическом состоянии материи в целом.

И хотя лаборатория рентгеноструктурного анализа снова поменяла свое название (ныне это лаборатория рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения, возглавляемая М.В.Ковальчуком), минералогическая группа и в настоящее время проводит систематические рентгеноструктурные исследования минералов из многих регионов мира.



Н.В.Белов на международной конференции у стенда А.П.Хомякова.

Фото из семейного архива Хомяковых

### От цеолитных минералов к микропористым материалам

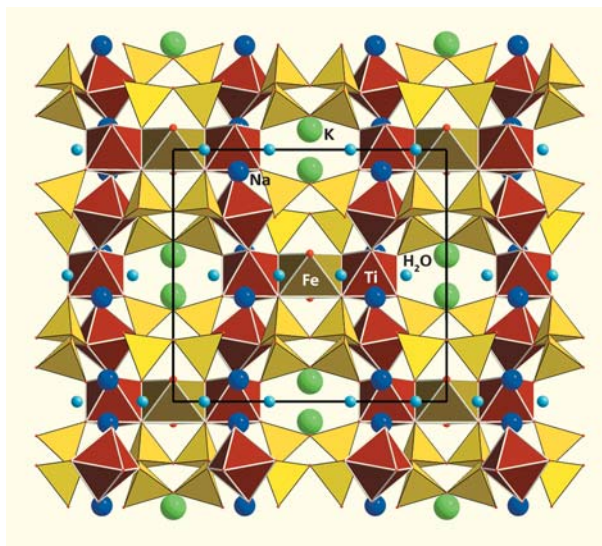
В последнее десятилетие кристаллохимия минералов интенсивно развивается. Это связано как с совершенствованием программного обеспечения, использованием синхротронного излучения и высокочувствительных CCD-детекторов, так и с ростом интереса к минералам как к прототипам материалов с разнообразными технологически важными свойствами. И в первую очередь исследователей интересуют цеолиты и цеолитоподобные минералы, в структурах которых имеется жесткий трехмерный каркас, а в полостях и каналах располагаются подвижные катионы и молекулы воды. Из 5000 известных сегодня минералов несколько сотен обладают цеолитоподобными структурами с каркасами смешанного типа, которые построены из тетраэдров при участии октаэдров переходных элементов — Ti, Nb, Zr, Fe, Mn, Zn и др. И лишь меньшая часть подобных минералов относится к собственно цеолитам в классическом понимании этого термина, т.е. каркасным алюмосиликатам. Цеолитоподобные минералы не только наиболее многочисленны, но и более разнообразны в химическом и структурном отношении.

В связи с поиском новых микропористых материалов ученые обратились к цеолитоподобным титано- и ниобосиликатам группы лабунцовита.

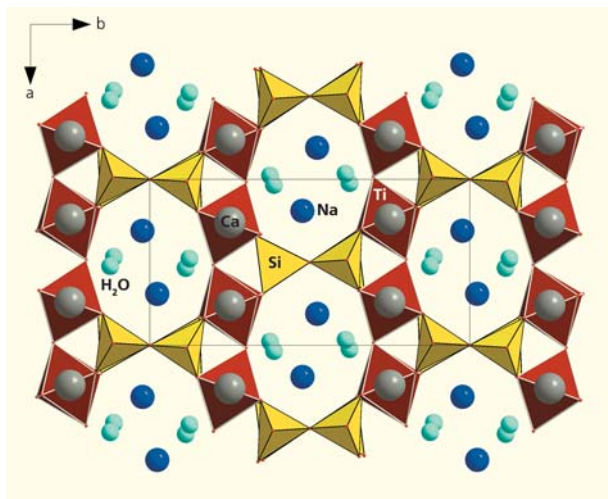
Их свойства обусловлены в первую очередь способностью обмениваться ионами с растворами, флюидами и расплавами. Выяснилось, что из растворов одни лабунцовиты лучше поглощают Na, K, Cs, а другие — Sr. И объяснение этому кроется в деталях их структуры, установленных рентгеноструктурным анализом.

В группу лабунцовита входят около 30 минеральных видов и разновидностей. Большая их часть изучена в ИК РАН [2]. В основе всех лабунцовитоподобных структур лежит каркас смешанного типа из бесконечных цепочек связанных вершинами *M*-октаэдров, занятых атомами титана или ниобия. Последние скреплены между собой в двух других направлениях кольцами  $[Si_4O_{12}]$ . В каналах каркаса располагаются крупные катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca, K, Ba), а также группировки  $H_2O$  и молекулы воды.

Нежесткое вершинное сочленение октаэдров в лабунцовитах делает возможным изменение степени деформации цепочек. Они сильно изогнуты в моноклинных минералах, а в ромбических (подгруппа ненадкевичита—коробицынита) — выпрямлены. В зависимости от строения цепочек меняются и свойства этих соединений. Некоторые моноклинные члены группы могут быть «сверхэффективными сепараторами» катионов. Наиболее яркий пример — структура алсахаровита-Zn, где ионы Na, Ca, Sr, K, Ba и Zn с хорошей селективностью занимают собственные позиции. И наоборот, при нормальных условиях ромбические члены группы лабунцовита в качестве внекаркасного катиона в основном содержат Na и как иониты считаются малоактивными [3].

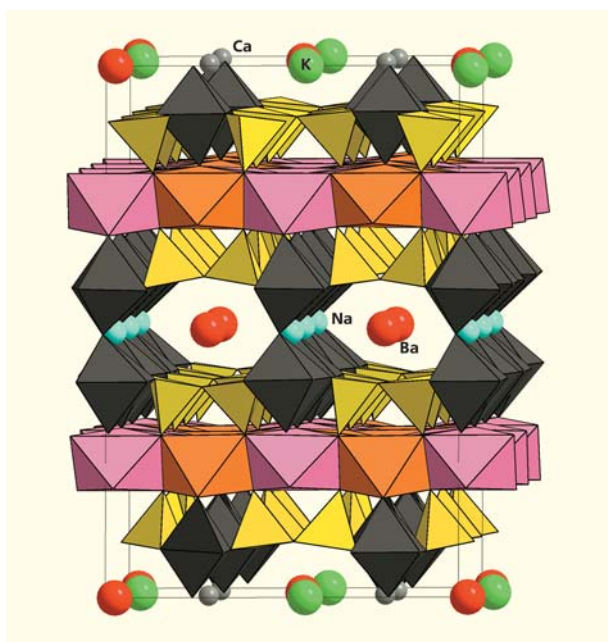


Смешанный каркас в структуре лабунцовитов. Колонки из связанных вершинами Ti-октаэдров объединяются четырехчленными кольцами  $SiO_4$ -тетраэдров и дополнительными Fe(Mn)-октаэдрами. Кружками показаны крупные катионы и молекулы воды в каналах каркаса.



