

## Список литературы

- Кухаренко А. А., Кондратьева В. В., Ковязина В. М. Кафетит — новый водный титанат кальция и железа // ЗВМО. 1959. № 4. С. 444—453.
- Кухаренко А. А., Орлова М. П., Булах А. Г., Багдасаров Э. А., Римская-Корсакова О. М., Нефедов Е. И., Ильинский Г. А., Сергеев А. С., Абакумова Н. Б. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. М., 1965. 772 с.
- Попова В. И., Попов В. А., Канонеров А. А. Хромсодержащий кассит  $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  из Сарановского месторождения — первая находка на Урале // Матер. III конференции «Минералогия Урала». Миасс, 1998. Т. 2. С. 75—77.
- Рудаишевский Л. С., Фирфарова И. Б., Цеховольская Д. И. Синтетический аналог и уточнение свойств кассита и гидрокассита // ЗВМО. 1977. № 1. С. 114—120.
- Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C. Handbook of Mineralogy. Vol. III: Halides, Hydroxides, Oxides. Tucson, 1997. 628 p.
- Evans H. T. E., jr., Dwornik E. J., Milton C. Kassite from the Diamond Jo quarry, Magnet Cove, Hot Spring County, Arkansas: the problem of cafetite and kassite // Amer. Miner. 1986. Vol. 71. P. 1045—1048.
- Grey I. E., Mumme W. G., Pekov I. V., Pushcharovsky D. Yu. The crystal structure of chromian kassite from the Saranovskoye deposit, Northern Urals, Russia // Amer. Miner. 2003. Vol. 88. P. 1331—1335.
- Krivovichev S. V., Yakovenchuk V. N., Burns P. C., Pakhomovsky Y. A., Menshikov Yu. P. Cafetite,  $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5](\text{H}_2\text{O})$ : crystal structure and revision of chemical formula // Amer. Miner. 2003. Vol. 88. P. 424—429.
- Pekov I. V. Minerals First Discovered on the Territory of the Former Soviet Union. Moscow, 1998. 369 p.
- Self P. G., Buseck P. R. Structure model for kassite,  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  // Amer. Miner. 1991. Vol. 76. P. 283—287.
- Yvon K., Jeitschko W., Parthe E. LAZY PULVERIX — a computer program, for calculating X-ray and neutron diffraction powder patterns // J. Appl. Crystallogr. 1977. Vol. 10. P. 73—74.

Поступила в редакцию  
9 июня 2003 г.

УДК 548.736

ЗВМО, № 3, 2004 г.  
Записки ВМО, N 3, 2004

© Д. члены С. В. КРИВОВИЧЕВ, \* В. Н. ЯКОВЕНЧУК, \*\* Я. А. ПАХОМОВСКИЙ\*\*

### ТОПОЛОГИЯ И СИММЕТРИЯ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО КАРКАСА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ЩЕРБАКОВИТА, $\text{Na}(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

S. V. KRIVOVICHEV, V. N. YAKOVENCHUK, Ya. A. PAKHOMOVSKY. TOPOLOGY AND SYMMETRY OF  
TITANOSILICATE FRAMEWORK IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF SHCHERBAKOVITE,  
 $\text{Na}(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$

\* Санкт-Петербургский государственный университет,  
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9

\*\* Геологический институт, Кольский научный центр РАН,  
184200, Апатиты, Ферсмана, 14

The crystal structure of shcherbakovite,  $\text{Na}(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  (orthorhombic, *Imma*,  $a = 8.1511(4)$ ,  $b = 10.5502(5)$ ,  $c = 13.9784(7)$  Å,  $V = 1202.1(1)$  Å<sup>3</sup>) is refined to  $R_1 = 0.033$  for 1194 unique observed reflections with  $|F_o| \geq 4\sigma|F_{av}|$ . The structure is based upon chains of  $\text{TiO}_6$  octahedra interlinked via  $\text{Si}_4\text{O}_{12}$  chains into three-dimensional framework. Mono- and divalent cations (Na, K, Ba) reside in the framework cavities. Ti position is splitted into two ones which are 0.47 Å apart. It is suggested that there exist both noncentrosymmetric and centrosymmetric modifications of shcherbakovite and batisite which differ one from another by the degree of ordering of the Ti octahedra chains. This phenomenon is very probably a consequence of crystallization conditions. Topology of titanosilicate framework is described in terms of graph theory and the theory of tilings of the three-dimensional space.

