

На правах рукописи

Аксенов Сергей Михайлович

**МОДУЛЯРНОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ
АНИОНАМИ**

1.4.4. Физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук
в виде научного доклада**

Апатиты – 2022

Работа выполнена в лаборатории арктической минералогии и материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН)

Научные консультант: **Чуканов Никита Владимирович**, доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка

Официальные оппоненты: **Шевельков Андрей Владимирович**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», заведующий кафедрой

Кузьмичева Галина Михайловна, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», г. Москва, профессор

Дмитриенко Владимир Евгеньевич, доктор физико-математических наук, ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Москва, главный научный сотрудник

Ведущая организация Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва

Защита состоится « ____ » _____ 2023 г. в ____ часов ____ минут на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте _____ организации по адресу: <http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент

А.С. Потапов

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ	
1. Модулярность и политипия соединений со смешанными анионами.....	10
1.1. Модулярность гетерофиллосиликатов – соединений с трехслойными НОН-модулями	10
1.2. Изомерия слоев и модулярность соединений, содержащих 5f-элементы.....	14
1.3. Кристаллохимия соединений с разупорядоченными модулями. OD-структуры	17
1.4. Особенности модулярного строения многослойных представителей семейства канкринита	22
1.5. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с двумя и более типами слоистых модулей	24
2. Топологические особенности соединений со смешанными анионами..	25
2.1. Особенности стехиометрии соединений с тетраэдрическими и гетерополиэдрическими каркасами	25
2.2. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов в структурах цирконо- и титано-силикатов	25
2.3. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов, образованных с участием переходных 3d-элементов	29
2.4. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов, образованных с участием переходных 4f-элементов	34
2.5. Топологические особенности смешанных каркасов, образованных с участием 5f-элементов в различных степенях окисления	37
2.6. Топологические особенности смешанных каркасов, образованных разноразмерными тетраэдрами и треугольниками: особенности кристаллохимия борофосфатов.....	40
2.7. Топологические особенности октаэдрических и «антицеолитных» каркасов.....	42
3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	46
4. Цитируемая литература.....	47
5. Публикации по теме диссертации	51

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Развитие современной кристаллографии и кристаллохимии подразумевает широкое использование компьютерных расчетов, позволяющих не только анализировать детали строения уже известных кристаллических структур, но и предсказывать новые. Более того, развитие квантово-химических расчетов, реализованных в большом числе методов, подходов и алгоритмов, позволяет моделировать новые кристаллические структуры соединений в широком интервале температур и давлений, а также прогнозировать их различные физические свойства. Другим направлением современной кристаллографии является кристаллохимический дизайн новых материалов. В основе одного из подходов лежит поиск новых соединений, базирующийся на их контролируемом синтезе. Этот «синтонный» метод (или кластерный, представляющий комбинацию квантовохимических и топологических расчетов с использованием фундаментальных строительных единиц – «блоков» или т.н. «синтонов», – наиболее актуален для органических веществ и широко распространен в фармацевтической промышленности для поиска новых лекарственных препаратов [1]. Результатом такого подхода может служить массовое изучение сравнительно нового класса соединений с метал-органическими каркасами (MOF), сформированными за счет комбинации модулей различного типа [2], которые рассматриваются в качестве перспективных материалов с широкими вариациями их применений [3,4]. Использование топологического анализа кристаллических структур таких соединений, базирующегося на методах и подходах дискретной кристаллографии, позволяет моделировать новые структуры и, в частности, и способы их «сборки» из блоков различного типа [5].

Аналоги такого кластерного подхода хорошо известны в современной структурной и минералогической кристаллографии, которые близки к хорошо известному «модулярному» подходу, рассматривающему кристаллические структуры минералов как совокупность объединения фундаментальных строительных единиц, повторяющихся от структуры к структуре [6–8]. При этом структуры отдельных соединений могут быть результатом чередования как одного, так и нескольких типов таких блоков. Данный подход тесно связан с политипией, разупорядоченными OD-структурами (order-disorder – порядок/беспорядок [9,10]) и полисоматическими сериями [11–13].

Еще одним параллельным развитием современной компьютерной кристаллографии является детальный анализ кристаллических структур, а именно топологических особенностей катионных сеток, формирующих каркасы [14,15], что в области неорганической химии и минералогии наиболее актуально для изучения цеолитов и цеолитоподобных

материалов. Данный подход, в основе которого лежит разбиение пространства на полиэдры Вороного-Дирихле [16,17], реализован в программе ToposPro [18], которая позволяет в автоматическом режиме анализировать большое число кристаллических структур с различными типами химических связей.

Детальный анализ структурных типов природных и синтетических цеолитов с тетраэдрическими каркасами позволил установить особенности строения их каркасов, и, в частности, выявить наиболее встречающиеся тетраэдрические блоки – тайлинги [19]. В обзоре Блатовой и др. [19] рассмотрены только «классические» цеолиты, структуры которых содержат лишь тетраэдрические каркасы, в то время как большое число микропористых соединений характеризуется наличием каркасов, образованных с помощью TO_4 -тетраэдров и MO_n -полиэдров (M – преимущественно переходные металлы: Ti, Nb, Zr, Sn, Fe, Mn и др.; $n = 5, 6$) – так называемые MT -каркасы [20–22]. Такие гетерополиэдрические цеолитоподобные материалы также характеризуются полезными физическими и химическими свойствами [23–25] и вызывают интерес (особенно титаносиликаты) в качестве ионообменников из-за их эффективного (нередко селективного) поглощения ионов тяжелых металлов, в том числе токсичных и радиоактивных (например, Cs^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} и др.), из водных растворов [26,27]. Кроме того, силикаты с гетерополиэдрическими каркасами стабильны при высоких давлениях [28–31] и могут использоваться в качестве эффективных матриц для захоронения ядерных отходов. Замена части тетраэдров полиэдрами переходными элементами (например, лантаноидами) приводит к проявлению одним материалом одновременно нескольких свойств – каталитических и оптических, что делает их привлекательными для использования в современной индустрии светодиодов в качестве селективных люминофоров [32].

Целью работы является топологический и модулярный анализ кристаллических структур минералов и неорганических соединений со смешанными (состоящими из разносортных тетраэдров с разной степенью связности) и гетерополиэдрическими каркасами, а также выделение фундаментальных строительных блоков и установление кристаллохимического родства между различными структурными типами.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Рентгеноструктурный анализ минералов и неорганических соединений, характеризующихся наличием смешанных тетраэдрических и гетерополиэдрических каркасов или обладающих модулярным (в том числе политипным) строением.
2. Теоретический анализ топологии кристаллических структур и сравнение тайлингов (MT -кластеров) гетерополиэдрических каркасов с тайлингами (T -кластерами) классических тетраэдрических цеолитов.

Изучение полиморфизма смешанных каркасов и влияния локального гетерополиэдрического изоморфизма на топологию каркасов.

3. Модулярный анализ кристаллических структур с выделением крупных стабильных фрагментов-модулей, которые являются родственными для значительного числа кристаллических структур как природных, так и синтетических соединений. Предсказание новых структурных типов на основе комбинации модулей различного типа.

Научная новизна работы

Как уже было отмечено выше, цеолиты и цеолитоподобные материалы привлекают интерес благодаря широкому спектру физических и химических свойств. Развитие вычислительных методов позволило быстро анализировать большие объемы данных, в том числе связанные с особенностями строения кристаллических структур различных химических соединений. В рамках подхода к анализу топологии кристаллических структур, развиваемого проф. В.А. Блатовым и Д.Прозерпио ранее были рассмотрены кристаллические структуры классических цеолитов с тетраэдрическими каркасами и выделены наиболее встречаемые топологические единицы - тайлинги. Однако большое число цеолитоподобных соединений со смешанными каркасами так и остались не охарактеризованными, хотя по числу представителей они значительно превосходят тетраэдрические аналоги. Развивая общую теорию топологии и стехиометрии смешанных каркасов, был дан систематический анализ кристаллических структур природных и синтетических микропористых соединений с цеолитоподобными структурами. Были найдены родственные блоки (модули), повторяющиеся как в тетраэдрических, так и в гетерополиэдрических структурах. Сформулированные цели и задачи являются новыми для данного направления, что позволит внести весомый вклад в современную структурную и минералогическую кристаллографию и кристаллохимию. Известное направление модулярной кристаллографии также получило свое развитие и было существенно обогащено новыми примерами, что способствовало выявлению новых фундаментальных закономерностей строения отдельных полисоматических групп.

Новизна всех результатов исследования подтверждается публикациями в научных журналах из списка Web of Science и Scopus.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы связана с более глубоким пониманием принципов строения природных и синтетических неорганических соединений, что позволяет выявлять основные кристаллохимические закономерности. Широкое применение топологических расчетов также позволило проанализировать особенности строения цеолитоподобных материалов с гетерополиэдрическими каркасами, что дало возможность для их дальнейшего сравнения с классическими цеолитами, характеризующимися наличием

тетраэдрических каркасов. Применение методов модулярной кристаллографии и кристаллохимии, в сочетании с теоретическими топологическими расчетами, позволяет предсказывать новые гипотетические структурные типы соединений, а также анализировать их потенциальные физические и химические свойства. Все это определяет практическую значимость диссертационной работы, в которой решаются методологические проблемы поиска новых кристаллических структур и установления взаимосвязи состав-структура-свойства.

Методология и методы исследования

В основе работы лежит кристаллохимический анализ структур минералов и неорганических соединений с использованием современной программы ToposPro и банков данных неорганических кристаллических структур ICSD, а также банков данных гипотетических цеолитов Hypothetical Zeolite Database. Изучение кристаллических структур проводилось на монокристалльных дифрактометрах Bruker SMART APEX II, SMART APEX II DUO, XtaLAB Supernova и Oxford Xcalibur (с CCD и HyPix-детекторами), оснащённых низко- и высокотемпературными приставками. При расшифровке кристаллических структур использованы кристаллографические программы структурного анализа Jana2006, SHELX и Olex.

На защиту выносятся:

1. Закономерности строения микропористых цеолитоподобных природных и синтетических соединений со смешанными каркасами позволили выявить их топологическое родство с классическими цеолитами с тетраэдрическими каркасами, что выражается в наличии общих типов тайлингов, в большинстве случаев соответствующих фундаментальным строительным единицам (FBU).
2. Модулярность строения природных и синтетических соединений является распространенным явлением, хорошо согласующимся с принципами минимальной структурной сложности, при этом модулярные структуры характеризуются близким набором фундаментальных строительных единиц.
3. Наличие в структурах повторяющихся модулей создает предпосылки к проявлению полисоматизма и формированию соответствующих полисоматических серий с большим числом гибридных структур. Дальнейшее использование подхода модулярной кристаллографии в комбинации с симметричным OD-анализом позволяет предсказывать как различные энергетически стабильные политипы, так и всевозможные гибридные структуры.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность представленных результатов определяется использованием комплекса современных методов анализа состава, структуры и свойств изучаемых минералов и синтетических соединений. Для теоретических расчетов использовались самые современные

компьютерные программы, характеризующиеся высокой воспроизводимостью результатов. Все полученные результаты и сделанные на их основе выводы находятся в согласии с опубликованными в научной литературе данными о кристаллохимии и структурных особенностях неорганических кислородных соединений.

Результаты работы апробировались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2011, 2013, 2016, 2018; Приэльбрусье, 2021); International meeting «Order, Disorder and Properties of Oxides» (Лоо, 2012, 2013, 2014); Международный междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (2018); Всероссийская молодежная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2012, 2015, 2018, 2020, 2021); Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (Гатчина, 2013, 2018); Юшкинские чтения (Сыктывкар, 2013, 2014, 2016, 2018); III International Conference “Crystallogenesis and Mineralogy” (Новосибирск, 2013); Conference on Raman and Luminescence Spectroscopy in Earth Sciences. CORALS-2013 (Вена, 2013); European Crystallographic Meeting (Варвик, 2013); 5th International Geoscience Student Conference (IGSC 5) (Нижний Новгород, 2014); International conference “Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals (Екатеринбург, 2014; Апатиты, 2019); Байкальский материаловедческий форум (Улан-Уде, 2015, 2018); 8th International Siberian Early Career GeoScientist Conference (Новосибирск, 2016); Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); Уральская минералогическая школа (Екатеринбург, 2017); XVIII Всероссийская школа – семинар по проблемам физики конденсированного состояния вещества (СПФКС–18) (Екатеринбург, 2017); Российская молодежная научно-практическая школа «Новое в познании процессов рудообразования» (Москва, 2017); The 6.5th Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec (CEMWOQ-6.5) (он-лайн, 2020); IV Conference and School for Young Scientists “Non-ambient diffraction and nanomaterials” (NADM-4) (Санкт-Петербург, 2020); Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ВЕСЭМПГ-2021) (Москва, 2021); SIAM Conference on Mathematical Aspects of Materials Science - MS 21 (он-лайн, 2021); IUCr Congress (Прага, 2021); Международная конференция молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика» (Москва, 2021).