Крупные каналы в структуре природного Са-коробицынита. Синие кружки — атомы Na, темно-серые — атомы Са, голубые — молекулы воды.

Однако недавняя находка высококальциевого минерала в массиве Арис в Намибии показала, что на поздних стадиях эволюции щелочных комплексов кальций нередко обладает максимальной активностью, и замещение натрия на кальций в минерале с ромбической коробицынитовой структурой происходит на гидротермальной стадии в результате ионообменных процессов. Установленный нами упорядоченный изоморфизм Са и Na в новом минерале — доказательство и селективности структуры Са-коробицынита [4].



Микропористая структура сурхобита. O-слой из реберно-связанных октаэдров Fe и Mn и H-слой из Ti-октаэдров и Si-тетраэдров.

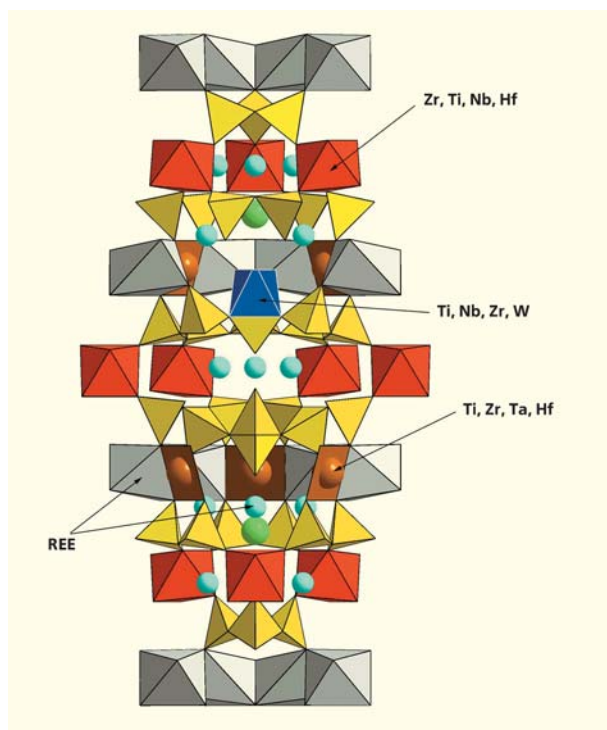
Цеолитные минералы с каркасами, содержащими атомы переходных элементов, отличаются значительным структурным разнообразием, что дает возможность получать микропористые материалы с широким диапазоном физических и химических свойств. Попытки создать такие материалы на основе смешанных каркасов были предприняты в 1996 г., когда в гидротермальных условиях синтезировались аналоги лабунцовита [5] и титаносиликатный материал ETS-4 [6]. Поскольку титановые колонки могут раздвигаться, наиболее перспективным оказался микропористый титаносиликат с широкими каналами ETS-10, полученный также в гидротермальных условиях ( $T = 200\text{--}220^\circ\text{C}$ ,  $pH \approx 10.5$ ) из смеси  $TiO_2$  (рутил, анатаз) с силикагелем, при молярном отношении  $Si : Ti = 5\text{--}6$  [7]. Примечательно, что в патенте (№9958243, Великобритания) в качестве сорбентов катионов некоторых радиоактивных изотопов (Cs, Sr, Co) наряду с микропористыми титаносиликатами ETS-10 и ETS-4 указан и ромбический ненадкевичит.

Внимание ученых привлекает также семейство широко распространенных в природе слоистых титано-, ниобо- и цирконосиликатов, структура которых состоит из трехслойных  $H\text{--}O\text{--}H$ -пакетов ( $H$  — гетеро,  $O$  — октаэдр). Между пакетами располагаются крупные катионы — Na, Ca, Sr, K, Ba [8]. Один из представителей данного семейства — сурхобит из щелочного массива Дарай-Пиёз (Таджикистан). В этом минерале  $H\text{--}O\text{--}H$ -пакеты соединены друг с другом в каркас, благодаря чему вдоль двух направлений формируются изолированные каналы разной ширины. Крупные катионы в них распределены упорядоченно: атомы Са занимают позиции в одном узком канале, а Na — в другом. Атомы Ba заполняют один широкий канал, а K — другой. Кристаллохимическая избирательность делает этот тип структур природными сепараторами и ионообменниками.

Цеолитоподобные минералы за счет своей кристаллохимической избирательности служат также геохимическими индикаторами. Они помогают и в реконструкции миграционных процессов химических элементов в земной коре.

### Минералы — концентраторы полезных элементов

К цеолитоподобным соединениям относятся также минералы группы эвдиалита — тригональные кольцевые цирконосиликаты со сложным и изменчивым составом. Эта группа с химической и структурной точек зрения — одна из самых сложных в минеральном мире. Идеализированная формула эвдиалита выглядит достаточно простой:  $Na_{15}Ca_6Fe_3Zr_3Si_{26}O_{72}(O,OH)_2Cl_2$ . Но это впечатление обманчиво. Без преувеличения можно сказать, что в нем содержится треть таблицы Менделеева. Природные процессы ионного обмена



Смешанный каркас эвдиалита из трех- и девятичленных кремнекислородных колец, объединенных между собой Zr-октаэдрами и шестичленными кольцами Ca-октаэдров. В полостях каркаса находятся крупные катионы, ионы оксония и молекулы воды. Стрелками показаны позиции, в которых концентрируются редкие и редкоземельные элементы.