## ВВЕДЕНИЕ

Сложный титано-ниобо-силикат натрия, калия и бария шербаковит,  $\text{Na}(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , был открыт Е. М. Еськовой и М. Е. Казаковой (1954) в асфиллит-натролитовой жиле в ризчорритах г. Расвумчорр, Хибинский щелочной массив. Минерал был назван в честь Д. И. Щербакова, выдающегося российского минералога и геохимика, академика АН СССР. С. М. Кравченко и соавторы (1960) описали в Инаглинском массиве (Алдан) бариевый аналог шербаковита батисит,  $\text{Na}(\text{K},\text{Ba})_2(\text{Ti},\text{Nb})_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$ , отличающийся от шербаковита преобладанием бария в одной из внекаркасных катионных позиций. Детальные исследования хибинского шербаковита и его сравнение с батиситом были проведены М. Н. Соколовой и соавторами (1964). Позднее шербаковит и батисит были описаны в целом ряде щелочных комплексов как на территории России, так и за рубежом (Лазебник, Махотко, 1983; Pryce e. a., 1984; Mitchell, 1990; Шарыгин, Владыкин, 1994; Cullers e. a., 1996; Hogarth, 1997; Arsamastsev e. a., 2000; Uvarova e. a., 2003). Недавно исследования батисита и близких по строению титаносиликатов привлекли повышенное внимание исследователей в связи с их интересными физическими свойствами. Как было показано (Gopalakrishnan e. a., 1999), кристаллы батисита нецентросимметричны и обладают важными нелинейно-оптическими свойствами (генерация второй гармоники). Это связывают в первую очередь с присутствием в структуре соединений ряда батисит—шербаковит линейных цепочек  $\dots\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}\dots$  из октаэдров  $\text{TiO}_6$ , связанных *транс*-вершинами. Аналогичными структурными особенностями обладают такие материалы, как ETS-4 и ETS-10, которым в последние годы было посвящено множество научных публикаций (см., например, Braunbarth e. a., 2000; Kuznicki e. a., 2001) [ETS-4 является синтетическим аналогом зорита — минерала, впервые описанного в Ловозерском массиве (Мерьков и др., 1973)].

Кристаллическая структура батисита была решена А. В. Никитиным и Н. В. Беловым (1962) и уточнена в нецентросимметричной пространственной группе *Ima2*. Пионерская работа А. В. Никитина и Н. В. Белова (1962) позволила установить основные структурные особенности батисита. Структура этого минерала представляет собой каркас из цепочек вершинно-связанных октаэдров, объединенных в трехмерный каркас через четырехзвенные кремнекислородные цепочки  $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  (см. также: Пятенко и др., 1976). В пустотах каркаса находятся одновалентные ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) и двухвалентные ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) катионы. В. Шмаль и Э. Тилльманс (Schmahl, Tillmans, 1987) уточнили структуру батисита в центросимметричной пространственной группе *Imcm*, по отношению к которой группа *Ima2*, использованная А. В. Никитиным и Н. В. Беловым (1962), является подгруппой. Однако центросимметричность, отмеченная для структуры батисита (Schmahl, Tillmans, 1987), входит в явное противоречие с нелинейно-оптическими свойствами (Gopalakrishnan e. a., 1999). Р. К. Расцветаева и соавторы (1997) провели структурное исследование К-содержащего батисита в пространственной группе *Ima2*. Как указали эти авторы, батисит может встречаться как в центросимметричной, так и в нецентросимметричной разновидности, что разрешает описанное выше противоречие.

Целью настоящей работы является изложение результатов уточнения структуры шербаковита и детальное изучение ее топологии и симметрии.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы шербаковита, исследованные в этой работе, были обнаружены в натролитовой жиле в пойкилитовых нефелиновых сиенитах г. Эвслогчорр Хибинского массива. Они представляют собой вытянутые по оси *a* и уплощенные по *c* призматические кристаллы (до 2—3 см в длину) светло-коричневого цвета в виде вкрапленников в светло-сером шестоватом агрегате натролита. Щербаковит находится в ассоциации с призматическими кристаллами эгирина черного цвета, уплощенными призматическими

кристаллами серого пектолита, бесцветными зернами апатита и редкими вкрапленниками молибденита и сфалерита. Химический состав зерен щербаковита был определен В. Н. Яковенчуком и соавторами (1999). Химическая формула, рассчитанная на 14 атомов кислорода, выглядит как  $(\text{Na}_{1.22}\text{K}_{1.71}\text{Ba}_{0.17}\text{Ca}_{0.01})_{\Sigma = 3.11}(\text{Ti}_{1.25}\text{Nb}_{0.59}\text{Fe}_{0.08})_{\Sigma = 1.92}\text{Si}_{4.13}\text{O}_{14}$ .

Монокристалльное исследование щербаковита было проведено с использованием дифрактометра Bruker SMART, оснащенного плоским CCD (chargecoupled device) детектором. Массив интенсивностей дифракционных максимумов был получен с монокристалла размером  $0.30 \times 0.22 \times 0.12$  мм. Время выдержки каждого снимка составляло 5 с; всего было получено свыше 1200 снимков при сканировании по оси  $\omega$  с шагом  $0.3^\circ$ , что соответствует более чем половине дифракционной сферы. Параметры элементарной ячейки были рассчитаны методом наименьших квадратов на основе 1741 сильного рефлекса:  $a = 8.1511(4)$ ,  $b = 10.5502(5)$ ,  $c = 13.9784(7)$  Å,  $V = 1202.1(1)$  Å<sup>3</sup>. Массив структурных факторов был получен при помощи программы SAINT после введения соответствующих поправок. Поправка на поглощение была введена полуэмпирическим методом псевдо- $\psi$ -сканирования с использованием 756 рефлексов с  $I > 15\sigma I$  путем моделирования кристалла как эллипсоида. Усреднение симметрично эквивалентных рефлексов привело к индексу  $R_{\text{int}} = 0.040$ .