По материалам диссертации автор выступал с несколькими пленарными и “keynote” докладами на Международных конференциях: XXII Meeting of the International Mineralogical Association (IMA2018) (Мельбурн, 2018); 32nd European Crystallographic Meeting (Вена, 2019); MACSMIN: Mathematics and Computer Science for Materials Innovation (он-лайн, 2021).

Работа выполнена в рамках Государственных заданий, а также при финансовой поддержке грантов Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №№ МК-4990.2014.5, МК-8033.2016.5, грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 14-05-31150-мол-а, 16-05-00739-а, 16-35-60101-мол-а-дк, 18-29-12005 и Российского научного фонда №№ 15-17-30019, 19-77-10013, 20-77-10065.

Публикации по теме диссертации

Основные результаты диссертационной работы достаточно полно изложены в 64 статьях в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертационных исследований, в том числе за последние 10 лет (2013–2022 гг.) – 3 обзора и 34 статьи в научных изданиях первого (Q1) и второго (Q2) квартилей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора.

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных автором в сотрудничестве с коллегами в период с 2009 по 2022 гг. Личный вклад заключается в постановке целей и задач исследований, планировании экспериментов, проведении рентгеноструктурных исследований природных и синтетических соединений, поиске и расшифровке их кристаллических структур, сравнительном кристаллохимическом анализе полученных данных и установлении закономерностей строения между родственными соединениями, выявлении топологических особенностей, обработке и обобщении результатов, формулировке выводов и подготовке рукописей публикаций.

Соответствие паспорта научной специальности

Диссертационная работа Аксенова Сергея Михайловича является существенным вкладом в развитие современной неорганической кристаллохимии и структурной химии природных и синтетических неорганических соединений и изучении их кристаллических структур методами рентгеноструктурного анализа, а также применении топологических методов при сравнении и систематике неорганических соединений. Материалы, изложенные в диссертационной работе, соответствуют п. 1 «Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик» и п. 10 «Создание и разработка методов компьютерного моделирования строения и механизмов превращений химических соединений на основе представлений квантовой механики, различных топологических и статистических методов, включая методы машинного обучения, методов молекулярной механики и молекулярной динамики, а также подходов типа структура-свойства» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки).

1. МОДУЛЯРНОСТЬ И ПОЛИТИПИЯ СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ АНИОНАМИ.

1.1. Модулярность гетерофиллосиликатов – соединений с трехслойными *НОН*-модулями

1.1.1. Кристаллохимия минералов группы лампрофиллита

Родственные лампрофиллиту минералы относятся к обширному структурному семейству гетерофиллосиликатов, основу структур которых составляют трехслойные *НОН* модули [7,11,33,34]. Центральный *O* слой образован реберно-связанными MO_6 -октаэдрами, а внешние гетерополиэдрические *H*-сетки состоят из Si_2O_7 диортогрупп, объединенных с помощью LO_6 -октаэдров (или LO_6 -пятивершинников) в соотношении $L : (Si_2O_7) = 1 : 1$.

Общая формула минералов, родственных лампрофиллиту имеет вид ($Z = 2$): $A_2[M1M2_2M3X_2][L_2O_2(Si_2O_7)_2]$, где $A = Ba, Sr, K, Na$; $M1 = Na, Mn^{2+}$; $M2 = Na, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ca$; $M3 = Ti, Mn^{2+}, Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}$; $L = Ti, Fe^{3+}$; $X = OH, F, O$ [35]. Катионные $M1-3$ позиции располагаются в MO_6 октаэдрах октаэдрического *O*-слоя *НОН*-модуля.

В настоящее время, согласно номенклатуре, утвержденной Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (CNMNC IMA), лампрофиллит, а также изоструктурные ему титаносиликаты, рассматриваются как представители надгруппы сейдозерита [36]. В соответствии с ней, группа лампрофиллита выделяется на основе следующих критериев:

– $Ti (+Nb+Fe^{3+}+Mg) = 3$ а.ф. (атома на формулу), из которых количество Ti в октаэдрическом *O*-слое *НОН*-модуля составляет 1 а.ф., а количество Ti в *H*-сетках – 2 а.ф.;

– объединение двух внешних *H* сеток с центральным октаэдрическим *O*-слоем отвечает объединению 1 (*linkage* 1) [37], а симметрия *НОН*-модуля в таком случае $p2/m$ [38].

Такое определение группы лампрофиллита игнорирует координационное число L катионов гетерополиэдрической *H*-сетки, а состав межмодульного пространства вообще не определен. Как результат, в группу лампрофиллита попали минералы, которые существенным образом отличаются по типу структур (например, вуоннемит, иннелит, эпистолит и т.п.), а также минералы, характеризующие гибридным модулярным строением (борнеманит, саами и т.п.). При этом, минералы, изоструктурные лампрофиллиту (эриксонит и ферроэриксонит) были исключены из группы лампрофиллиты на основании их химического состава (в обоих минералах содержание $Ti < 3$ а.ф.).

Нами предложена альтернативная схема классификации минералов, родственных лампрофиллиту, в основе которой лежат кристаллохимические принципы [35,39]. Так, главными критериями

отнесения минералов к группе лампрофиллита являются:

– координационное число 5 для L катионов, располагающихся в H сетках;

– отсутствие анионных групп, (таких как $(\text{PO}_4)^{3-}$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{CO}_3)^{2-}$ и т.п.) и/или молекул воды в межпакетном пространстве.

На основе параметров элементарных ячеек, а также симметрии, все родственные лампрофиллиту минералы нами были разделены на пять структурных типов [35,39]:

– Тип **I** и **II** объединяет моноклинные ($2M$) и ромбические ($2O$) политипы¹ с пр. гр. $C2/m$ и $Pnmm$, соответственно;

– Различные способы упорядочения катионом могут понижать симметрию исходной структуры от $C2/m$ до $P2/m$. Единственный пример такого упорядоченного минерала – набалампрофиллит, который относится к Типу **III**.

– Минерал шюллерит относится к Типу **IV** с пр. гр. $P1$, а Тип **V** представлен его центросимметричным аналогом с пр. гр. $P\bar{1}$.

Применение данных критериев делает возможным соединить в одной группе как кристаллохимические изотипные [40] представители (например, эрикссонит и ферроэрикссонит), так и структурно родственные, но отличающиеся типом объединения H -сеток с O -слоями (шюллерит).

В соответствии с локальными тополого-симметричными особенностями HOH -модулей (в частности, различные способы объединения H -сеток и O -слоев) на первом этапе минералы группы лампрофиллиты разделяются на две подгруппы:

– Подгруппа шюллерита;

– Подгруппа лампрофиллита (которая объединяет как моноклинные $2M$ -политипы, так и ромбические $2O$ -политипы).

Далее, каждая подгруппа делится на серии в соответствии с преобладающим катионом в L -позиции структуры. Серии делятся на подсерии на основе заселения $M3$ -позиции.

¹ $2M$ и $2O$ политипы минералов, родственных лампрофиллиту могут быть описаны в рамках единого OD семейства [156], которое характеризуется присутствием двух типов неполярных OD-слоев и относится к категории IV [7]. Первый слой соответствует HOH -модулю и имеет симметрию $P(1)2/m1$. Вторым OD-слоем с симметрией $P(2/n) 2_1/m 2_1/m$ соответствует межпакетному пространству [7,38]. В соответствии с ZNF соотношением возможны только два MDO политипа: моноклинные (пр. гр. $C2/m$) и ромбические (пр. гр. $Pnmm$) [7,157]. В моноклинном политипе генерирующей операцией является трансляция $t = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}/2 + 2\mathbf{c}$ ($\mathbf{b} \sim 7$, $\mathbf{c} \sim 5.4$ Å; $\mathbf{a}_0 \sim 10$ Å), а в ромбическом – плоскость скользящего отражения с трансляционной компонентой $\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}/2$, перпендикулярная \mathbf{c} . Соответствующий OD группойд имеет вид:

$$P(1) 2/m 1_{[0,s]} P(2/n) 2_1/m 2_1/m,$$

где s принимает значения от -0.085 до -0.10 [7].

1.1.2. Ионообменные свойства гетерофиллосиликатов: теоретические данные

Каркасные титаносиликаты семейства гетерофиллосиликатов с общей формулой $A_k[M_{(3n+1)}O_{2n}(L_2O_2\{Si_{2n}O_{(5n+2)}\}_2O^*_m)]$ [41], в основе структуры которых лежат трехслойные *НОН*-модули [11,33], где центральный *O*-слой образован реберно связанными *M*-октаэдрами, а внешние *H*-слои представлены сеткой из SiO_4 -тетраэдров и Ti_6 -октаэдров, обладают микропористым строением и характеризуются наличием систем широких пересекающихся (группа перротита; $n=1$) или параллельных [надгруппа астрофиллита ($n=2$), группа нафертисита ($n=3$), вебленит ($n=1$; $n=4$)] каналов. При этом, такие соединения представляют интерес как перспективные материалы, обладающие сорбционными и ионообменными свойствами [42,43]. Ранее было показано, что в надкритических условиях (в температурном интервале 400 – 600°C, при давлении 1000 кг/см²) астрофиллит проявляет ионообменные свойства. В частности, при этих условиях могут быть реализованы процессы замещения K^+ ионами Na^+ , Rb^+ и Cs^+ [44,45].

По данным теоретического топологического анализа установлено, что каркасные представители надгруппы астрофиллита, относящиеся к структурным типам астрофиллита-1*A* и астрофиллита-2*M*, обладают одномерными каналами проводимости ионов Na^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} и Rb^+ вдоль направления (100) (Рис. 1а), тогда как ион Cs^+ слишком крупный и не может мигрировать вдоль канала. В центрах шестичленных колец *H*-сеток располагаются крупные пустоты, связанные с центральной системой канала, которые пригодны для внедрения в них крупных катионов в случае ионного обмена во встречных потоках. Аналогичный характер проводимости установлен также и для структурного типа нафертисита [46], несмотря на наличие между парами Ti_6 -октаэдров шестичленного окна, в центре которого располагается *A*(3)-позиция, заселенная преимущественно натрием, катионный обмен между соседними каналами через него не происходит из-за ряда стерических ограничений, связанных, в первую очередь, с его эффективными размерами.

Характер ионной проводимости изменяется с одномерного на двумерный при использовании ионов Li^+ : благодаря малому радиусу возможна их миграция между соседними каналами через *B*-позицию в структурных типах астрофиллита-1*A* и астрофиллита 2*M* (Рис. 1), аналогично структурному типу нафертисита [46]. Как и случае крупных катионов, в шестичленных кольцах *H*-слоев присутствуют пригодные для ионов Li^+ пустоты, которые связаны с центральным проводящим слоем и могут заполняться при ионном обмене во встречных потоках.

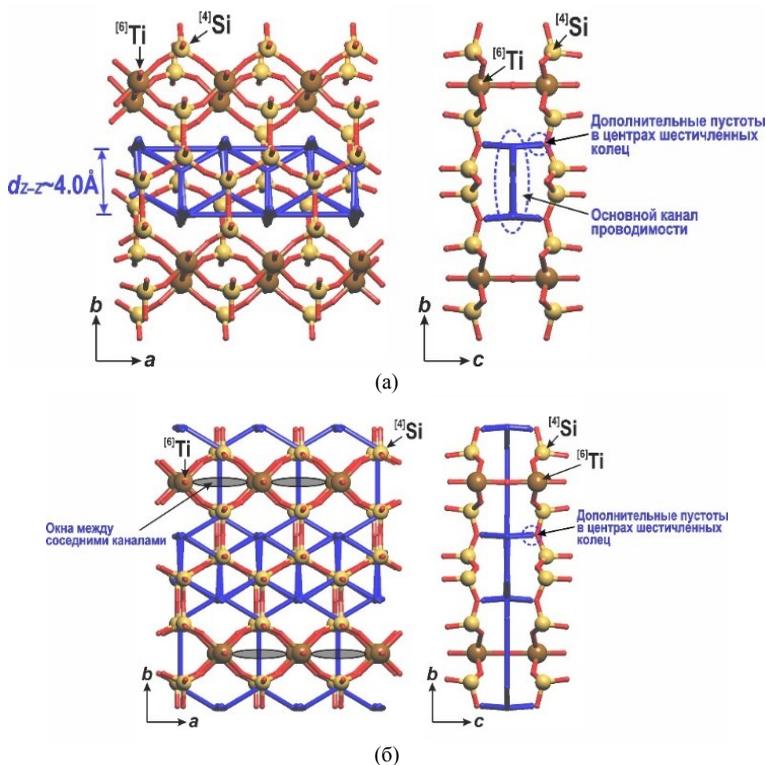


Рис. 1. Пути миграции в структурном типе астрофиллита-1A/-2M катионов Na, Ag, Pb, K, Rb (a) и Li (б).