и выщелачивания катионов, протекающие в эвдиалитах без разрушения кристаллической структуры, наблюдаются при замещении Na на K, Ca и  $H_3O^+$ . В случае значительных скоплений эти минералы представляют собой и самостоятельный практический интерес. В массивах Ловозера и Илимаусака эвдиалит формирует гигантские месторождения с запасами в миллионы тонн.

Минералы этой группы обладают способностью концентрировать целый ряд редких элементов. Наряду с обычными элементами (Si, Na, Ca, Mn, Fe и др.) в их структуру входят и полезные компоненты — Zr, Ti, Nb, Hf, Ta, W, REE, однако их извлечение — задача непростая. До последнего времени ее не слишком успешно пытались решать технологическими методами — тотальным разложением эвдиалитов неорганическими кислотами. При таком подходе кремний переходит в раствор в виде поликремниевых кислот, образующих фильтруемые гели, что затрудняет процессы выделения и очистки ценных компонентов. Сегодня разрабатываются новые технологические приемы селективного извлечения полезных компонентов из эвдиалита. Один из них — сольватометаллургический способ выделения из механически активированного минерала без разрушения его структуры [9]. Рас-

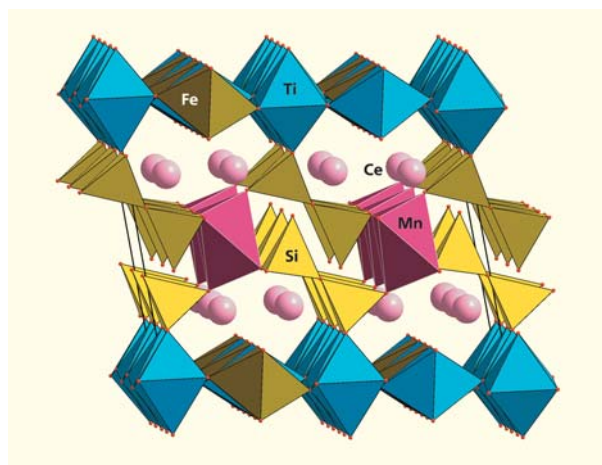
сматривается также и возможность использовать декатионированные формы для внедрения и удержания в них вредных для человека элементов.

Рентгеноструктурный анализ минералов группы эвдиалита и их разновидностей дает необходимую информацию для разработки оптимальных технологий, основанных на кристаллохимическом подходе.

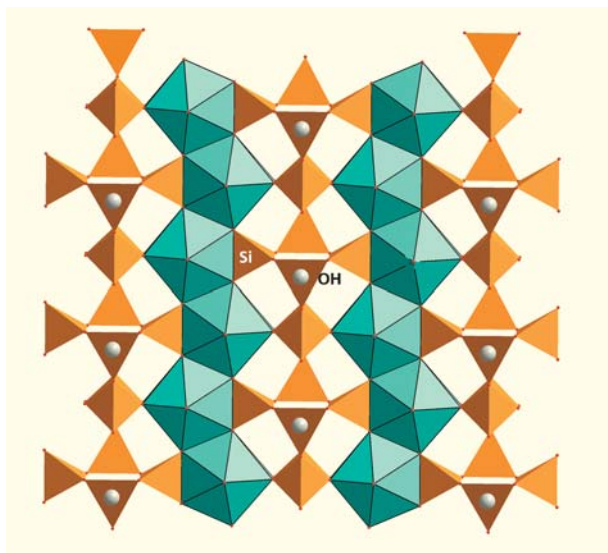
Эвдиалит вовлекает в свою структуру почти все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде, что приводит к огромному структурному разнообразию и широкому диапазону физических и химических свойств у представителей этого семейства. Исследования десятков эвдиалитоподобных минералов выполнены в основном в Институте кристаллографии [10, 11].

Еще одним примером могут служить недавно изученные нами минералы группы чевкинита — концентраторы титана и сепараторы редкоземельных элементов. Эта группа объединяет моноклинные силикаты с общей кристаллохимической формулой  $ABM(Si_2O_7)_2O_8$ , где  $A$  и  $B$  —  $REE^{3+}$ , Sr, Ca;  $M$  — Ti,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Zr,  $Cr^{3+}$ , Mg, Nb, Mn, Al. В каналах смешанного каркаса структуры, состоящей из октаэдров Ti и Fe и диортогрупп  $Si_2O_7$ , находятся крупные катионы  $A$  и  $B$ . В их числе и атомы REE. Во всех описанных до настоящего времени образцах над другими лантаноидами преобладает церий. Реже встречаются La-доминантные представители. В эффузивных породах вулканического района Айфель (Германия) был обнаружен La-доминантный аналог перрьерита-(Ce) — перрьерит-(La). Стало возможным детальное исследование этого минерала, включая определение его кристаллической структуры. Еще один минерал — христофшферит-(Ce) — новый член группы чевкинита. Он также найден в вулканическом районе Айфель близ Лаахерского озера.

Мы установили, что структурных различий, которые могли бы привести к закономерному обога-



Структура христофшферита-(Ce). Шарами показаны атомы Ce в каналах каркаса.



Структура хейвиита. Колонки из U-пентагональных бипирамид объединены кремнекислородными лентами Si-тетраэдров.

щению первого минерала  $\text{La}^{3+}$ , обладающего наибольшим среди *REE* ионным радиусом, нет. Направляется вывод, что для минералов группы чевкита ведущую роль в формировании соотношений *REE* с разными ионными радиусами играет не кристаллохимическая избирательность, а внешние факторы. Фракционирование *REE* в двух изученных нами минералах можно объяснить их крайней чувствительностью к изменениям флюидного режима, а их кристаллохимические особенности напрямую связаны с физико-химическими характеристиками минералообразующей среды. Эти минералы обладают рядом полезных свойств, включая сорбционные, и могут быть природными концентраторами редких элементов.

Нельзя не упомянуть исследование большой группы урановых минералов из Южного Казахстана, Забайкалья и Бразилии, которое внесло немалый вклад в попытку понять генезис урановых месторождений и эволюцию захоронений вредных для человека радиоактивных отходов и продуктов их распада (Pb, Cs, Sr и Mo).