Ввиду указанного выше вопроса о центросимметричности структуры минералов ряда щербаковит—батисит, уточнение структуры было проведено как в нецентросимметричной группе *Ima2*, так и в центросимметричной группе *Imma*. Для обеих групп были получены близкие кристаллографические факторы сходимости, однако уточнение в группе *Ima2* (как и следовало ожидать) привело к большим величинам стандартных ошибок длин связей и тепловых параметров атомов. Это, безусловно, связано с проблемами корреляции уточняемых параметров атомов, вызванных симметрией их расположения в структуре. Аналогичный эффект наблюдался также для батисита (Schmahl, Tillmans, 1987). В связи с этим нами была выбрана центросимметричная группа *Imma* (см. более детальное обсуждение симметрии щербаковита ниже).

В отличие от предыдущих исследований структуры родственного щербаковиту батисита в щербаковите нами было обнаружено расщепление октаэдрических позиций Ti на две позиции *M*(1) и *M*(2), расположенные друг от друга на расстоянии 0.47 Å. Использование расщепленной модели позволило понизить *R*-фактор с 8.2 до 3.3 %, т. е. примерно на 5 %. Интересно, что тепловые параметры для октаэдрической позиции, полученные для структуры батисита В. Шмалем и Э. Тилльмансом (Schmahl, Tillmans, 1987), отличаются повышенной анизотропией. Величина главной оси эллипсоида тепловых колебаний, параллельная оси октаэдрической цепочки, на порядок выше, чем величины двух других главных осей. Такое же поведение наблюдалось нами для щербаковита до того, как в структурную модель было введено расщепление октаэдрической позиции.

Структура щербаковита была уточнена до  $R_1 = 3.3$  % ( $wR_2 = 10.2$  %) для 1194 рефлексов с  $|F_{\text{ml}}| \geq 4\sigma |F_{\text{ml}}|$ . Окончательная модель включала координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 1). Межатомные расстояния приведены в табл. 2. Таблица измеренных и вычисленных структурных амплитуд может быть получена у первого автора этой статьи по запросу.

## ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ С БАТИСИТОМ

Основу структуры щербаковита составляют два типа цепочек, изображенные на рис. 1. Октаэдрические цепочки TiO<sub>6</sub>, образованы вершинным объединением октаэдров TiO<sub>6</sub> (рис. 1, а). Кремнекислородные цепочки Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (рис. 1, б) имеют периодичность 4. Как октаэдрические, так и тетраэдрические цепочки вытянуты вдоль оси *a* и, соединяясь вершинами полиэдров, образуют трехмерный каркас, в пустотах которого расположены одно- и двухвалентные катионы (Na, K, Ba) (рис. 2). Последние находятся в структуре в трех симметрично независимых позициях: *A*(1) и *A*(2) имеют заселенности  $K_{0.80}\text{Ba}_{0.20}$  и  $K_{0.80}\text{Na}_{0.20}$  соответственно, тогда как позиция Na целиком заполнена Na.

Таблица 1

Координаты и тепловые параметры ( $\times 10^4 \text{\AA}^2$ ) атомов в кристаллической структуре шербаковита

Atomic coordinates and displacement parameters ( $\times 10^4 \text{\AA}^2$ ) for shcherbakovite

Атом	x	y	z	$U_{iso}$
A(1)	0	1/4	0.24529(4)	230(2)
A(2)	1/2	1/4	0.68860(7)	268(3)
Na	0	1/4	0	441(6)
M(1)	0.2231(3)	1/4	0.47225(8)	139(2)
M(2)	0.2812(4)	1/4	0.46960(12)	158(4)
Si	0.19482(4)	0.52398(4)	0.35562(3)	127(2)
O(1)	0	1/4	0.0395(2)	239(6)
O(2)	0.27726(17)	0.38217(13)	0.56861(10)	194(3)
O(3)	0.25045(9)	0.37917(14)	0.13127(11)	233(3)
O(4)	0	1/4	0.4774(2)	265(6)
O(5)	0	0.5357(3)	0.3556(3)	552(10)
O(6)	1/4	0.5738(2)	1/4	318(6)

$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
260(3)	207(3)	223(3)	0	0	0
233(4)	218(4)	353(5)	0	0	0
303(8)	525(11)	495(11)	-221(9)	0	0
224(5)	95(3)	98(3)	0	-14(4)	0
245(10)	116(4)	114(4)	0	-4(5)	0
154(2)	118(2)	119(2)	-32(15)	-3(2)	-1(2)
262(13)	242(14)	214(14)	0	0	0
194(6)	150(6)	140(6)	-34(5)	24(5)	-20(5)
404(8)	126(6)	168(6)	-18(5)	-8(6)	-32(5)
225(13)	240(14)	329(16)	0	0	0
142(9)	507(19)	1010(30)	-148(17)	0	0
686(17)	158(9)	111(8)	0	75(9)	0