В кристаллической структуре вебленита присутствуют два типа каналов: узкий и широкий, причем оба канала являются наиболее широкими из известных к настоящему времени среди представителей семейства гетерофиллосиликатов. При этом в узком канале также возможна миграция ионов достаточно малого радиуса, например, Na^+ . С увеличением радиуса иона его ширина становится недостаточной, и уже для иона Ag^+ присутствуют лишь отдельные пустоты в пределах канала, пригодные для его размещения. Для Pb^{2+} и катионов большего радиуса узкий канал полностью исключается из проводящей системы. Эффективные размеры широкого канала в структуре вебленита позволяют обеспечить ионный обмен во встречных потоках для всех ионов, включая крупный Cs^+ . В случае ионов Li^+ проводимость становится двумерной за счет возможной миграции ионов через соответствующие окна между соседними каналами (аналогично структурному типу астрофиллита и нафтерсита).

1.2. Изомерия слоев и модулярность соединений, содержащих 5f-элементы

1.2.1. Изомерия слоев уранофанового типа и структуры, содержащие модули уранофанового типа

Для соединений шестивалентного урана и пятивалентного нептуния [47–50] был разработан способ описания и классификации слоев на основе топологии их анионных мотивов [51,52], которая представляет собой сетку, где каждый узел соответствует положению кислорода. При этом анионы, которые не образуют связей хотя бы с двумя катионами, располагающимися в плоскости слоя, исключаются. Анионная топология слоев уранофанового типа, состоящая из треугольников (T), квадратов (S) и пятиугольников (P) и описываемая символом ($5^1 4^1 3^1$) является одной из наиболее распространенных среди природных и синтетических соединений с уранил UO_2^{2+} -ионами (Ur -ион) или нептунил NpO_2^+ -ионами (Np -ион). В таких слоях Ur - или Np -ионы располагаются в центрах пятиугольников, формируя UrO_5 -пентагональные бипирамиды, в то время как треугольники могут быть основанием для катионов с координационным числом, равным 3, располагающихся непосредственно в центрах треугольников (BO_3 -треугольники), катионов с неподеленной электронной парой и координационным числом $3+E$ (E – неподеленная электронная пара, например, TeO_3E - и SeO_3E -псевдотетраэдры), а также катионов с координационным числом 4 и тетраэдрическим окружением (SiO_4^- , AsO_4 , CrO_4 , MoO_4 , PO_4 -тетраэдры и т.п.). Реже заполняются квадраты: например, в структуре минерала умохоита [53] квадраты центрированы катионами Mo^{6+} , которые находятся в октаэдрическом окружении, дополнительно координируясь кислородами уранильных групп соседних слоев, участвуя в их объединении в каркас.

Кристаллическая структура $[(UO_2)_2\{Be(H_2O)_2(PO_4)_2\} \cdot (H_2O)]$ [54] содержит слои с топологией уранофанового типа (Рис. 2), а стереоизомер описывается следующей последовательностью $PT:UDUD/ST:DDUU$. Подобный тип стереоизомера уранофанового типа также встречается в структурах $Cs(UO_2)[(UO_2)(AsO_4)]_3(H_2O)_5$ [55], $\{NH_4\}_3\{(UO_2)_2(PO_4)(HPO_4)\}$ [56] и $\{(C_2H_5)_2NH_2\}_2[(UO_2)_5(PO_4)_4]$ [57]. Особенностью данного соединения является то, что одинаковый разворот тетраэдров, располагающихся в соседних треугольниках в пределах одной ST -цепочки создает предпосылки для их объединения с помощью BeF_4 -тетраэдра с формированием $[BeP_2O_8(H_2O)_2]^{4-}$ -тримера, который встречен впервые в структурах бериллофосфатов [58].

Соединение $Sr_3(UO_2)(V_2O_7)_2$ [59] характеризуется слоистым строением, а его структуру можно представить в виде чередования двух типов модулей (Рис. 3а), которые чередуются вдоль направления $[001]$. Модуль **I** состава $Sr(UO_2)(V_2O_7)$ представляет собой два слоя с топологией уранофанового типа (стереоизомер описывается следующей последовательностью $PT:UU/ST:UU$), которые объединяются через

вершины всех тетраэдров с образование диортованадатной группы. Атомы стронция располагаются в плоскости модуля в крупных пустотах двухслойного пакета. Модуль II состава $Sr_2(V_2O_7)$ содержит изолированные диортованадатные группы, которые объединяются с помощью атомов стронция. Примечательно, что модуль II полностью эквивалентен таковому в структуре соединения состава $Sr_2(V_2O_7)$ [60]. Замена стронция на трехвалентный элемент в модуле I приводит к дополнительному положительному заряду, который компенсируется в структуре $La(UO_2)_2(VO_4)(V_2O_7)$ [61] за счет внедрения отдельного слоя с топологией уранофанового типа состава $(UO_2)(VO_4)$, который представляет собой отдельный модуль структуры (Рис. 3б).

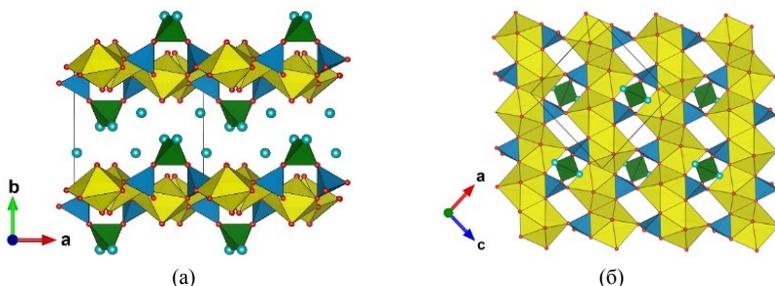


Рис. 2. Общий вид кристаллической структуры $[(UO_2)_2\{Be(H_2O)_2(PO_4)_2\}]\cdot(H_2O)$ и особенности строения электронейтрального слоя с топологией уранофанового типа с симметрией $p2/c$ и базовыми векторами $a+b$, $a-b$.

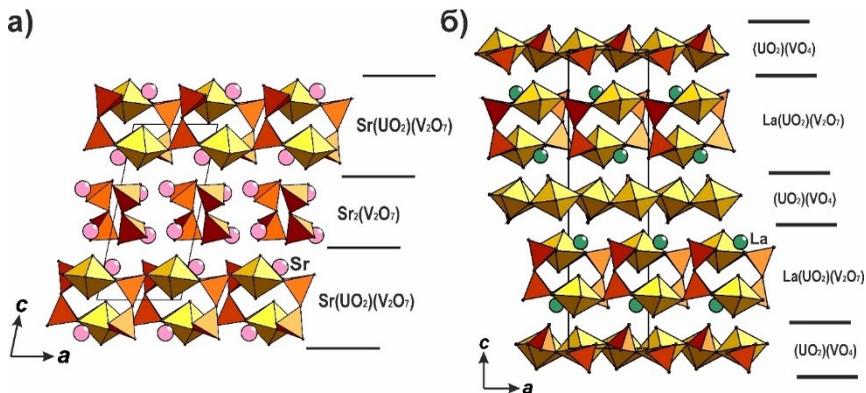


Рис. 3. Общий вид модулярных кристаллических структур $Sr_3(UO_2)(V_2O_7)_2$ (а) и $La(UO_2)_2(VO_4)(V_2O_7)$ (б), содержащих модули на основе слоев с топологией уранофанового типа.

Каркасные кристаллические структуры, содержащие слои с топологией уранофанового типа, достаточно редки. Среди соединений с шестивалентны ураном ими обладают соединения

$(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [62] и $A_2(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [63]. Среди соединений пентавалентного нептуния, характеризующихся наличием слоев с топологией уранофанового типа, до настоящего времени было известно только три слоистых представителя: $\text{Ba}[(\text{NpO}_2)(\text{PO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [64], $\text{Cs}[(\text{NpO}_2)(\text{CrO}_4)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [65] и $\text{Na}[(\text{NpO}_2)(\text{SeO}_3)] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ [66]. Первый фосфат нептуния $\text{Rb}_2[\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2(\text{PO}_4)_2]$, содержащий одновременно щелочной (рубидий) и щелочно-земельный (кальций) элементы, характеризуется наличием слоев с топологией уранофанового типа, которые объединяются с помощью CaO_6 -октаэдров с формированием плотного гетерополиэдрического каркаса, пустоты которого заполнены атомами рубидия [67].

1.2.2. Особенности слоев $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ -типа: кристаллическая структура диортогерманата $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{Ge}_2\text{O}_6(\text{OH})_2)] \cdot 4.4(\text{H}_2\text{O})$

Топология слоев типа $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ [48] характеризуется наличием треугольников, квадратов и пятиугольников, но в отличие от топологии уранофанового типа, она описывается символом $(5^2 4^1 3^2)$. Впервые она была отмечена в структуре соединения $\beta\text{-U}^{4+}\text{U}^{6+}_2\text{O}_8$ [68] и в последствии в ряде соединений с шестивалентным ураном и плутонием, а также пентавалентным нептунием, для которых характерны актинильные ионы, располагающиеся в центрах пятиугольников.

Кристаллическая структура $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{Ge}_2\text{O}_6(\text{OH})_2)] \cdot 4.4\text{H}_2\text{O}$ [69] содержит слои с топологией $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ типа. При этом треугольники и квадраты заполнены разупорядоченными $[\text{Ge}^{[4]}\text{Ge}^{[5]}\text{O}_6(\text{OH})_2]^{6-}$ диортогруппами. Уран-германатные слои соединяются с помощью $\text{Mg}\phi_6$ -октаэдров. При этом, из-за разупорядочения $\text{Ge}_2\phi_8$ -диортогрупп возможно различные локальные варианты структур, которые могут характеризоваться как слоистым, так и каркасным типом. С учетом этого, кристаллохимическую формулу следует записать в виде: ($Z = 2$): $[\text{Mg}^{[6]}(\text{H}_2\text{O})_4]\{(\text{U}^{[7]}\text{O}_2)_2\}^{[5]}\text{Ge}^{[6]}\text{Ge}^{[5]}\text{O}_6(\text{OH})_2\} \cdot 0.4(\text{H}_2\text{O})$, где фигурными скобками выделен состав уранил-германатного слоя с топологией $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ типа.

Анионная топология типа $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ является кристаллохимически пригодной не только для актинил-ионов, но также для стабилизации урана в нескольких степенях окисления (U^{6+} , U^{5+} , U^{4+}). На основании этого, было высказано предположением, что топология $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ является геометрически одной из наиболее оптимальных для кристаллизации смешанных соединений, содержащих одновременно уранильные и плутонильные ионы или уранильные и нептунильные ионы [70]. Кроме того, особенности разворотов актинил-ионов относительно плоскости слоя создают предпосылки к заполнению квадратов и треугольников различными типами полиэдров и полиэдрических групп: IO_3 , SiO_4 , $\text{Si}_2\phi_7$, VO_4 , $\text{Ge}_2\phi_8$, $\text{U}^{4+}\phi_6$, $\text{U}^{5+}\phi_6$, $\text{U}^{5+}\phi_7$, а также U^{6+}O_6 ($\phi = \text{O}, \text{OH}, \text{Cl}$).

1.2.3. Влияние органических темплатов на геометрических изомеризм в слоистых сульфатах уранила

Влияние геометрии органических темплатов на топологию и изомеризм слоистых соединений актиноидов был детально изучен на примере селенитов, смешанных селенит-селенатов и сульфатов [71–73]. В частности, были установлены принципы самоорганизации органической и неорганической подструктур, основанные на балансе гидрофильных и гидрофобных взаимодействий в органических блоках и гибкости неорганического комплекса [74].

Выполненный нами анализ [75] вклада ряда органических темплатов в ряду слоистых уранил сульфатов с общей формулой $[M]_x^{2+}[(UO_2)_2(SO_4)_3(H_2O)] \cdot xH_2O$ показал сильную зависимость между межслоевым пространством и зарядовой плотностью уранил-сульфатных слоев.

1.3. Кристаллохимия соединений с разупорядоченными модулями. OD-структуры.

Геометрический и математический аппарат тополого-симметричного анализа соединений, содержащих повторяющиеся структурные фрагменты разной степени упорядоченности (“order/disorder” или OD-теория), был предложен проф. К. Дорнбергер-Шифф и в дальнейшем существенно развит ее учениками и последователями. Данный анализ получил широкое применение для описания структур различных политипов – соединений, содержащие стабильные фрагменты структуры (модули), которые при этом могут быть различным способом взаимосвязаны друг с другом (т.е. образуя разные структурные модификации).

1.3.1. Семейство соединений с общей формулой $A_2M_3(TO_4)_4$ ($A = Na, Rb, Cs, Ca$; $M = Mg, Mn, Fe^{3+}, Cu^{2+}$; $T = S^{6+}, P^{5+}$)

Природные и синтетические соединения с общей формулой $A_2M_3(TO_4)_4$ ($A = Na, Rb, Cs, Ca$; $M = Mg, Mn, Fe^{3+}, Cu^{2+}$; $T = S^{6+}, P^{5+}$) [76–82] обладают широким структурным разнообразием и характеризуются наличием гетерополиэдрических MT -каркасов, образованных MO_n полиэдрами ($n = 5, 6$) и TO_4 тетраэдрами. Отрицательный заряд такого каркаса компенсируется внекаркасными катионами моно- и двухвалентными A -катионами.