Строение урансодержащих минералов необходимо учитывать также при поиске оптимальных технологий регенерации и хранения отходов ядерной промышленности. Однако рентгеноструктурное исследование этих минералов затруднено из-за сильного поглощения рентгеновского излучения их кристаллами и частичного радиационного повреждения. Особенно сложной задачей оказалась расшифровка структуры хейвиита  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2[\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из Бразилии. Дифракционная картина от кристаллов была крайне бедна, и мы смогли найти лишь модель структуры с новым типом кремнекислородной ленты, которую недавно подтвердили чешские ученые.

## Открытие новых минеральных видов

Поиск минералов — прототипов синтетических материалов — часто сопровождается открытием новых видов. Это направление, обычно считающееся побочным продуктом научной деятельности, все больше доминирует в работе с природными соединениями. До 1800 г. было известно менее 100 самостоятельных минеральных видов, а в дальнейшем число открываемых ежегодно новых минералов неуклонно растет (в среднем оно увеличилось с 20 до 60). Это связано, с одной стороны, с интенсивным освоением территорий, а с другой — с развитием техники и увеличением разрешающей способности приборов.

Успешному открытию минералов в ИК РАН способствовали создание Центра коллективного пользования, оснащенного новейшими дифрактометрическими приборами, а также тесное сотрудничество с высокими профессионалами, мировыми лидерами в обнаружении новых минералов, — Н.В.Чукановым и А.П.Хомяковым. Находить в природе новые минералы может далеко не каждый. Этот большой и кропотливый труд начинается с полевых работ, когда собирается коллекция образцов, для которых в дальнейшем выполняется широкий комплекс детальных исследований — от определения состава и свойств до расшифровки кристаллической структуры. Важное участие здесь принимают и специалисты в области рентгеноструктурного анализа. Подробное описание всех этапов «рождения» нового минерала — от его находки до утверждения Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА) — можно найти и на страницах «Природы» [12].

На протяжении последних 25 лет сотрудники ИК РАН участвовали в открытии 67 утвержденных КНМНК ММА минеральных видов. В статье А.Г.Булаха с соавторами приведена 71 фамилия ученых из разных стран мира (России, Италии, Канады, США и др.), открывших в 2000—2010 гг. наибольшее число минералов (причем в список включались исследователи, на долю которых приходится не менее одного минерала в год) [13]. В этом списке я занимаю достойное восьмое место за открытие 36 минералов, а значит, наш институт входит в первую десятку институтов-первооткрывателей.

Новые минеральные виды расширяют представление о формах кристаллизации вещества и пополняют арсенал кремнекислородных и других строительных фрагментов. Среди них (открытых при нашем участии) — мегациклит с уникальным кольцом из 18 (!) кремнекислородных тетраэдров; грумантиит с новым типом «разорванного» каркаса; ершовит с амфиболовыми блоками, расположенными не в шахматном порядке, а параллельно друг другу; буссенит — карбонат-содержа-

щая титаносиликатная слюда; ташелгит со ступенчатыми слоями; коробицынит — титановый аналог ниобиевого ненадквечита; лабунцовитоподобные минералы — лемлейнит, нескеварит, алсахаровит и многие другие.

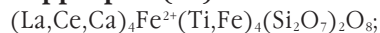
Особенно интересны минералы группы эвдиалита, по мнению некоторых исследователей, представляющие собой новый тип гигантских молекулярных структур в минеральном мире — переходный к полимерным кристаллам. Большая часть из 70 членов этого семейства изучена структурщиками из ИК РАН. По результатам наших исследований были открыты: высокониобиевый георгбарсановит с ярко выраженным пьезоэффектом (из Хибинского массива на Кольском п-ове); высокомарганцевый манганоевдиалит (из Бразилии); высоководный аквалит (из Инаглинского массива в Саха-Якутии); высококалийевый андриановит (из Хибинского массива); высококальциевые фекличевит, его карбонатный аналог голышевит и гиперкальциевый моговидит (из Ковдорского массива на Кольском п-ове); оксониевый икранит, низкокальциевые и низкосимметричные раслакит и воронковит (из Ловозерского массива на Кольском п-ове) и др. Недавно этот список пополнился высококалийевым псевдоцентросимметричным давинчиитом, названным в честь Леонардо да Винчи. Особенно сложны модулярные эвдиалиты с удвоенной ячейкой ( $c \sim 60-61 \text{ \AA}$ ) и высокоупорядоченными 24-слойными структурами — уникальными представителями минерального мира. Изучено 13 таких мегаэвдиалитов из Хибино-Ловозерского комплекса. Четыре из них утверждены в качестве новых минеральных видов: титановый аллуйвит, титано-циркониевый дуалит, высококалийевый расцветаевит, а также высоконатриевый лабиринтит с низкосимметричной ( $R3$ ) элементарной ячейкой, в которой свыше 100 позиций содержат 800 катионов. Открытие и исследование мегаэвдиалитов в ИК РАН — пионерные, они до сих пор не имеют аналогов за рубежом.

Только за последние два года сотрудники нашего института открыли семь минералов:

**шюллерит** —



**перрьерит-(La)** —



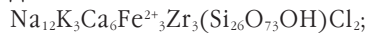
**лилейит** —



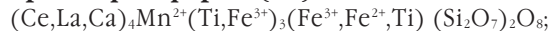
**осумилит-(Mg)** —



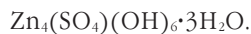
**давинчиит** —



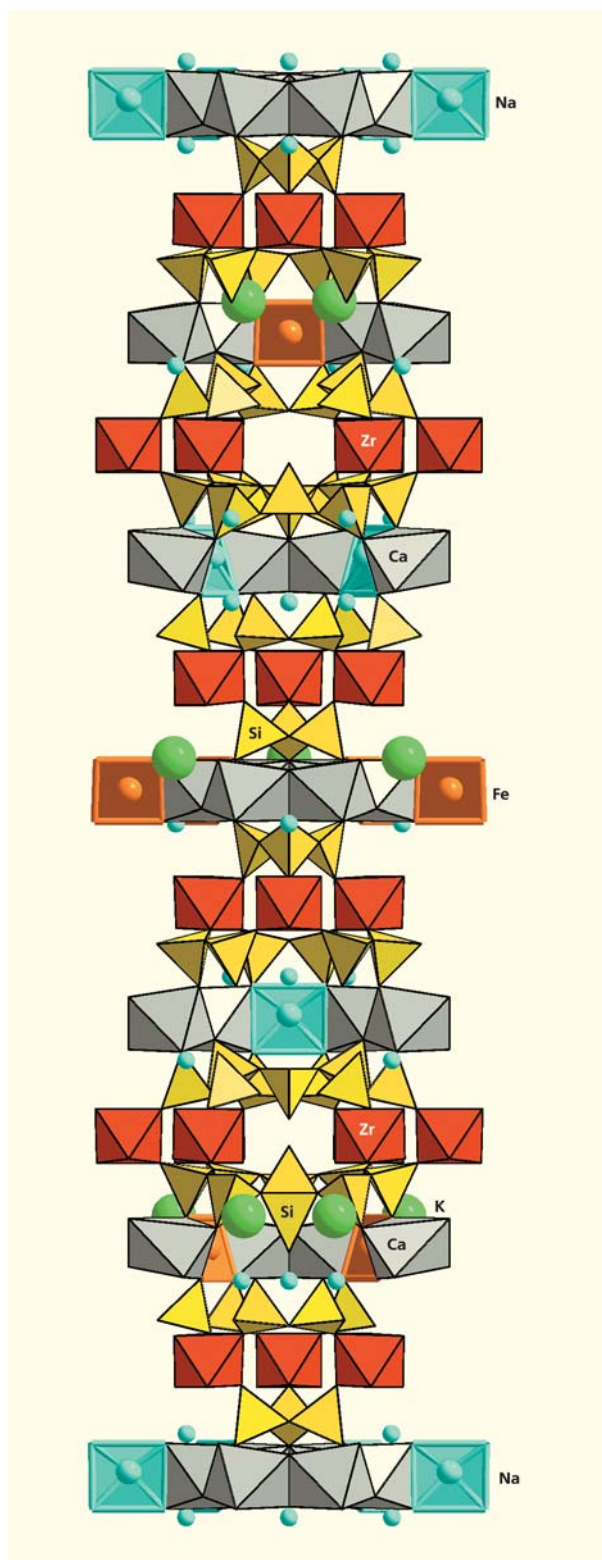
**христофшферит-(Ce)** —



**ланштайнит** —

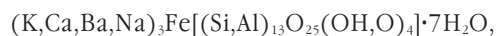


Большой удачей для нас стала находка в базальтовом карьере горы Ротер Кофф в Германии

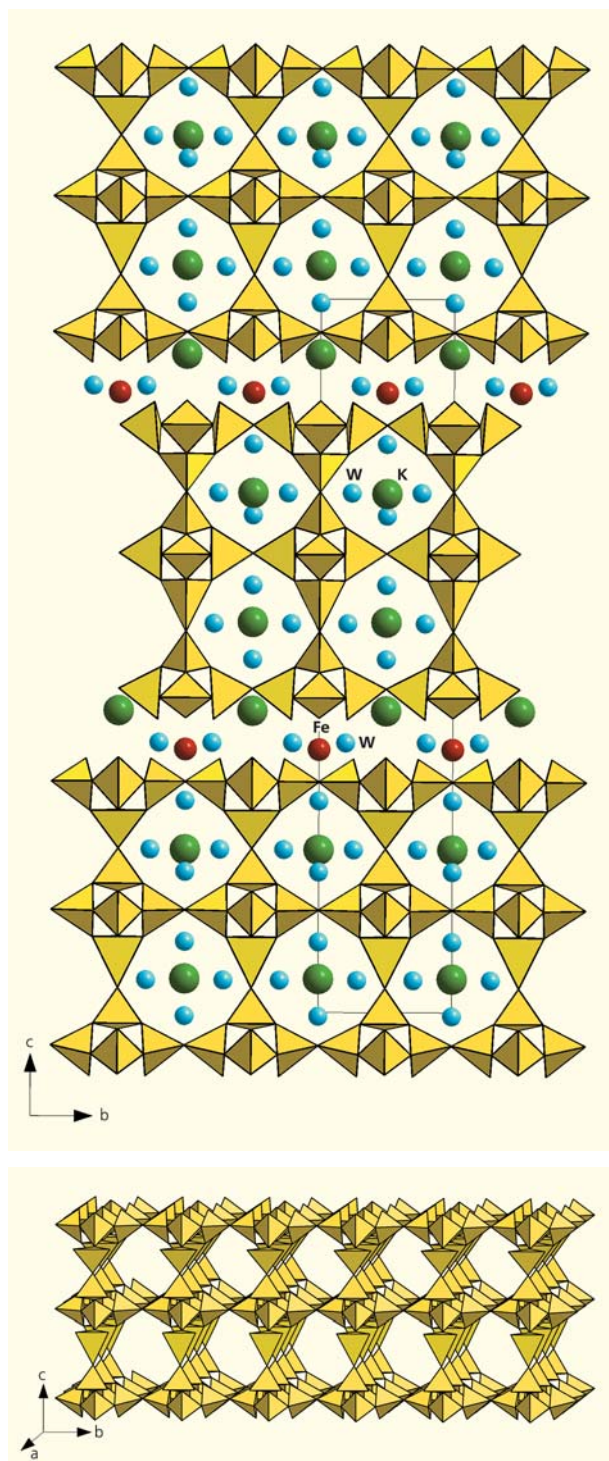


Структура расцветаевита. Каркас составлен из трехчленных колец  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ , шестичленных колец  $[\text{CaO}_6]$ -октаэдров и дисковидных радикалов  $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$ . В ячейке вдоль параметра  $c = 61 \text{ \AA}$  чередуются атомы Na в квадратной координации (голубые квадраты) с атомами  $\text{Fe}^{2+}$  в той же координации (черные квадраты).

нового микропористого цеолитоподобного минерала гюнтерблассита



утвержденного 2 июня 2011 г. Об истории его открытия я уже рассказывала читателям «Природы»



Структура гюнтерблассита. Внизу — тройной тетраэдрический слой.