Таблица 2

Избранные межатомные расстояния (Å) в структуре шербаковита

Selected bond lengths (Å) for shcherbakovite

A(1)-O(1)	2.877(3)	Na-O(2) e, f, n, o	2.400(1) 4×	M(2)-O(1) d	1.788(4)
A(1)-O(3) a, b, c	2.927(2) 4×	Na-O(1) p	2.6947(6) 2×	M(2)-O(2) c	1.965(2) 2×
A(1)-O(3) d, e, f, g	2.995(2) 4×	<Na-O>	2.50	M(2)-O(3) d, f	1.978(2) 2×
A(1)-O(4)	3.244(4)			M(2)-O(4)	2.294(4)
<A(1)-O>	2.98	M(1)-O(4)	1.820(3)	<M(2)-O>	1.99
		M(1)-O(2) c	1.988(2) 2×		
A(2)-O(2) c, h, i	2.838(2) 4×	M(1)-O(3) d, f	2.000(2) 2×	Si-O(5)	1.5928(5)
A(2)-O(6) j, k, l, m	2.889(2) 4×	M(1)-O(1) d	2.263(3)	Si-O(2)20	1.598(1)
A(2)-O(1)	3.188(3)	<M(1)-O>	2.01	Si-O(3) f	1.602(2)
A(2)-O(5) k, l	3.250(4)			Si-O(6)	1.6305(9)
<A(1)-O>	2.93			<Si-O>	1.61

Преобразования симметрии:

$a=-x, -y+1/2, z; b=-x, y, z; c=x, -y+1/2, z; d=-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2; e=x-1/2, y, -z+1/2; f=-x+1/2, y, -z+1/2; g=x-1/2, -y+1/2, -z+1/2; h=-x+1, -y+1/2, z; i=-x+1, y, z; j=-x+1, -y+1, -z+1; k=x+1/2, y-1/2, z+1/2; l=-x+1/2, -y+1, z+1/2; m=x, y-1/2, -z=1; n=-x+1/2, -y+1, z-1/2; o=x-1/2, -y+1, z-1/2; p=-x, -y+1, -z; r=x, -y+1, -z+1$

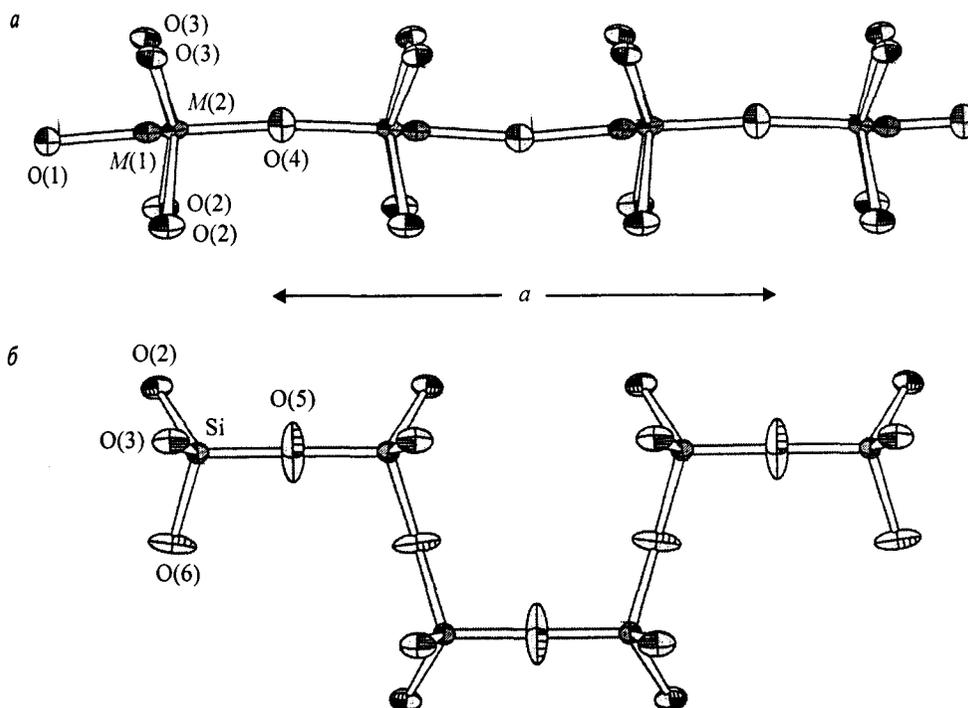


Рис. 1. Тетраэдрическая (а) и октаэдрическая (б) цепочки в структуре щербаковита. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены на уровне 50%-ной вероятности.

Fig. 1. Tetrahedral (a) and octahedral (b) chains in the shcherbakovite structure; ellipsoids of thermal vibrations are drawn at the 50 % probability level.