Кристаллические структуры соединений с общей формулой $Na_2Mn_3 \cdot xMg_x(SO_4)_4$ [80,82] относятся к категории IV [7] и образованы двумя типами неполярных OD-слоев [83,84]:

- Слой L_{2n+1} с симметрией $pmc2_1$ [или $P(m)c2_1$], который соответствует гетерополиэдрическому слою, образованному MO_n полиэдрами и SO_4 тетраэдрами;
- Слой L_{2n} с симметрией $pbct$ [$P(2/b) 2_1/c 2_1/m$] представленный тонким

слоем, состоящим только из атомов кислорода.

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора \mathbf{b} и \mathbf{c} ($b \sim 9.9 \text{ \AA}$, $c \sim 8.7 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления \mathbf{a} . Симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом:

$$P(m)c2_1 \quad P(2/b)2_1/c2_1/m$$

$$[0.25, 0]$$

В соответствии с ZNF соотношением [7] возможны два типа MDO-политипов (MDO – “maximal degree order”):

1. MDO1-политип (Рис. 4а) может быть получен, если операция $[-2_1]$ является активной в L_{2n} слое. При этом, генерирующей операцией (“generating operation”) является трансляционный вектор $\mathbf{t} = \mathbf{a}_0 + \mathbf{b}/2$ (соответствующий C -решетке), продолжение которого образует ромбическую структуру с базовыми векторами $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_0$, \mathbf{b} , \mathbf{c} и пр. гр. $Cmc2_1$. MDO1-политип соответствует кристаллической структуре $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_4$ [80] с параметрами: $a = 14.8307 \text{ \AA}$, $b = 9.9107 \text{ \AA}$, $c = 8.9845 \text{ \AA}$.

2. MDO2-политип (Рис. 4б) получается, когда центр инверсии и винтовая ось 2_1 параллельная \mathbf{b} активны в L_{2n} слое. Генерирующей операцией в данном случае становится плоскость скользящего отражения n перпендикулярная \mathbf{c} , которая располагается на высоте $z = 1/4$ и имеет трансляционную компоненту $\mathbf{a}_0 + \mathbf{b}/2$. В результате образуется структура с базовыми векторами $\mathbf{a} = 2\mathbf{a}_0$, \mathbf{b} , \mathbf{c} ($a \sim 14.8 \text{ \AA}$, $b \sim 9.9 \text{ \AA}$, $c \sim 8.9 \text{ \AA}$), которая характеризуется пр. гр. $Pmcn$. К настоящему времени соединений со структурой MDO2-политипа обнаружено не было, однако координаты атомов были получены и опубликованы [85].

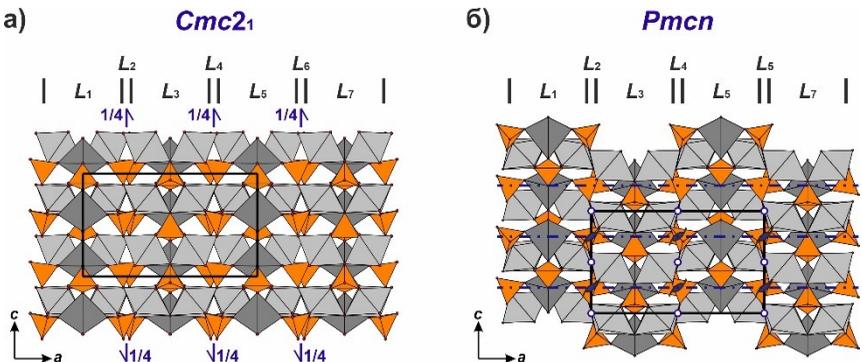


Рис. 4. Общий вид структур MDO1- (а) и MDO2 (б) политипов соединения $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{SO}_4)_4$. Операции симметрии, активные в L_{2n} слое показаны синим цветом.

Кроме того, соединения с общей формулой $\text{Na}_2\text{Mn}_{3-x}\text{Mg}_x(\text{SO}_4)_4$ образуют *меропитную* модулярную серию [6,7,11,12], состоящую из

чередования трех типов модулей: A -модуль представлен центральной частью L_{2n+1} OD-слоя, а модули S_1 и S_2 соответствуют сульфатным слоям. В структурах соединений с параметрами $a \sim 29.2\text{--}29.7 \text{ \AA}$, $b \sim 9.5\text{--}9.9 \text{ \AA}$, $c \sim 8.7 \text{ \AA}$ (пр. гр. $Pbca$) [81,82] присутствуют четыре A -модуля, два S_1 -модуля и два S_2 -модуля. Таким образом, в терминах модулярной кристаллографии ее можно описать в виду следующей последовательности модулей: $\dots|AS_1AS_2AS_1AS_2|\dots$ или $(AS_1AS_2)_2$.

1.3.2. Семейство соединений с общей формулой соединений с общей формулой $A^+ \{M^{3+}_2 [T^{3+}P_6O_{20}]\}$ ($A = \text{Rb, Cs}; M = \text{Al, Ga}; T = \text{B, Al, Ga}$)

Кристаллические структуры соединений с общей формулой $\text{Cs} \{^{[6]}\text{Al}_2 [^{[4]}\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ ($T = \text{B}$ [86] или Al [87]) относятся к категории IV [7] и образованы двумя типами неполярных OD-слоев [83,84]:

- Слой L_{2n+1} с симметрией $pcn2$ [или $Pc(n)2$], который соответствует тетраэдрическому $[\text{TP}_6\text{O}_{20}]$ -слою в структуре;
- Слой L_{2n} с симметрией $pcat$ [$P2_1/c$ ($2/a$) $2_1/m$], образованный одиночными AlO_6 -октаэдрами.

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора \mathbf{a} и \mathbf{c} ($a \sim 10.0 \text{ \AA}$, $c \sim 12.0 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления \mathbf{b} . Симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом:

$$\begin{array}{ccc} Pc(n)2 & P & 2_1/c \ (2/a) \ 2_1/m \\ [0, 0] & & \end{array}$$

В соответствии с ZNF соотношением [7] возможны два MDO-политипа:

– MDO1-политип получается в случае, когда винтовая ось 2_1 , параллельная с $[- - 2_1]$, является активной в L_{2n} слое (Рис. 5). В таком случае генерирующей операцией является трансляционный вектор $\mathbf{t} = \mathbf{b}_0 + \mathbf{c}/2$, который отвечает A -центрированной решетке с базовыми векторами \mathbf{a} , $\mathbf{b} = 2\mathbf{b}_0$, \mathbf{c} и пр. гр. $Aea2$. Критериям MDO1-политипа полностью отвечает кристаллическая структура $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{AlP}_6\text{O}_{20}]\}$ с параметрами: $a = 12.1698(7) \text{ \AA}$, $b = 13.3008(10) \text{ \AA}$, $c = 10.0048(7) \text{ \AA}$ [87];

– MDO2-политип получается в случае, когда центр инверсии и винтовая ось 2_1 , параллельная \mathbf{a} [$2_1 - -$], активны в L_{2n} слое (Рис. 5). В таком случае генерирующей операцией является плоскость скользящего отражения b перпендикулярная \mathbf{c} (с трансляционной компонентой b_0), которая образует структуру с базовыми векторами \mathbf{a} , $\mathbf{b} = 2\mathbf{b}_0$, \mathbf{c} и пр. гр.: $Pcnb$. К настоящему времени соединений со структурой MDO2-политипа обнаружено не было, однако координаты атомов были получены и опубликованы [84].

Кристаллическая структура четырехслойного non-MDO-политипа $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{BP}_6\text{O}_{20}]\}$ [86] содержит четыре L_{2n} и L_{2n+1} слоя, где в каждом L_{4n} слое активна винтовая ось $[2_1 - -]$, а в L_{4n+2} слое – центр инверсии и винтовая ось $[- - 2_1]$. Такая структура характеризуется базовыми

векторами \mathbf{a} , $\mathbf{b} = 4\mathbf{b}_0$, \mathbf{c} (где $a = 11.815(2) \text{ \AA}$, $b = 26.630(4) \text{ \AA}$, $c = 10.042(2) \text{ \AA}$) и пр. гр.: $Pcab$.

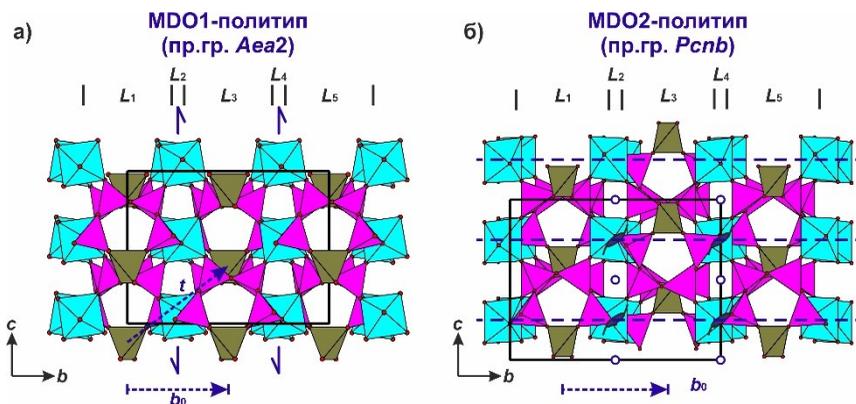


Рис. 5. Общий вид MDO1-политипа (левый) и MDO2-политипа (правый). Операции симметрии, активные в L_{2n} слое показаны синим цветом; AlO_6 -октаэдры - голубые; PO_4 -тетраэдры - фиолетовые; TO_4 -тетраэдры - темно-желтые. Внекаркасные катионы Cs^+ не показаны на рисунке.

Соединения с общей формулой $\text{Rb}\{^{[6]}M^{3+}_2[^{[4]}T^{3+}_6\text{P}_6\text{O}_{20}]\}$ (где $M = \text{Al}$, Ga ; $T = \text{Al}$, Ga [87,88]) характеризуются параметрами элементарных ячеек, близким к таковым для MDO1- и MDO2-политипов $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ ($T = \text{Al}$, B): $a = 9.876\text{--}10.002 \text{ \AA}$; $b = 12.885\text{--}13.082 \text{ \AA}$; $c = 11.919\text{--}12.071 \text{ \AA}$; пр. гр.: $C222_1$. Их кристаллическая структура содержит тетраэдрические $[\text{TP}_6\text{O}_{20}]$ -цепочки, которые объединяются MO_6 -октаэдрами. Отрицательный заряд компенсируется катионами Rb^+ . Несмотря на отсутствие тетраэдрических слоев кристаллическая структура может быть также получена как результат чередования вдоль направления \mathbf{b} двух типов неполярных OD-слоев (категория IV):

- Слой с симметрией $P2(2)2_1$, содержащий параллельные тетраэдрические $[\text{TP}_6\text{O}_{20}]$ -цепочки, которые образованы таким же гептамерным блоком, что и $[\text{TP}_6\text{O}_{20}]$ -слой, что указывает на принадлежность к единому OD-семейству;
- Слой из MO_6 -октаэдров с симметрией $P2_1(2)2_1$, аналогичный таковому в $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ ($T = \text{Al}$, B) (при этом, группа $P2_122_1$ является подгруппой группы $Pcam$).

1.3.3. Модулярная серия на основе слоистых блоков состава $[(\text{Ln}, \text{M}^I)_{12}(\text{TO}_3)_{12}]^{n+}$, которые чередуются с блоками $[\text{X}_8]$, $[\text{M}^I\text{X}_{16+y}]$ и $[\text{M}^{II}_6\text{X}_{24}]$ типов ($\text{M}^I = \text{K}$, Rb , Cs ; $\text{M}^{II} = \text{Cd}$, Mn , Co ; $\text{X} = \text{Cl}$, Br)

Как было отмечено выше, для слоистых соединений, характеризующихся модулярным строение характерно образование

разупорядоченных OD-структур, с большим числом возможных политипов. Среди теллуридов, такие структуры были отмечены ранее в соединениях $Mg(H_2O)_2[TeO_2(OH)_4]$ [89], $[Cu_2ZnTeO_4][SO_4 \cdot H_2O]$ [90], $Rb_2Zn(TeO_3)(CO_3) \cdot H_2O$ и $Na_2Zn_2Te_4O_{11}$ [91]. Для всех них были установлены группиды, которые описывают структуры соответствующих OD-семейств.

В структурах сложных селенит- и теллурид-галогенидов редкоземельных элементов довольно часто встречаются тетрагональные или псевдотетрагональные слои состава $[(Ln, M^I)_{12}(TO_3)_{12}]^{n+}$ ($M^I = K, Rb, Cs$), которые чередуются с галогенидными и/или металл-галогенидными слоями состава $[X_8]$, $[M^I X_{16+y}]$ и $[M^{II} X_{24}]$ ($M^{II} = Cd, Mn, Co$; $X = Cl, Br$) с образованием сложных последовательностей [92,93]. При этом, в структурах данных соединений всегда отмечалось присутствие разупорядочение слоев с формированием OD-структур, которые наиболее отчетливо видны на картинах, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии [94].