[14]. Структура этого силиката состоит из трехслойных тетраэдрических кремнекислородных пакетов, встреченных в природных соединениях впервые. Можно с уверенностью прогнозировать, что трехслойный пакет  $[Si_{13}O_{29}]$  при дальнейшем наращивании слойности перейдет в каркас, и гюнтерблассит, таким образом, можно считать недостающим звеном в ряду однослойный маунтинит — двуслойный родезит — трехслойный гюнтерблассит — гипотетический каркасный алюмосиликат.

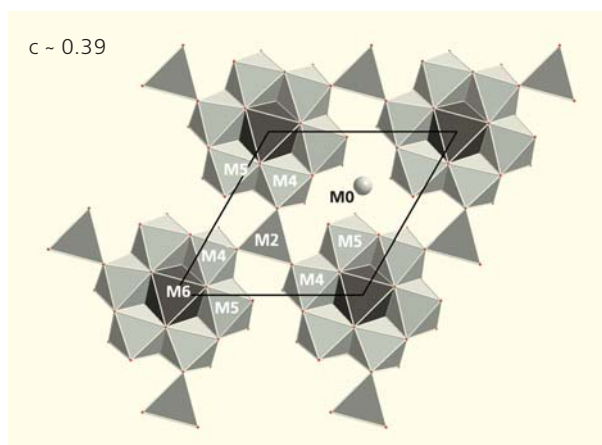
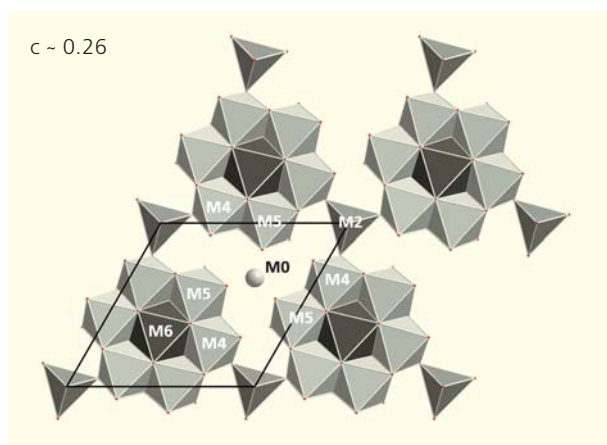
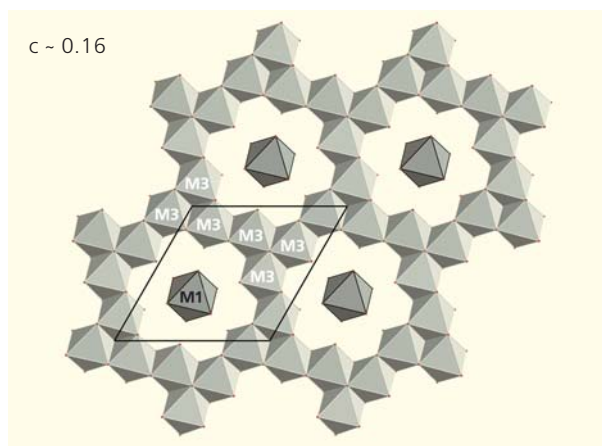
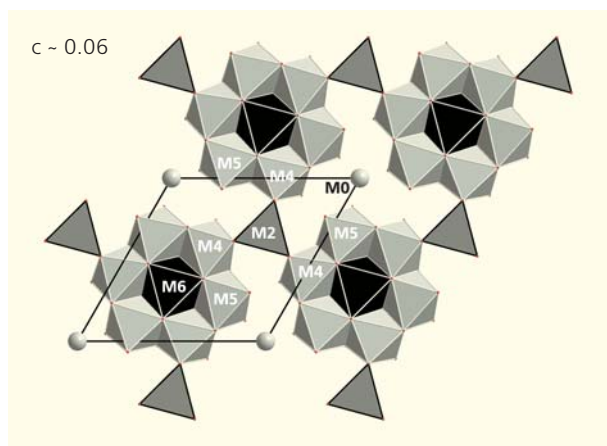
### Почему рентгеноструктурный анализ?

Всего насчитывается около 5000 минеральных видов, и с каждым годом это число увеличивается на несколько десятков. Откуда же берутся новые минералы сегодня? Разве не исчерпаны природные кладовые еще полвека назад? И да и нет. Может оказаться, что при схожести внешнего вида (а иногда и химического состава) минералы будут различаться изнутри. И тогда ученые отнесут их к одной группе, но назовут разными именами.

Процесс открытия минерала связан с углубленным изучением внутреннего строения, так как его индивидуальность основана на принципе доминантности компонентов в отдельных неэквивалентных позициях кристаллической структуры. Через исследование атомной структуры открывается сегодня большая часть новых видов [12].

Не все минералы, прошедшие через сито монокристалльного рентгеноструктурного анализа, становятся новыми. Особенный элемент должен сконцентрироваться в отдельной позиции или преобладать там над другими элементами. В противном случае, если он не «упорядочился», а «размазался» по нескольким позициям, то независимо от его содержания потенциально новое соединение не реализуется в качестве нового минерала. Для утверждения минерального вида необходимо провести рентгеноструктурный и кристаллохимический анализы. Без этих данных сегодня минералы комиссией не рассматриваются.

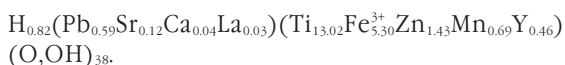
Метод монокристалльного рентгеноструктурного анализа требует кропотливого труда и больших временных затрат. Распределение катионов по структурным позициям — основная задача такого анализа и основная проблема для успешного утверждения минерала в качестве нового вида. Решение данной задачи можно продемонстрировать на примере альмейдаита, найденного в месторождении Бразилии и недавно утвержденного КНМНК MMA по результатам нашего исследования. Минерал относится к группе кричтонита, кристаллизующегося в ромбоэдрической симметрии (пространственная группа  $R\bar{3}$ ). Топологически структура нового минерала аналогична структуре других членов группы. Ее основа — каркас из анионной плотнейшей упаковки, в котором можно выделить девять слоев, чередующихся вдоль длинной



Слоистые фрагменты структуры альмейдаита на уровнях от 0.06 до 0.49 вдоль оси 3-го порядка.