Катионы  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  и  $Fe^{3+}$  занимают две позиции  $M(1)$  и  $M(2)$  [как уже указывалось,  $M(1) - M(2) = 0.47 \text{ \AA}$ ]. Координации обеих позиций сильно искажены: они включают одну укороченную связь  $M-O$  ( $1.788-1.820 \text{ \AA}$ ), четыре «средние» связи ( $1.965-2.000 \text{ \AA}$ ) и одну длинную связь ( $2.263-2.294 \text{ \AA}$ ). Такое искажение характерно для октаэдрической координации переходных металлов с электронной подоболочкой  $d^0$  и обычно объясняется исходя из эффекта Яна—Теллера второго порядка (Kunz, Brown, 1995). Такое же искажение наблюдается в структурах многих минералов, содержащих октаэдрически координированные катионы  $Ti^{4+}$  (Krivovichev e. a., 2003; Krivovichev, Armbruster, 2004). Интересно, что такое же искажение наблюдалось для структуры нецентросимметричного батисита Р. К. Расцветаевой и соавторами (1997), тогда как уточнение структуры батисита В. Шмалем и Э. Тилльмансом (Schmahl, Tillmans, 1987) дает более или менее правильную октаэдрическую координацию. Необходимо подчеркнуть, что в нашем исследовании структуры щербаковита расщепление октаэдрических позиций наблюдалось как для групп  $Ima2$  и  $Imta$ , так и для триклинной группы  $I$ . Иными словами, расщепление позиции не является артефактом уточнения структуры в центросимметричной группе.

Суммарная заселенность позиций  $M(1)$  и  $M(2)$  составляет  $Ti_{0.70}Nb_{0.25}Fe_{0.05}$ . Уточненные факторы рассеяния позиций  $M(1)$  и  $M(2)$  составляют 16.7 и 10.3e соответственно. Если принять равные заселенности позиций  $M(1)$  и  $M(2)$  атомами  $Ti$ ,  $Nb$  и  $Fe$ , то они будут соответствовать  $Ti_{0.43}Nb_{0.15}Fe_{0.03}$  для  $M(1)$  и  $Ti_{0.27}Nb_{0.10}Fe_{0.02}$  для  $M(2)$ . Таким образом, позиция  $M(1)$  заселена на 61 %, тогда как позиция  $M(2)$  — на 39 %.

Отличительной особенностью структуры батисита в ее нецентросимметричном варианте (Р. К. Расцветаева и др., 1997) является полярность цепочек октаэдров  $TiO_6$ . Ось цепочки составляет чередование коротких ( $\sim 1.8 \text{ \AA}$ ) и длинных ( $\sim 2.3 \text{ \AA}$ ) связей  $Ti-O$ . При этом векторы, соответствующие коротким связям, имеют одинаковую

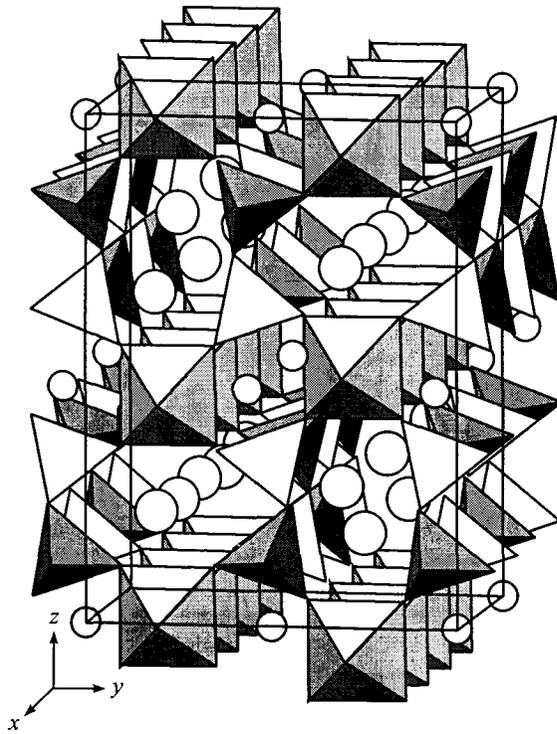


Рис. 2. Кристаллическая структура щербаковита. Атомы К и Na изображены как большие и малые шары соответственно.

Fig. 2. Crystal structure of shcherbakovite. K and Na atoms are shown as large and small circles, respectively.

ориентацию в структуре, что и обуславливает отсутствие в ней центра симметрии. В щербаковите и центросимметричном батисите (Schmahl, Tillmans, 1987), по всей видимости, имеет место разупорядочение цепочек октаэдров: векторы коротких связей  $Ti \rightarrow O$  ориентированы во взаимно противоположных направлениях. При этом расположение ориентированных «вверх» и ориентированных «вниз» цепочек октаэдров является разупорядоченным, что имеет своим следствием появление центра симметрии и отсутствие нелинейно-оптических свойств у батисита, исследованного В. Шмалем и Э. Тилльмансом (Schmahl, Tillmans, 1987).