С использованием формализма OD-теории нами был выполнен симметричный анализ кристаллических структур данного семейства [93]. Все структуры относятся к категории IV [7] и образованы двумя типами неполярных OD-слоев [93]:

- Слой L_{2n} типа с симметрией $p4/nmm$ [или $P(4/n)mm$], который образован блоками (слоями) $[M_6X_{24}]$, $[M_6X_{16}]$ или $[X_8]$ типа (Рис. 6б).
- Слой L_{2n+1} типа с симметрией $p4/nbm$ [$P(4/n)bm$], образованный толстым блоком состава $[(Ln, M^I)_{12}(TO_3)_{12}]^{n+}$ (Рис. 6а).

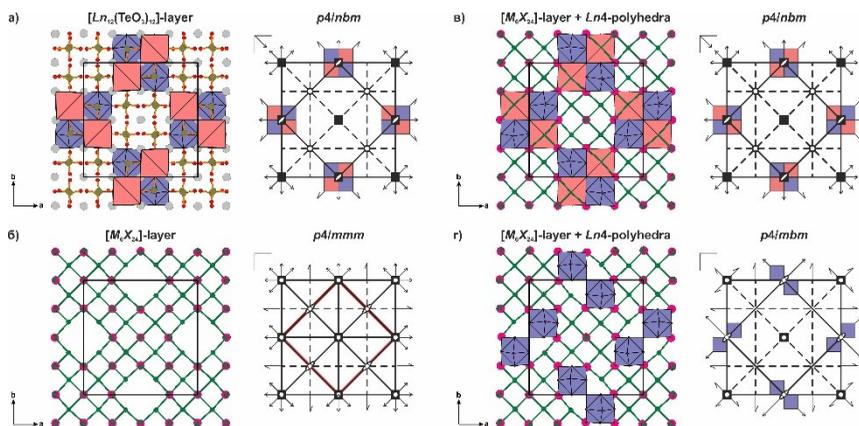


Рис. 6. Общий вид и симметрия OD-слоев L_{2n+1} (а) и L_{2n} (б) в структурах соединений с общими формулами $[Ln_{12}(TeO_3)_{12}][M_6X_{24}]$ и $[(Ln, M^I)_{1-x}Ln_x(TeO_3)_{12}][M^I_6X_{16+y}]$. Симметричные особенности в кристаллических структурах MDO1-политипа (пр. гр. $P4/nbm$) (в) и MDO2-политипа (пр. гр. $I4/mcm$) (г).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора \mathbf{a} и \mathbf{b} и чередуются вдоль направления \mathbf{c} , а расстояние между двумя эквивалентными слоями $c/2 \sim 6.6 \text{ \AA}$. Упорядоченное или разупорядоченное чередование слоев двух типов образует все семейство политипных структур, которые зависят от операций симметрии, активных в слое L_{2n} типа: оси 2 и 2_1 параллельные трансляционным векторам \mathbf{a} ($[2\ 1\ 1]$ или $[2_1\ 1\ 1]$) и/или \mathbf{b} ($[1\ 2\ 1]$ или $[1\ 2_1\ 1]$). Симметрия всех возможных политипов может быть описана следующим OD-группоидом:

$$P\left(\frac{4}{m}\right)mm \quad P\left(\frac{4}{n}\right)bm$$

$$[r, s]$$

В случае $r=0$ и $s=0$ для данного OD-семейства возможны следующие типы политипов:

- MDO1-политип получается, когда поворотные оси 2_x и 2_y активны в L_{2n} -слое (Рис. 6в). В результате формируется тетрагональная кристаллическая структура с параметрами элементарной ячейки $a \sim 16.0 \text{ \AA}$, $c \sim 13.2 \text{ \AA}$ и пр. гр. $P4/nbm$. Кристаллические структуры соединений с общей формулой;
- MDO2-политип формируется, когда винтовые оси 2_{1x} и 2_{1y} активны L_{2n} -слое: $a \sim 16.0 \text{ \AA}$, $c \sim 25.5 \text{ \AA}$; пр. гр. $I4/mcm$ (Рис. 6г).

MDO1- и MDO2-политипы являются наиболее распространенными среди соединений, в которых L_{2n} -слой представлен сложными металл-галогенидными $[M^I X_{16+y}]$ и $[M^{II}_6 X_{24}]$ модулями. Ромбический MDO4-политип получается в случае, когда в L_{2n} -слое активны оси 2_y , а кристаллическая структура характеризуется параметрами $a \sim 15.7 \text{ \AA}$, $b \sim 15.7 \text{ \AA}$, $c \sim 17.9 \text{ \AA}$ и пр. гр. $Pnan$. Такой MDO4-политип характерен для селенитов $[\text{Sm}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}][\text{K}_7\text{Cl}_{16}]$ [95] and $[\text{Nd}_{11}(\text{SeO}_3)_{12}][\text{Cs}_7\text{Cl}_{16}]$ [94].

При этом, кристаллические структуры соединений, содержащих галогенидный $[X_8]$ модуль, представлен MDO3-политипом, в котором в L_{2n} -слое одновременно присутствуют оси 2_{1x} и 2_y , в результате чего формируется ромбическая (псевдо-тетрагональная) кристаллическая структура с параметрами $a \sim 15.7 \text{ \AA}$, $b \sim 15.7 \text{ \AA}$, $c \sim 17.9 \text{ \AA}$ и пр. гр. $Bbab$ (нестандартная установка пр. гр. $Ccca$).

1.4. Особенности модулярного строения многослойных представителей семейства канкринита

В настоящее время принято выделять структурное семейство канкринита (ССК), представители которого характеризуются схожим принципом строения тетраэдрического каркаса [96]. Тетраэдрические каркасы представителей ССК относятся к ABC-6 семейству, которые образованы строительными блоками (“Periodic building unit” - PerBU), представляющие собой слои из изолированных шестичленных колец. В зависимости от сдвига данных блоков друг относительно друга возможны слои A , B и C – типов, а число слоев (N) и способы их укладки формируют микропористые тетраэдрические каркасы, содержащие пустоты различной

топологии.

Академик Н.В. Белов [97] однозначно определил все возможные уникальные способы чередования слоев для $N \leq 13$ и установил, что все они описываются пространственными группами $P\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $P\bar{3}m$, $R\bar{3}m$, $P\bar{6}m2$, $P6_3mc$, $P6_3/mmc$ или $Fm\bar{3}m$. Позднее было установлено что существует $N_s = 2^N + 2(-1)^N$ способов укладки слоев для любого N числа слоев [98]. Другой подход к поиску всех топологически различных каркасов с одинаковым числом N слоев основан на количестве и распределении различного типа пустот в пределах элементарной ячейки [99]. Следующее уравнение может быть использовано для определения их возможных комбинаций [96]:

$$n_{can}h_{can} + n_{sod}h_{sod} + n_{los}h_{los} + n_5h_5 + \dots + n_ih_i = 3N$$

где h_i – высота i -ой пустоты. При этом, сумма всех ячеек должна быть равна N -числу слоев.

Последовательность ABC укладки слоев не указывает однозначно на количество и типы пустот в образованном каркасе. С другой стороны, простое количество пустот, образующих каркас, не дает информации об ABC последовательности укладки слоев, так как один и тот же набор пустот может быть образован разными последовательностями укладки слоев. Только сочетание этих двух подходов позволяет однозначно определить последовательность укладки N -числа слоев, а также возможные типы пустот в них. На Рис. 7 представлено структурное разнообразие каркасов с числом слоев $N = 10$.

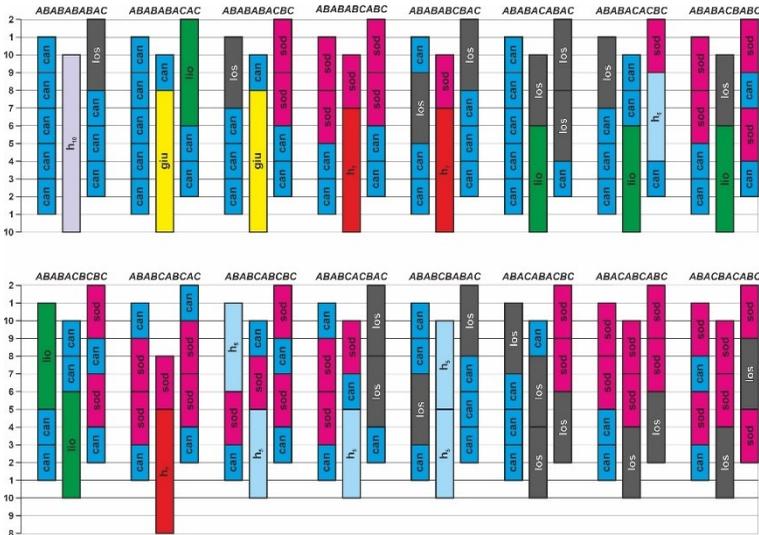


Рис. 7. Схематическое изображение всех возможных каркасов в представителях ССК для $N = 10$ слоев.

Среди структурных производных десятислойных представителей ССК имеются две пары каркасов, содержащих одинаковый набор каркасов: $[can]_2[sod]_6[los]_2$ (№15 и №16) и $[can]_4[sod]_5[n_{17}]$ (№4 и №10). На сегодняшний день для $N = 10$ в природе обнаружены только два представителя многослойных представителя ССК: францинит $(Na,K)_{30}Ca_{10}(Si_{30}Al_{30}O_{120})(SO_4)_{10} \cdot 2H_2O$ ($Z = 1$) и потенциально новый 10-слойный представитель с общей формулой $(Na,Ca)_{24}K_{10}[(Si,Al)_{60}O_{120}](SO_4)_{5,6}(CO_3)_{0,4}Cl_{1,5} \cdot 11H_2O$ ($Z = 1$). Другим примером представителей ССК с одинаковым числом N -слоев, но с разным топологическим типом каркасом, является пара минералов тункиит и маринеллит.

1.5. Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с двумя и более типами слоистых модулей

Особенностью кристаллической структуры соединения $Na_{60}[(UO_2)_{32}(O_2)_{40}(OH)_{16}][(UO_2)_{28}(O_2)_{42}] \cdot 133.8H_2O$ ($Na-U_{28}-U_{32}$) является наличие двух типов нанокластеров: $U_{28} - [(UO_2)_{28}(O_2)_{42}]^{28-}$ и $U_{32} - [(UO_2)_{32}(O_2)_{40}(OH)_{16}]^{32-}$, образованных 28 и 32 урановыми пентагональными бипирамидами, соответственно [173]. При этом кластеры в кристаллической структуре $Na-U_{28}-U_{32}$ укладываются послойно, формируя слои **A**- и **B**-типов, характеризующиеся тетрагональной симметрией. Отличительной особенностью **A**-слоя является разупорядоченная ориентация U_{28} -кластеров, вызванная некристаллографической m^* -псевдоплоскостью симметрии (Рис. 8), которая идет под углом $\sim 17^\circ$ к оси **b**.

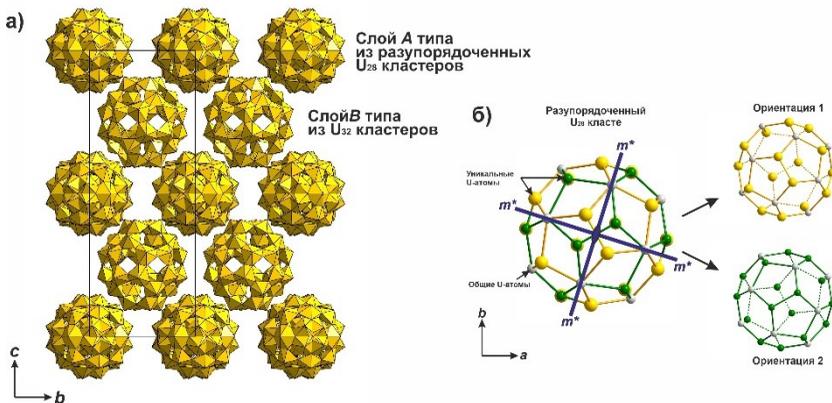


Рис. 8. Общий вид кристаллической структуры $Na-U_{28}-U_{32}$, содержащей два типа слоев, образованных топологически различными урановыми нанокластерами (а) и разупорядочение U_{28} -кластеров, вызванное некристаллографической m^* -псевдоплоскостью симметрии (б).

Среди изученных минералов и неорганических соединений, кристаллическими структурами, содержащими два и более типами различных структурных модулей следует отметить минерал роймиллерит [54] (крайнего члена модулярной серии молибдофиллит-бритвинит-роймиллерит) с кристаллохимической формулой ($Z = 1$): $\{Pb_{24}(OH)_6O_4(CO_3)_{10}[(BO_3)_{0.5}(SiO_4)_{0.5}]_2\}^{TOT}\{Mg_8(OH)_8[(Si,Al)_{10}O_{28}]\}$, где фигурными скобками выделены составы пирофиллитоподобного TOT-модуля с I-блоком.