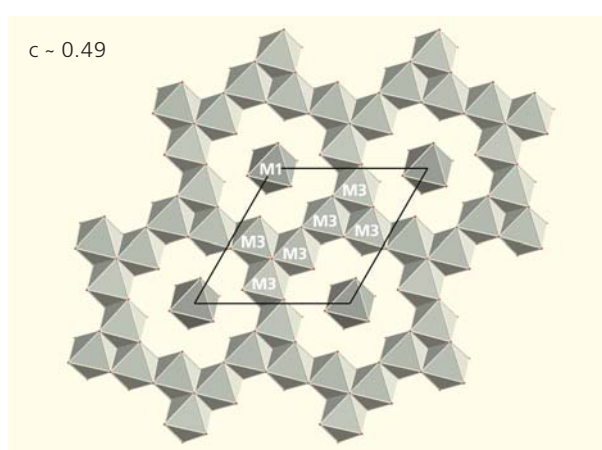
оси  $c \sim 21 \text{ \AA}$  в последовательности  $cbhcbh...$  В каждом слое октаэдры сочленяются ребрами и объединяются тетраэдрами. Катионы распределяются по шести структурным позициям, а индивидуальность минералов определяется катионами, доминирующими в этих позициях.

В составе нового минерала установлено повышенное содержание цинка. Его химическая формула определена на основе данных локального рентгеноспектрального анализа:



Задача распределения катионов в позициях на разных этапах структуры поначалу казалась неразрешимой, поскольку осложнялась тем, что большинство катионов близки по размерам и атомному весу. Кроме того, они заселяют свои позиции не полностью, а лишь частично. К тому же расстояния катион—анион в октаэдрах изменяются всего от 2.0 до 2.2  $\text{\AA}$  и не могут служить подсказкой при распределении атомов.

С первой позицией никаких проблем не возникло. Ее занимали крупные катионы Pb и Sr со



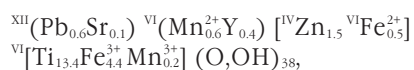
средними расстояниями  $M\text{—O} = 2.84 \text{ \AA}$ . Наиболее мелкий Zn также однозначно входил в  $M2$ -тетраэдр с наименьшим средним расстоянием  $\text{Zn—O} = 1.95 \text{ \AA}$ . Однако вблизи (1.26  $\text{\AA}$ ) от  $M2$ -тетраэдра возникла дополнительная седьмая позиция, занятая небольшим количеством  $\text{Fe}^{2+}$  со средним расстоянием  $\text{Fe—O} = 2.1 \text{ \AA}$ . Это привело к статистическому заполнению обеих позиций атомами  $\text{Fe}^{2+}$  и Zn.

В октаэдрах  $M3\text{—}M5$  группировались катионы с близкими ионными радиусами:  $r\text{Fe}^{3+} = 0.55$



и  $r\text{Ti}^{4+} = 0.605 \text{ \AA}$ . С учетом того, что атом Ti, как правило, смещается из центра октаэдра к одной из апикальных вершин, мы разместили его в позициях *M4* и *M5* с расстояниями катион—анион 1.87—2.2 и 1.88—2.1 Å соответственно. Наиболее крупные из оставшихся октаэдрических катионов Mn<sup>3+</sup> ( $r\text{Mn} = 0.67 \text{ \AA}$ ) и Y ( $r\text{Y} = 0.9 \text{ \AA}$ ) располагаются в *M1*-полиэдре с максимальным средним расстоянием 2.2 Å. Позиция *M3* с более равномерным распределением связей центрального атома с кислородом и средним расстоянием катион—анион 2.0 Å занята, главным образом, Fe с примесью оставшихся атомов титана и небольшого количества трехвалентного марганца.

Главные особенности состава и структуры альмейдаита отражены в его кристаллохимической формуле:



где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов.

По итогам рентгеноструктурных и кристаллохимических исследований модель структуры согласована по химическому составу, тепловым параметрам атомов, межатомным расстояниям и валентностям на анионах. Ее достоверность подтверждена достаточно низким значением *R*-фактора.

Следующим шагом была интерпретация индивидуальности соединения среди остальных членов группы. Ведь цинк присутствует в тетраэдрической позиции *M2* в нескольких минералах, в том числе и в сенаите (но вместе с железом при доминировании последнего). А вот в ландауите цинк занимает позицию единолично. Сходство альмейдаита с ландауитом прослеживается и в составе остальных позиций, за исключением одной — крупнокатионной. Ее в ландауите занимает натрий (при участии атомов свинца), а в альмейдаите — преимущественно свинец (с примесью стронция).

Исследование минералов методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа требует не только достаточно хорошей теоретической подготовки, но и большого опыта работы со структурами сложных природных объектов. Минералогическая тематика в ИК РАН привлекает студентов и аспирантов из Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова и других вузов страны. Только за последние 15 лет прошли обучение в нашем институте и успешно защитили кандидатские диссертации шесть аспирантов.

Немалую роль в привлечении внимания к структурной минералогии и кристаллохимии играет и популяризация достижений в этой области знаний. Научно-популярные работы по кристаллохимии минералов охватывают 40 публикаций в журналах «Природа» и «Тиетта», различных сборниках и книгах [15].

Эти работы регулярно участвовали в конкурсах на лучшую научно-популярную статью по наукам о Земле, проводимых Российским фондом фундаментальных исследований, и неоднократно отмечались премиями (2002, 2004, 2006, 2007—2011).

## Вместо послесловия

В этом кратком обзоре я не ставила целью описать все минералы. Мне на примере нескольких исследований, проведенных нами за последние 20—25 лет, хотелось показать круг задач и объектов наших работ.

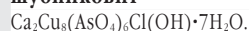
Отдавая должное заслугам Института кристаллографии в развитии минералогии, ученые назвали восемь минералов именами его сотрудников, а один из них — в честь самого Института (таблица). Волнующие истории их открытия я уже описывала в статье «Фамильные минералы нашего Института» [16].