В связи со всем вышесказанным, представляется возможным выделять две разновидности батисита: центросимметричную (разупорядоченную) и нецентросимметричную (упорядоченную). Важно отметить, что разупорядоченность имеет здесь не динамический, а статистический характер. Можно предположить, что такая же ситуация может наблюдаться и для щербаковита. По всей видимости, упорядоченность структуры минералов ряда батисит—щербаковит зависит от условий образования минералов и как таковая является типоморфным признаком. Для проверки этой гипотезы представляет интерес систематическое структурное исследование батисита и щербаковита из разных месторождений. Необходимо заметить, что близкое по сути явление упорядоченности и разупорядоченности как типоморфного признака наблюдается в везувианах, для которых возможны по крайней мере две симметричные разновидности: разупорядоченная центросимметричная (пр. гр.  $P4/nnc$ ), образующаяся при высоких температурах, и упорядоченная нецентросимметричная ( $P4nc$ ), образующаяся при низких температурах [существует также низкотемпературная центросимметричная разновидность (пр. гр.  $P4/n$ )] (Allen, Burnham, 1992; Armbruster, Gnos, 2000).

### ТОПОЛОГИЯ И ГЕОМЕТРИЯ ТИТАНОСИЛИКАТНОГО КАРКАСА

Описание топологии трехмерных кристаллических построек является одной из сложнейших задач кристаллохимии. Для тетраэдрических каркасов, наблюдаемых в структурах цеолитов, эта задача по сути решена. Представление каркаса в виде трехмерного 4-связного графа (сетки) позволило не только систематизировать все известные цеолитные каркасы, но и выявить родство между многими из них, основное на присутствии одинаковых полиэдрических единиц в разных графах (Smith, 2000). Для каркасов, состоящих из полиэдров разного типа (например, из тетраэдров и октаэдров), задача серьезно усложняется, так как топологических возможностей для объединения разных полиэдров становится значительно больше. Сравнительно недавно нами была предложена новая система для классификации каркасов, составленных из тетраэдров и октаэдров, связанных друг с другом по вершинам (Krivovichev, 2002). Частично эта система была опробована при описании сложных каркасов, наблюдаемых в минералах группы лабунцовита (Кривовичев и др., 2003).

Титаносиликатный каркас в структуре шербаковита состоит из тетраэдров и октаэдров, соединенных между собой только по вершинам. Топологическая структура такого каркаса может быть изучена посредством его представления в виде трехмерного графа, состоящего из черных и белых вершин. Черные вершины символизируют октаэдры  $TiO_6$ , тогда как белые вершины соответствуют тетраэдрам  $SiO_4$ . Две соседние вершины связываются отрезком только в том случае, если координационные полиэдры, соответствующие данным вершинам, объединены между собой. Построенный таким образом трехмерный черно-белый граф, описывающий топологию титаносиликатного каркаса в шербаковите, изображен на рис. 3, *a*. Как и граф каркаса в структуре минералов группы лабунцовита, этот граф может быть описан как сконструированный из полиэдрических субъединиц с черными и белыми вершинами. Эти полиэдры изображены на рис. 3, *б*, *в* и *г*. Их топологическая структура может быть описана гранным символом, который указывает, сколько и каких граней содержится в данном полиэдре. При этом сами грани представляются в виде многоугольников, а в гранном символе указывается число вершин этих многоугольников. Например, полиэдр, изображенный на рис. 3, *б*, имеет гранный символ  $6^4 4^2$ , что говорит о том, что полиэдр имеет четыре шестиугольные грани и две четырехугольные грани. Равным образом полиэдры, изображенные на рис. 3, *в* и *г*, имеют гранные символы  $4^6$  и  $6^2 4^2$  соответственно. Заметим, что полиэдр  $6^4 4^2$  является производным от гексагональной призмы, полиэдр  $4^6$  топологически изоморфен кубу, а полиэдр  $6^2 4^2$  может быть получен из по-

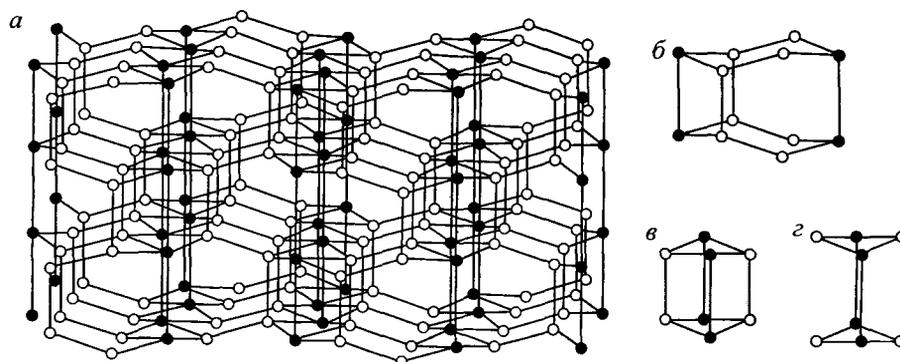


Рис. 3. Черно-белый граф, соответствующий топологии титаносиликатного каркаса в структуре шербаковита (*a*) (октаэдры и тетраэдры показаны как черные и белые шарики соответственно); полиэдрические субъединицы графа (*б*, *в* и *г*). См. пояснения в тексте.