Кристаллическую структуру ацентричных представителей со структурным типом $\beta-Ca_3(PO_4)_2$ можно представить как результат чередования двух типов слоев [163,164]: первый L_1 -слой образован $M(3)+M(5)+T(2-3)$ -полиэдрами, в то время как L_2 -слой образован $M(1)+M(2)+V(1)$ -полиэдрами. Слои чередуются вдоль направления [001] в последовательности $\dots[L_1L_2L_1L_2]\dots$, которая размножается R-решеткой, формируя 12-слойную структуру с параметром $c \sim 38 \text{ \AA}$.

2. ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ АНИОНАМИ

2.1. Особенности стехиометрии соединений с тетраэдрическими и гетерополиэдрическими каркасами

Используя теорию смешанных анионных радикалов [100,101], стехиометрию любого каркаса, состоящего из двух и более типов полиэдров можно описать формулой:

$$\left[\mathcal{M}_1 \mathcal{X}_{\sum_j p_{1j}/a_j} \right]_{m_1} \dots \left[\mathcal{M}_i \mathcal{X}_{\sum_j p_{ij}/a_j} \right]_{m_i}, \quad (1)$$

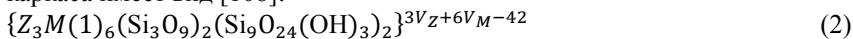
где $i = 1, 2, \dots, n$; m_i – число \mathcal{M} -полиэдров; \mathcal{X} – анион; p_{ij} – количество поделенных или неподеленных вершин \mathcal{M}_i -полиэдра при общем числе при общем их числе $p_i = \sum_j p_{ij}$ (p_i – координационное число \mathcal{M}_i -катиона); a_j – число вершин разных \mathcal{M}_i -полиэдров, сходящихся на j -ом анионе (координационное число \mathcal{X}_j -аниона). Число вершин a_j связано с количеством поделенных и неподеленных вершин p_{ij} , т.е. определяет характер сочленения \mathcal{M} -полиэдров. Так, при $a_j \geq 2$ анион \mathcal{X}_j -анион будет «мостиковым» ($a_j = 2$) или «бантичным» ($a_j > 2$), а при $a_j = 1$ – висячим.

2.2. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов в структурах цирконо- и титано-силикатов

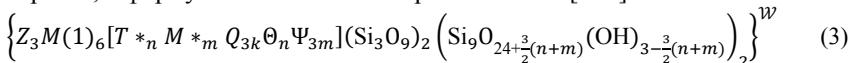
2.2.1. Влияние локальных гетерополиэдрических замещений на стехиометрию и топологию смешанного MT-каркаса эвдиалитового типа

Кристаллохимическая формула МГЭ имеет вид: $[N(1)_3N(2)_3N(3)_3N(4)_3N(5)_3]\{M(1)_6M(2)_3M(3)M(4)Z_3(Si_6O_{27-3x}(OH)_{3x})(Si_3O_9)_{0-6}\}X(1)X(2)$, где $M(1) = Ca, Mn^{2+}, REE, Na, Fe^{2+}$; $M(2) = {}^{IV,V}Fe^{2+}, {}^{V,VI}Fe^{3+}, {}^{V,VI}Mn^{2+}, {}^{V,VI}Na$,

$^{IV,V}Zr$; $M(3)$ и $M(4) = ^{IV}Si, ^{VI}Nb, ^{VI}Ti, ^{VI}W^{6+}$; $Z = Zr, Ti$; $\emptyset = O, OH$; $N(1)–N(5)$ – внекаркасные катионы ($Na, H_3O^+, K, Sr, REE, Y, Ba, Mn^{2+}, Ca$) или молекулы H_2O ; $X(1)$ и $X(2)$ – внекаркасные анионы (Cl^-, F^-, S^{2-}), анионные группы (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) и молекулы воды; $x = 0–1$ [102–104]. За последнее время группа эвдиалита пополнилась следующими представителями [104]: сиуданитом, одихинчаитом и сергеванитом. Особый интерес привлекают МГЭ с точки зрения кристаллохимии для анализа влияния гетерополиэдрического изоморфизма (или блочного изоморфизма) [105,106] на топологические особенности [107]. Исходный гетерополиэдрический MT -каркас эвдиалитового типа (в $M2$ -, $M3$ -, $M4$ -позициях преобладает вакансия) образован изолированными ZO_6 -октаэдрами, шестичленными $[M(1)_6O_{24}]$ -кольцами из реберно связанных $M(1)O_6$ -октаэдров, а также двумя типами кремнекислородных тетраэдрических колец – $[Si_3O_9]$ и $[Si_9O_{24}(OH)_3]$. Общая формула такого каркаса имеет вид [108]:



Внедрение дополнительных Q_n -полиэдров [$n = 4$ (плоский квадрат), 5 (тетрагональная пирамида), 6 (октаэдр)] в $M(2)$ -позицию, а также дополнительных T^*q_4 -тетраэдров и M^*q_6 -октаэдров в $M(3)$ - и $M(4)$ -позиции существенным образом меняют стехиометрию исходного MT -каркаса, а формула 2 может быть переписана как [108]:



Исходный гетерополиэдрический каркас эвдиалитового типа, а также его производные, заряжен отрицательно ($\mathcal{W} < 0$), который компенсируется за счет N -катионов, которые располагаются в крупных полостях. Заряд каркаса \mathcal{W} можно вычислить с помощью формулы:

$$\mathcal{W} = 3V_Z + 6V_M + nV_{T^*} + m(V_{M^*} + 3V_{\Psi}) + 3kV_Q + V_{\Theta} - 42 - 3(n + m).$$

С учетом возможного различного заселения $M(2)$ -, $M(3)$ - и $M(4)$ -позиции дополнительными Q -, T^* - и M^* -катионами можно вывести все 12 типов возможных гетерополиэдрических MT -каркасов эвдиалитового типа. Топологический анализ гетерополиэдрических MT -каркасов был выполнен на основе анализа натуральных тайлов, где каждый тайл – наименьший полиэдрический поликластер, образованный тетраэдрическими (T) и октаэдрическими (M) катионами [109]. Поскольку катионные сетки для каркасов FT#5, FT#7 и FT#9 эквивалентны, они содержат одинаковый набор натуральных тайлов: $[3^8.4^6][3^{13}.4^6.5^3.6^6]_2[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$. Тайл типа $(6T6M)-[3^8.4^6]$ (образован шестью M -катионами октаэдрического $[M(1)_6O_{24}]$ -кольца и шестью T -катионами двух тетраэдрических трехчленных $[Si_3O_9]$ -колец) соответствует так называемой $N(6)$ -полости, которая является преимущественно вакансионной в МГЭ [110,111]. Второй тайл $(T^*21T9M)-[3^{13}.4^6.5^3.6^6]$ (или $(M^*21T9M)-[3^{13}.4^6.5^3.6^6]$ в зависимости от типа дополнительного катиона) соответствует

объединенной пустоте, которая включает в себя $N(1)$ и $N(3)$ полость (или эквивалентные им $N(2)$ и $N(4)$ полости, соответственно). Третий тип тайла $(2T^*30T18M)-[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$ (или $(T^*M^*30T18M)-[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$ / $(2M^*30T18M)-[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$) образует центральную $N(5)$ полость.

Производные от каркасов FT#5, FT#7 и FT#9 (характеризуются наличием дополнительных Q -катионов в $M(2)$ -позиции) имеют другие наборы тайлов, из-за присутствия прямых контактов между Q -катионами и $M(1)$ -позицией (FT#6: $M^{(2)}Q + M^{(3)}T^* + M^{(4)}T^*$) или между Q -катионами, M^* -катионами и $M(1)$ -позицией (FT#8: $M^{(2)}Q + M^{(3)}T^* + M^{(4)}M^*$; FT#10: $M^{(2)}Q + M^{(3)}M^* + M^{(4)}M^*$). Тайл $(6T6M)-[3^8.4^6]$ является общим для всех каркасов типа FT#5–FT#10, так как он представляет, по-видимому, самую стабильную часть структуры. В каркасах FT#5 и FT#6 тайлы, соответствующие $N(5)$ -полости, топологически эквивалентны – $(2T^*30T18M)-[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$ из-за заполнения $M(3)$ и $M(4)$ позиций дополнительными T^* -катионами (при отсутствии контактов между Q - и T^* -катионами). Наличие дополнительных контактов между Q -, T^* - и M^* -катионами приводит к существенному изменению топологии тайлов (Рис. 9).

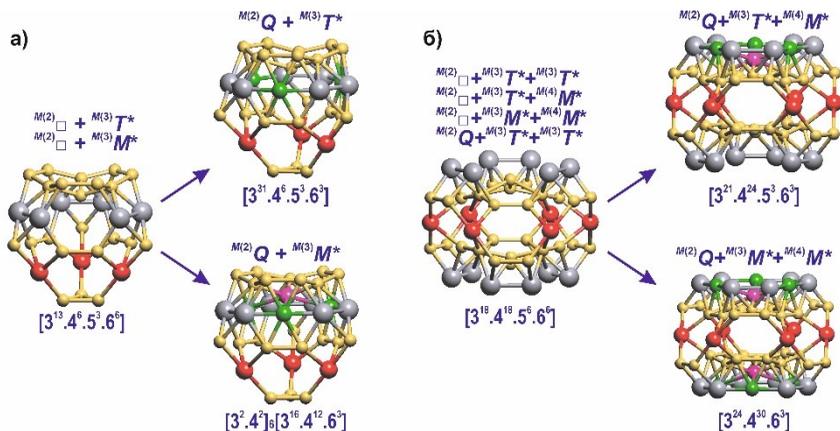
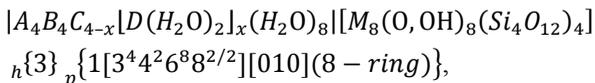


Рис. 9. Изменение топологии исходных тайлов $[3^{13}.4^6.5^3.6^6]$ (а) и $[3^{18}.4^{18}.5^6.6^6]$ (б) в каркасах FT#5, FT#7 и FT#9 за счет появления дополнительных контактов между Q -, T^* - и M^* -катионами.

2.2.2. Стабильность микропористого гетерополиэдрического МТ-каркаса в структуре лабунцовита-Fe при высоких давлениях

Надгруппа лабунцовита [112] объединяет микропористые титано- и ниобосиликаты, кристаллохимическую формулу которых, с учетом рекомендаций Международной цеолитной ассоциации, можно записать в виде [113]:



где $A = Na, Ca$; $B = K, Na, H_3O$; $C = K, Ca, Sr, H_3O, H_2O, OH$; $D = Fe^{2+}, Mn, Zn, Mg$; $M = Ti, Nb, Fe^{3+}, Fe^{2+}$; $x = 0 - 2$.

Гетерополиэдрический каркас образован цепочками из вершиносвязанных MO_6 -октаэдров, которые объединяются кремнекислородными четырехчленными (Si_4O_{12})-кольцами [112]. Крупные полости и каналы структуры заполнены внекаркасными катионами (располагающиеся в A -, B -, C -, и D -позициях), а также молекулами воды (Рис. 10). В зависимости от степени искажения октаэдрических цепочек, минералы надгруппы лампрофиллита разделяются на ромбические (пр. гр. $Pbam$, $a \sim 7.4$, $b \sim 14.2$, $c \sim 7.1$ Å) и моноклинные (пр. гр. $C2/m$, $I2/m$ или Cm , $a \sim 14.3$, $b \sim 13.8$, $c \sim 7.75$ или 15.7 Å, $\beta \sim 117^\circ$).

Рентгеноструктурные исследования монокристаллического образца лабунцовита-Fe с эмпирической формулой $Na_2K_2Ba_{0.7}Fe_{0.5}Ti_4(Si_4O_{12})_2(OH, O)_4 \cdot 5H_2O$ выполнены при высоких давлениях до 22.5 ГПа *in situ* в алмазных наковальнях на линии ID09A (ESRF, Гренобль). Зависимость объема элементарной ячейки лабунцовита-Fe от давления $V(P)$, аппроксимировалась уравнением состояния Берча-Мурнагана третьего порядка (Рис. 10). Наши исследования показали [30], что кристаллическая структура лабунцовита-Fe стабильна до 25 ГПа и не претерпевает фазовые переходы (в отличие от цирконосиликатов илерита [28] и эльпидита [29]). Значения углов $M1-O_h-M2$ и $M2-M1-M2$, характеризующие степень искажения октаэдрической цепочки, при этом увеличиваются с давлением, и цепочки приобретают отчетливый волнообразный изгиб (Рис. 10).

Полученные модули сжатия близки к таковым для «классических» цеолитов с каркасами только из тетраэдров, таких как филлипсит [$B = 67(2)$ ГПа, $B' = 4.0(2)$] и гизмонит [$B = 80(2)$ ГПа, $B' = 4.0(2)$] [114].