В честь выдающегося кристаллографа академика Шубникова (1887—1970), имя которого с 1971 г. носит ИК РАН, назван водный арсенат меди и кальция **шубниковит**. Имя выдающегося кристаллохимика академика Белова (1891—1982) носит минерал из группы апатита **беловит**. **Леммлейнит** из группы лабунцовита назван в честь Г.Г.Леммлейна, известного российского минералога и кристаллографа (1901—1962); **стишовит** — в честь академика С.М.Стишова; **делонейт** — в честь выдающегося российского математика-геометра Б.Н.Делоне (1890—1980); **расцветаевит** — в честь автора этих заметок; **андриановит** — в честь А.В.Андрианова (1938—1991), известного российского математика, создателя системы кристаллографических программ для структурного исследования минералов с большим числом атомных по-

### Таблица

#### Фамильные минералы ИК РАН

##### шубниковит



##### беловит



##### Леммлейнит



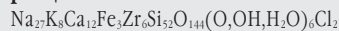
##### стишовит



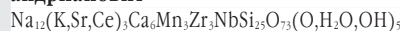
##### делонейт



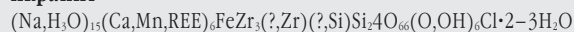
##### расцветаевит



##### андриановит

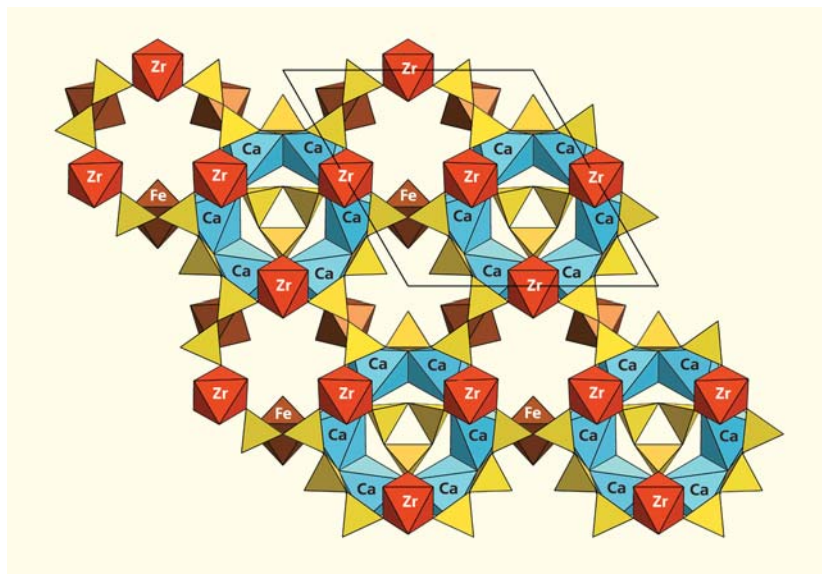


##### икранит



зиций переменного состава. И наконец, **икранит**, который носит имя Института кристаллографии РАН. Минерал получил свое название в канун 60-летия ИК РАН. Это знаменательное и крайне редкое событие, когда новому природному соединению присваивается имя института (а тем более физического!), по счастливому стечению обстоятельств произошло третьего числа третьего месяца третьего года третьего тысячелетия, т.е. 3 марта 2003 года.

Сегодня (как, впрочем, и 20 лет назад) в нашей стране принято делить науку на ту, которая «кормит», и на «чистые» исследования, которые нельзя продать. К разряду неприбыльных занятий относится и открытие минеральных видов. Вы не можете заставить купить новый минерал (это ведь не драгоценный камень!) ни частное лицо, ни государственное учреждение. Те, кто открывает минералы, и те, чьи имена присваиваются новым видам, не имеют никакой выгоды, кроме морального удовлетворения. Наверное, поэтому открывателей-энтузиастов считанные единицы.



Структура икранита. Три типа колец — трех- и девятичленные из тетраэдров кремния и шестичленные из октаэдров кальция — объединены изолированными Zr-октаэдрами.

Можно по-разному относиться к открытию новых минералов, но нельзя упускать из виду, что эта деятельность позволяет выявить много уникальных структур, не имеющих аналогов среди синтетических соединений. А кто может сказать, какие из этих знаний пригодятся нам завтра? ■

## Литература

1. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М., 1976.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М., 2003.
3. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К. Кристаллохимия, свойства и получение микропористых материалов, содержащих переходные элементы // Успехи химии. 2004. Т.73. №3. С.227–246.
4. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Треммель Г. Кристаллическая структура нового минерала группы лабунцовита — Ca,Na-упорядоченного аналога коробицынита // Докл. АН. 2013. Т.452. №5. С.525–528.
5. Rocha J., Brandao P., Lin Z. et al. Novel microporous titanium–niobium–silicates with the structure of nenadkevichite // Chem. Commun. 1996. №5. P.669–670.
6. Philippou A., Anderson M.V. Structural investigation of ETS-4 Zeolites // Zeolites. 1996. V.16. P.98–100.
7. Rocha J., Ferreira A., Lin Z., Anderson M.V. Synthesis of microporous titanosilicate ETS-10 from  $TiCl_3$  and  $TiO_2$ : a comprehensive study // Microporous Mesoporous Mater. 1998. V.23. P.253–255.
8. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Кристаллохимия силикатов с трехслойными ТОГ- и НОН-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. Обзор // Кристаллография. 2011. Т.56. №6. С.975–1000.
9. Чекмарев А.М., Чижевская С.В., Бучихин Е.П. Сольвометаллургия — новое направление металлургии в XXI веке // Хим. технология. 2000. №10. С.2–7.
10. Расцветаева Р.К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т.52. №1. С.50–67.
11. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012.
12. Расцветаева Р.К. Как открыть новый минерал // Природа. 2006. №5. С.31–38.
13. Булах А.Г., Кривовичев В.Г., Кривовичев С.В. Открытие новых минералов в 2000–2010 гг.: статистика, сущность, лидеры // ЗРМО. 2012. №2. С.32–41.
14. Расцветаева Р.К. Родезит или гюнтерблассит? // Природа. 2012. №3. С.46–49.
15. Расцветаева Р.К. Сказки о минералах. Нижний Новгород, 2008.
16. Расцветаева Р.К. Фамильные минералы нашего института // Природа. 2003. №11. С.35–40.