Fig. 3. Black-and-white graph corresponding to the topology of titanosilicate framework in the shcherbakovite structure (*a*): octahedra and tetrahedra are shown as black and white balls, respectively; *б*, *в* and *г* — polyhedra subunits of the graph.

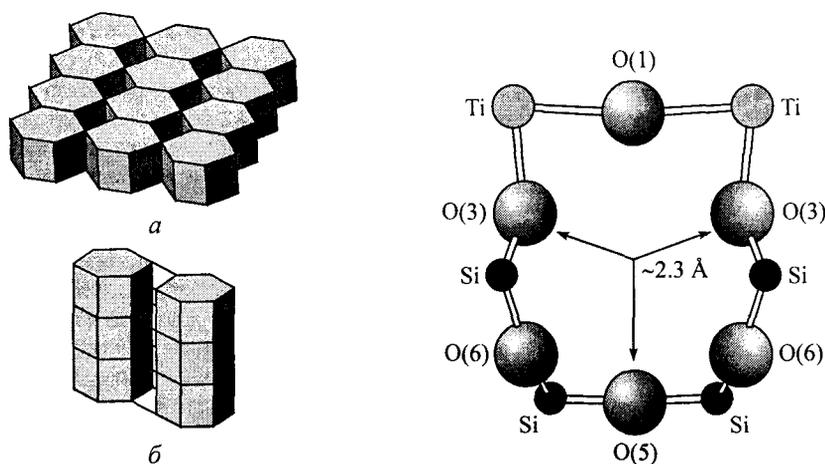


Рис. 4. Разбиение трехмерного пространства на гексагональные и ромбические призмы, соответствующие топологии титаносиликатного каркаса в шербаковите.

Fig. 4. Tiling of three-dimensional space into hexagonal and orthorhombic prisms that corresponds to the topology of titanosilicate framework in shcherbakovite.

Рис. 5. Атомная структура шестиугольного «окна» в титаносиликатном каркасе шербаковита.

Fig. 5. Atomic structure of the hexagonal «window» in titanosilicate framework of shcherbakovite.

лиэдра  $4^6$  удалением двух противоположных параллельных ребер. Важно отметить, что полиэдрические субъединицы не являются полиэдрами в классическом значении, так как могут содержать и 2-связные вершины.

Как и каркас в структуре минералов группы лабунцовита (Кривовичев и др., 2003), топологическая структура шербаковитового каркаса может быть описана в рамках теории разбиений трехмерного пространства на выпуклые многогранники. Такая модель шербаковитового каркаса изображена на рис. 4. Разбиение состоит из гексагональных и ромбических призм и является диэдральным, т. е. состоит из полиэдров двух типов (Grünbaum, Shephard, 1986). Гексагональные призмы укладываются в слои, как указано на рис. 4, а. Соотношение соседних слоев схематично представлено на рис. 4, б.

Важным вопросом для титаносиликатов и близких им по строению соединений является вопрос об их пористости, что важно для возможных технологических приложений. В структуре шербаковита порами максимального размера являются шестиугольные «окна», составленные объединением двух октаэдров и четырех тетраэдров (эти «окна» принадлежат полиэдрической субъединице  $6^4 2^2$ ) (рис. 3, б). Атомная структура одного из двух симметрично неэквивалентных шестиугольных «окон» изображена на рис. 5. Эффективный размер пор составляет около 2.3 Å (с учетом радиусов ионов  $O^{2-}$ , принятых равными 1.35 Å). Таким образом, шербаковит и близкий к нему по структуре и составу батисит в принципе могут быть использованы как ионообменники для таких катионов как  $Sr^{2+}$  [ионный радиус для координационного числа 6—1.18 Å (Shannon, 1976)].

#### Список литературы

- Еськова Е. М., Казакова М. Е. Щербаковит — новый минерал // Докл. АН СССР. 1954. Т. 39. С. 837—840.  
 Кравченко С. М., Власова Е. В., Пиневиц Н. Г. Батисит — новый минерал // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 657—660.  
 Кривовичев С. В., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Общая кристаллохимическая характеристика минералов группы лабунцовита. Минералы группы лабунцовита / Под ред. Д. Ю. Пушаровского. М.: Наука, 2003. С. 20—31.