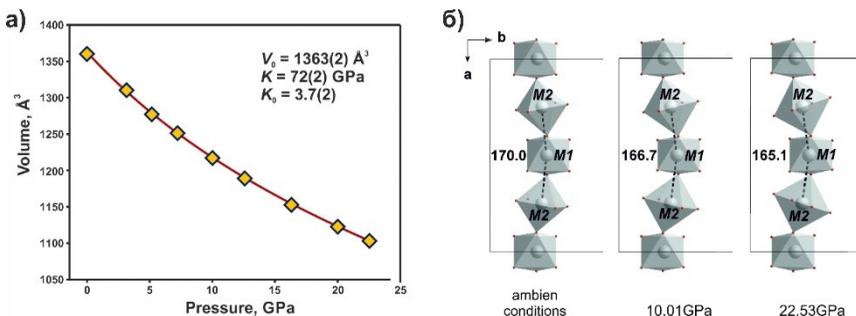


Рис. 10. Зависимость объема элементарной ячейки лабунцовита-Fe от давления (а) и искажение октаэдрической цепочки при увеличении давления (б). Значение $V_0 = 1363(2) \text{ \AA}^3$ близко к величине $V = 1360.22(9) \text{ \AA}^3$, полученной при уточнении кристаллической структуры при нормальных условиях.

2.3. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов, образованных с участием переходных 3d-элементов

2.3.1. Кристаллохимия медных фосфатов рубидия: взаимосвязь структурных особенностей с магнитными свойствами соединений со структурным типом щуровскиита

Кристаллическая структура соединения $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$ [115] подобна кристаллическим структурам щуровскиита и дмисоколоваита и представляет собой сложный гетерополиэдрический каркас, образованный полярными слоями из медных полиэдров, которые объединяются через изолированные PO_4 -тетраэдры. Медные слои состоят из CuO_n -полиэдров трех типов: квадратами ($n = 4$), тетрагональными пирамидами ($n = 5$) и октаэдрами ($n = 6$). В слое можно выделить стержни, образованные реберно связанными Cu_2O_4 -квадратами и Cu_3O_6 -октаэдрами (с расстоянием $\text{Cu}2\text{—Cu}3 = 2.775(1) \text{ \AA}$), вытянутые вдоль $[010]$. Cu_2O_4 -квадраты характеризуются увеличенными расстояниями до апикальных O6-атомов ($\text{Cu—O}6 = 2.968 \text{ \AA}$), которые достраивают координацию Cu2-позиции до (4+2)-тетрагональной бипирамиды (распространенная координация атомом меди в неорганических соединениях [116]). Соседние стержни объединяются через общие вершины Cu_1O_5 -полиэдров.

В оксофосфате $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$ атомы меди формируют сетку сложной топологии, аналогичной таковой в структуре щуровскиита (Рис. 11а). Замена одного атома меди на алюминий в структуре дмисоколоваита формирует сетку принципиально другой топологии (Рис. 11б). Таким образом, мы можем ожидать различие в двумерных магнитных свойствах.

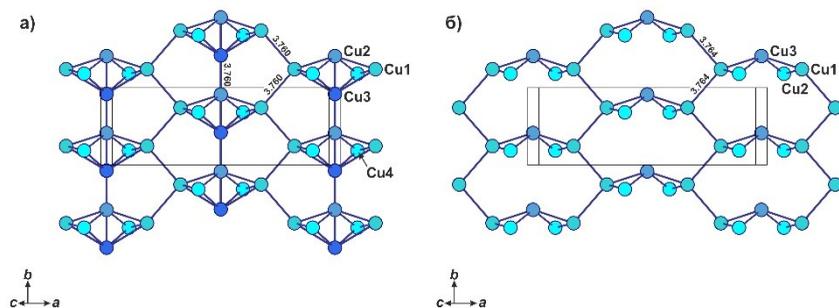


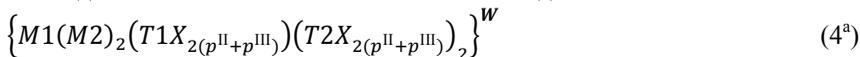
Рис. 11. Медная катионная сетка в структуре соединения $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$ и щуровскиита (а) и дмисоколоваита (б).

Результаты микроскопических расчетов указывали на возможное низкоразмерное магнитное поведение $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$ благодаря слабой магнитной связи между слоями и, в частности, между парой $\text{Cu}4\text{—Cu}4'$ ($J = -0.05 \text{ см}^{-1}$). При $T_C = 25\text{K}$ оксофосфат $\text{Rb}_2\text{Ca}\{\text{Cu}_6\text{O}_2(\text{PO}_4)_4\}$

достигает магнитоупорядоченного состояния с большой остаточной намагниченностью M_R . Принимая во внимание четное число магнитных ионов на формульную единицу, можно предположить неколлинеарную магнитную структуру при $T < T_C$.

2.3.2. Влияние особенностей заполнения каналов на топологию соединений со структурным типом аллюодита

Минералы и неорганические соединения со структурным типом аллюодита описываются общей формулой $[A_2A_2'A_2''_2][A_1A_1'A_1''_2]\{M_1M_2(TO_4)_3\}$, где M и T – октаэдрические и тетраэдрические катионы, соответственно; A_1 , A_1' и A_1'' – катионы, располагающиеся в канале **I**; A_2 , A_2' и A_2'' – катионы, располагающиеся в канале **II**; фигурными и квадратными скобками выделены составы смешанного гетерополиэдрического MT -каркаса и внекаркасные катионы, соответственно [86,117]. Гетерополиэдрический MT -каркас аллюодитового типа образован двумя MX_6 -октаэдрами и двумя TX_4 -тетраэдрами [118]. Анионные X -лиганды представлены «мостиковыми» атомами кислорода (p^{II} -лиганды [100,101]), а также «бантиковыми» кислородами (p^{III} -лиганды). В общем виде кристаллохимическая формула каркаса аллюодитового типа может быть записана в виде:



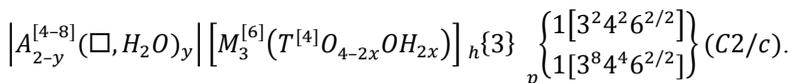
или



заряд которого (W) зависит от заряда M - и T -катионов.

Формула ($4^{a,b}$) показывает, что каркас будет нейтральным ($W = 0$) если $M = Me^{2+}$ (например, $Me = Mn^{2+}$, Ni^{2+} и т.п.), $T = T^{6+}$ (S^{6+} , Se^{6+} , Mo^{6+} и т.п.), при $x = 0$. Однако подобный тип MT -каркаса еще не был синтезирован, а в большинстве случаев он заряжен отрицательно ($W < 0$), что компенсируется внедрением внекаркасных A -катионов, которые располагаются в двух типах каналов, характеризующихся топологией $[3^2.4^2.6^{2/2}]$ (канал **I**) и $[3^8.4^4.6^{2/2}]$ (канал **II**).

С учетом требований международной цеолитной ассоциации [119] кристаллохимическую формулу минералов и синтетических соединений со структурным типом аллюодита можно записать в виде [118]:



Исходный каркас аллюодитового типа состоит из четырех типов натуральных тайлингов: $(2T_3M)$ - $[4^3]$, $(2T_3M)$ - $[3^2.4^2]$, $(4T_5M)$ - $[3^2.4^2.6^2]$ и $(6T_8M)$ - $[3^8.4^4.6^2]$ (Рис. 12а). Йохиллеритовый тип (в котором канал **I** заполнен $A(1)'$ -катионами) состоит из пяти типов натуральных тайлингов, среди которых $(2T_3M)$ - $[4^3]$, $(2T_3M)$ - $[3^2.4^2]$ и $(4T_5M)$ - $[3^2.4^2.6^2]$ топологически идентичны таковым в каркасе исходного аллюодита, а

тайлинги $(6T8M2A)-[3^{20}.4^4]$ и $(2T4M)-[3^4.4^2]$ являются уникальными (Рис. 12б). Каркас $KCd_4(VO_4)_3$ -типа (канал II заполнен $A(2)$ -катионами) также содержит пять типов натуральных тайлингов: $(2T3M)-[3^2.4^2]$ и $(4T5M)-[3^2.4^2.6^2]$ топологически идентичны таковым в исходном каркасе, а тайлинги $(3T5M2A)-[3^{10}.4^3]$, $(3T2M1A)-[3^2.4^3]$ и $(2T4M)-[3^4.4^2]$ уникальны (Рис. 12в). В каркасе кейитового типа (оба канала I и II заполнены $A(1)'$ - и $A(2)$ -катионами, соответственно) присутствуют пять типов натуральных тайлингов (Рис. 12г): тайлинг $(2T3M)-[4^3]$ идентичен таковому из исходного каркаса; тайлинг $(6T8M2A)-[3^{20}.4^4]$ идентичен таковому в каркасе йохиллеритового типа; тайлинги $(1T2M1A)-[3^4]$, $(2T3M1A)-[3^4.4^2]$ и $(3T3M2A)-[3^6.4^3]$ являются уникальными.

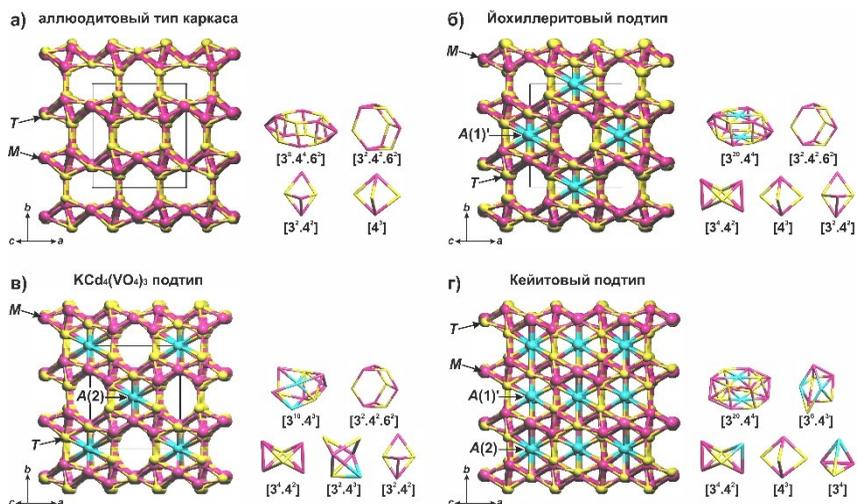
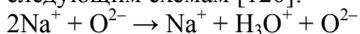


Рис. 12. Аллюодитовый тип каркаса (а) и его производные: йохиллеритовый тип (б), $KCd_4(VO_4)_3$ -тип (в) и кейитовый тип (г).

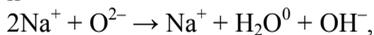
2.3.3. Топологические особенности науязкита – гетерополиэдрического аналога цеолита ATV

Кристаллическая структура науязкита $Na_6Fe[Al_4Si_8O_{26}]$ и марганцонауязкита $Na_6Mn[Al_4Si_8O_{26}]$ содержит двухслойный тетраэдрический $[T_{12}O_{26}]$ -блок ($T = Si^{4+}, Al^{3+}$), которые объединяются с помощью изолированных MO_6 -октаэдров ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}$), формируя гетерополиэдрический каркас, содержащий две системы параллельных каналов вдоль направления $[010]$ (Рис. 13). Система параллельных каналов I располагается между тетраэдрическими блоками и характеризуется восьмиугольным сечением, образованным шестью TO_4 -тетраэдрами и двумя MO_6 -октаэдрами с эффективной шириной $\sim 7.24 \times 1.58 \text{ \AA}$. Система параллельных каналов II располагается непосредственно в тетраэдрическом блоке, имеет шестиугольное сечение, образованное

шестью TO_4 -тетраэдрами, и характеризуется эффективной шириной $\sim 2.66 \times 0.78 \text{ \AA}$. Каналы заполнены атомами натрия, которые могут частично замещаться как молекулами воды, так и оксонием (H_3O^+), согласно следующим схемам [120]:

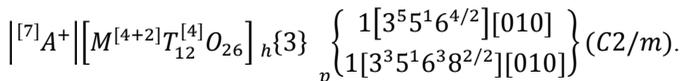


и



что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, согласно рекомендациям Международной цеолитной ассоциации кристаллохимическую формулу можно записать в виде ($Z = 4$):



Топологический анализ гетерополиэдрического каркаса науказитового типа показал, что он характеризуется следующей последовательностью натуральных тайлингов $[6^3]_2[4^2.6^2][3^3.5.6^4][3^3.5.6^3.8^2]$, что роднит его с тетраэдрическим каркасом **ATV**-типа, найденного в структуре алюмофосфатного **AIPO-25** цеолита состава $AIPO_4$ [121]. Кристаллическая структура соединения **AIPO-25** представляет собой тетраэдрический каркас, образованный AlO_4 - и PO_4 -тетраэдрами, который можно представить как результат последовательного наложения двухслойных тетраэдрических $[T_{12}O_{26}]$ -блоков науказитового типа. Тетраэдрический каркас **ATV**-типа характеризуется следующим набором натуральных тайлингов: $[6^3]_3[4^2.6^2][6^5][6^4.8^2]$.