- Лазебник К. А., Махотко В. Ф. Редкие минералы — калиевый батисит и кальциостронцианит в чароитовых породах // Минер. журн. **1983**. Т. 5. № 3. С. 81—84.
- Мерьков А. Н., Буссен И. В., Гойко Е. А., Кульчицкая Е. А., Меньшиков Ю. П., Недорезова А. П. Раит и зорит — новые минералы из Ловозерских тундр // ЗВМО. **1973**. Т. 102. № 1. С. 54—62.
- Никитин А. В., Белов Н. В. Кристаллическая структура батисита  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14} = \text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{O}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$  // Докл. АН СССР. **1962**. Т. 146. С. 1401—1403.
- Пятенко Ю. А., Воронков А. А., Пудовкина З. В. Минералогическая кристаллохимия титана. М.: Наука, **1976**. 155 с.
- Расцветаева Р. К., Пуцаровский Д. Ю., Конев А. А., Евсюнин В. Г. Кристаллическая структура К-содержащего батисита // Кристаллография. **1997**. Т. 42. С. 837—840.
- Соколова М. Н., Бутова Т. А., Рудницкая Е. С. О щербаковите Хибинских тундр // ЗВМО. **1964**. Т. 93. № 6. С. 641—654.
- Шарыгин В. В., Владыкин Н. В. Физико-химические условия образования лампроитов Вальдгее Хиллс (Западная Австралия) // Геол. геофиз. **1994**. Т. 35. № 4. С. 59—66.
- Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, **1999**. 326 с.
- Allen F. M., Burnham C. W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 1—18.
- Armbruster T., Gnos E.  $P4/n$  and  $P4nc$  long-range ordering in low-temperature vesuvianites // *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. P. 563—569.
- Arzamastsev A. A., Belyatsky B. V., Arzamastseva L. V. Agpaitic magmatism in the northeastern Baltic Shield: a study of the Niva intrusion, Kola Peninsula, Russia // *Lithos*. **2000**. Vol. 51. P. 27—46.
- Braunbarth C., Hillhouse H. W., Nair S., Tsapatsis M., Burton A., Lobo R. F., Jacobinas R. M., Kuznicki S. M. Structure of strontium ion-exchanged ETS-4 microporous molecular sieves // *Chem. Mater.* **2000**. Vol. 12. P. 1857—1865.
- Cullers R. L., Dorais M. J., Berendsen P., Chaudhuri S. Mineralogy and petrology of Cretaceous subsurface lamproite sills, southeastern Kansas, USA // *Lithos*. **1996**. Vol. 38. P. 185—206.
- Gopalakrishnan J., Ramesha K., Kasthuri R. K., Pandey S. In search of inorganic nonlinear optical materials for second harmonic generation // *J. Solid State Chem.* **1999**. Vol. 148. P. 75—80.
- Grunbaum B., Shephard G. C. Tilings and Patterns. W. H. Freeman. New York, **1986**.
- Hogarth D. D. Mineralogy of leucite-bearing dikes from Napoleon Bay, Baffin Island: multistage Proterozoic lamproites // *Canad. Miner.* **1997**. Vol. 35. P. 53—78.
- Krivovichev S. V. Crystal chemistry and systematics of microporous titano- and niobosilicate minerals with chains of corner-sharing octahedra // 18<sup>th</sup> Gen. IMA Meeting, 1—6 September 2002, Edinburgh, Scotland, Abstr. P. 118.
- Krivovichev S. V., Armbruster T. The crystal structure of jonesite,  $\text{Ba}_2(\text{K},\text{Na})[\text{Ti}_2(\text{Si}_5\text{Al})\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$ : a first example of titanosilicate with porous double layers // *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 314—318.
- Krivovichev S. V., Armbruster T., Yakovenchuk V. N., Pakhomovsky Ya. A., Men'shikov Yu. P. Crystal structures of lamprophyllite-2M and lamprophyllite-2O from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia // *Eur. J. Miner.* **2003**. Vol. 15. P. 711—718.
- Kunz M., Brown I. D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated  $d^0$  transition metals // *J. Solid State Chem.* **1995**. Vol. 112. P. 395—406.
- Kuznicki S. M., Bell V. A., Nair S., Hillhouse H. W., Jacobinas R. M., Braunbarth C. M., Toby B. H., Tsapatsis M. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules // *Nature*. **2001**. Vol. 412. P. 720—724.
- Mitchell R. H. Shcherbakovite in leucite phlogopite lamproites from the Leucite Hills, Wyoming // *Miner. Mag.* **1990**. Vol. 55. P. 645—646.
- Pryce M. W., Hodge L. C., Criddle A. J. Jeppite, a new potassium-barium-iron titanate from Walgidee Hills, Western Australia // *Miner. Mag.* **1984**. Vol. 48. P. 263—266.
- Schmahl W. W., Tillmanns E. Isomorphic substitutions, straight silicon-oxygen-silicon geometry, and disorder of tetrahedral tilting in batisite  $(\text{Ba},\text{K})(\text{K},\text{Na})\text{Na}(\text{Ti},\text{Fe},\text{Nb},\text{Zr})\text{Si}_4\text{O}_{14}$  // *N. Jb. Miner., Mh.* **1987**. S. 107—118.
- Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* **1976**. Vol. 32. P. 751—767.
- Smith J. V. Microporous and Other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series. Vol. IV/14A: Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; New York, **2000**.
- Uvarova Yu. A. e. a. The crystal chemistry of shcherbakovite from the Khibina Massif, Kola Peninsula, Russia // *Canad. Miner.* **2003**. Vol. 41. P. 1193—1202.

Поступила в редакцию  
18 ноября 2003 г.