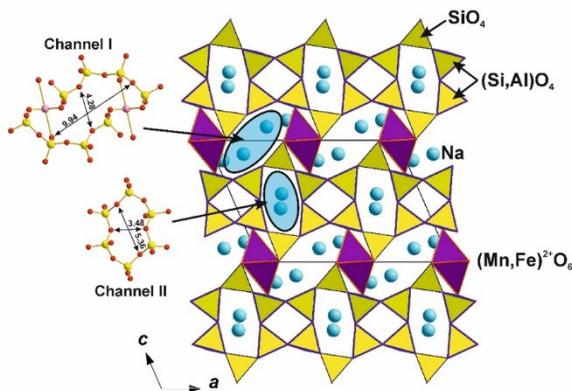


Рис. 13. Общий вид микропористой кристаллической структуры науказита и манганонауказита.

Сравнения гетерополиэдрического каркаса науказитового типа и

тетраэдрического каркаса ATV-типа показывает их топологическое родство. В обоих каркасах присутствуют одинаковые *t-kah* [6³] и *t-lov* [4².6²] тайлы, и оба каркаса характеризуются одинаковой составной строительной единицей (*composite building unit*², CBU) – {*uB*, 2_∞¹} [T₈O₂₀]-цепочкой нарсарсукитового (*nsc*) типа. Рассчитанные параметры структурной сложности составили $I_{G,\text{total}} = 136.131$ бит/эл.яч для каркаса науказитового типа и $I_{G,\text{total}} = 102.117$ бит/эл.яч. для каркаса ATV-типа [122]. Внедрение дополнительных MO₆-октаэдров между тетраэдрическими [T₁₂O₂₆]-блоками приводит к увеличению значения плотности каркаса (*framework density*, FD): 22.54 (M+T)/1000 Å³ и 19.9 T/1000 Å³, для науказита и ATV, соответственно.

2.3.4. Сравнительная кристаллохимия микропористых силикатов семейства литидионита с общей формулой $AA'M(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$

Минералы и синтетические соединения группы литидионита с общей формулой $AA'M(Si_4O_{10}) \cdot nH_2O$ (*A* и *A'* – щелочные катионы (K, Na); *M* – двухвалентные катионы преимущественно 3*d*-элементов; *n* – 0, 1) характеризуются наличием кремнекислородных трубчатых (Si₈O₂₀)⁸⁻-анионов с восьмиугольным сечением. Кристаллическая структура кальцинаксита KNaCa(Si₄O₁₀)·H₂O [123,124] – первого (и в настоящий момент единственного) водного представителя группы литидионита характеризуется наличием трубчатых кремнекислородных цепочек, которые объединяются с помощью лент, образованных реберносвязанными M_{φ_n}- и A'O₅-полиэдрами (*n* = 5, 6) и идущих вдоль направления [100], гетерополиэдрический каркас. В структуре кальцинаксита кальций располагается в сильно искаженном MO₅Ø (Ø = H₂O)-октаэдре, а натрий – в NaO₅-квадратных пирамидах.

Кристаллическая структура представителей семейства литидионита содержит три типа каналов. Канал I идет вдоль направления [100] и располагается непосредственно в трубчатом (Si₈O₂₀)-анионе. Объединение трубчатых цепочек с лентой из реберносвязанных M_{φ_n}- и A'O₅-полиэдров формирует канал II, который также идет вдоль [100] и характеризуется шестиугольным сечением. В большинстве представителей минералов и неорганических соединений семейства литидионита данный канал остается пустым. Единственным исключением является минерал кальцинаксит в структуре которого данный канал содержит молекулы воды, участвующие в координационном окружении атомов кальция (Рис. 14). Благодаря присутствию атомов кальция в *M*-позиции структуры существенным образом увеличилась эффективная ширина канала II. Атомы калия располагаются в канале III (с восьмиугольным сечением), который идет вдоль направления [010] и пересекает канал I. Присутствие

² Составные строительные блоки – крупные структурные фрагменты, которые встречаются в двух и более типах каркасов [158].

молекул воды подтверждается данными ИК-спектроскопии.

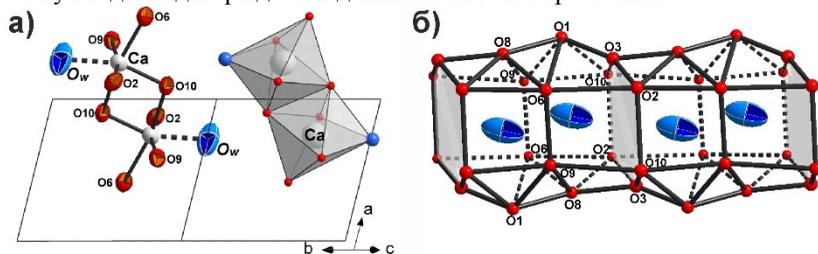


Рис. 14. Роль молекул воды в структуре кальцинаксита: координация кальция (а) и особенности расположения молекул воды в канале II (б).

Природные и синтетические представители группы литидионита являются изотипными [40], в то время как внедрение дополнительных молекул воды в структуру кальцинаксита делает его гомеотипным по отношению к другим представителям группы [125]. При этом, несмотря на разницу в координационных числах M -катионов в структуре кальцинаксита и других представителях группы литидионита [123] они являются топологически эквивалентными, а их каркас образован следующим набором натуральных тайлингов: $[3^4]_4[4^2.6^2][3^2.6^3]_2[3^6.4^2]_2[3^4.4^2.6^2][3^{16}.6^8]$. Одновременное увеличение радиуса A^- - и M -катионов может привести к объединению соседних лент с образованием гетерополиэдрического слоя, что реализуется в структуре минерала агреллита $\text{Na}(\text{Ca},\text{Sr})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ [126].

2.4. Топологические особенности смешанных микропористых каркасов, образованных с участием переходных $4f$ -элементов

2.4.1. Топология микропористых гетерополиэдрических каркасов и люминесцентные свойства соединений с общей формулой $\text{K}_{7+x}[\text{Ln}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})]\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Кристаллические структуры соединений $\text{K}_{6,3}[\text{Ce}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_7[\text{Er}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ близки к ранее изученным представителям семейства с общей формулой $\text{K}_{7+x}[\text{Ln}_3(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})]\text{O}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}-\text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$; $\text{O} = \text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$; $x = 0-2$, $n = 0-4$; $n + x < 4$. Основу их структуры составляют кремнекислородные слов с формулой $(\text{Si}_{12}\text{O}_{32})^{16-}$, характеризующиеся наличием шести-, восьми- и двенадцатичленных колец (символ сетки может быть записан как $(6^2 8^1 12^1)$), которые объединяются с помощью изолированных LnO_6 -октаэдров и Ln_2O_{10} -димеров из реберносвязанных октаэдров с формированием микропористого гетерополиэдрического каркаса.

Средние расстояния в Er1O_6 - и Ln2O_6 -октаэдрах ($\langle \text{Er1}-\text{O} \rangle = 2.250 \text{ \AA}$; $\langle \text{Ce2}-\text{O} \rangle = 2.381 \text{ \AA}$; $\langle \text{Er2}-\text{O} \rangle = 2.70 \text{ \AA}$) находятся в хорошем соответствии

с ионными радиусами Ln -ионов ($^{[6]}rEr^{3+} \sim 2.240 \text{ \AA}$, $^{[6]}rCe^{3+} \sim 2.236 \text{ \AA}$ [127]) и подтверждает их трехвалентное состояние. Тем не менее, средние расстояния в CeO_6 -октаэдре были значительно короче ожидаемых ($\langle Ce-O \rangle = 2.222 \text{ \AA}$) для катиона Ce^{3+} и больше соответствовали для связи $Ce^{4+}-O$ ($^{[6]}rCe^{4+} \sim 2.220 \text{ \AA}$ [127]). Анализ локального баланса валентностей подтвердил смешанное заселение CeO_6 -октаэдра катионами Ce^{3+} и Ce^{4+} , что было ранее также зафиксировано рентгеновской и CeL_3 -XANES спектроскопией [128,129].

Гетерополиэдрический каркас содержит две системы параллельных каналов, идущих вдоль [100]. Канал I имеет восьмиугольное сечение, образованное SiO_4 -тетраэдрами с эффективным сечением [119] $\sim 3.46 \times 4.16 \text{ \AA}$ в структуре $K_{6,3}[Ce_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$ и $3.29 \times 4.16 \text{ \AA}$ в структуре $K_7[Er_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$. Канал II имеет шестиугольное сечение, образованное также SiO_4 -тетраэдрами с эффективным сечением $\sim 1.18 \times 3.37 \text{ \AA}$ и $1.31 \times 3.13 \text{ \AA}$ в структурах $K_{6,3}[Ce_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$ и $K_7[Er_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$, соответственно. Каналы заполнены атомами калия, а также молекулами воды, располагающимися только в канале II (Рис. 15).

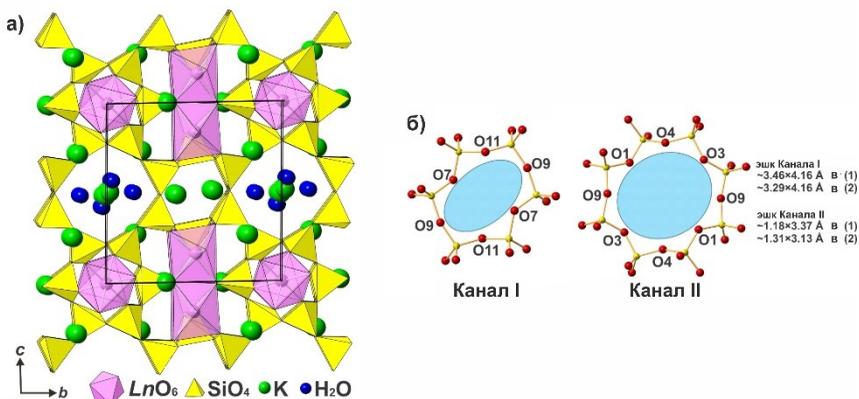


Рис. 15. Общий вид кристаллических структур соединений с общей формулой $K_{7+x}[Ln_3(Si_{12}O_{32})]O_x \cdot nH_2O$ (а) и особенности строения каналов в соединениях $K_{6,3}[Ce_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$ и $K_7[Er_3(Si_{12}O_{32})] \cdot 2H_2O$ (б).

С учетом рекомендаций Международной цеолитной ассоциации кристаллохимическую формулу можно записать в виде ($Z=1$) [130]:

$$|K_{7+x-y}^+(H_2O)_n \phi_x^-|[Ln_{3-y}^{3+}Ln_y^{4+}(Si_{12}O_{32})]$$

$$h\{3\}_p \left\{ \begin{array}{l} 1[3^4 8^{8/2}][100](8 - \text{ring}) \\ 1[3^4 8^2 6^{2/2}][100](6 - \text{ring}) \end{array} \right\} (P\bar{1}).$$

Топологический анализ показал, что гетерополиэдрический каркас в структурах соединений с общей формулой $K_{7+x}[Ln_3(Si_{12}O_{32})]O_x \cdot nH_2O$ содержит следующий набор натуральных тайлингов:

[4⁶][3⁴.4³.6³]₂[3⁴.4⁸.6⁸.8²]. Составной строительной единицей (*composite building unit, CBU*) является $d4r-6T+2M$ (*cub*), которая топологически близка $d4r-8T$ (*t-cub*) в структурах классических цеолитов. Гетерополиэдрический каркас топологически близок каркасам типа **ASV** [131] и **IRN** [132], которые характеризуются схожими CBU, а также наличием системы параллельных каналов), а также **AWW** [133] (характеризующимся схожим [4⁸.6⁸.8²]-тайлингом (*t-rpa*)).

Спектр люминесценции, полученный для соединения $K_7[Er_3(Si_{12}O_{32}) \cdot 2H_2O]$, показал, что полосы возбуждения связаны с переходами с возбужденных ²H_{11/2} и ⁴S_{3/2} состояний в основное ⁴I_{15/2} состоянии.

2.4.2. Особенности микропористого строения соединения $NK_6Eu^{3+}[Si_{10}O_{25}]$

Соединение $NK_6[Eu^{3+}(Si_{10}O_{25})]$ [134] является одним из трех калиевых силикатов редкоземельных элементов (помимо $K_2[Ce(Si_6O_{15})]$ [135] и $K_3[Nd(Si_7O_{17})]$ [136]) с каркасным кремнекислородным анионом. При этом, в структуре $NK_6[Eu^{3+}(Si_{10}O_{25})]$ тетраэдрический каркасный анион характеризуется микропористым строением и состоит из наноразмерных трубок с узким восьмиугольным сечением (образованным восемью SiO₄-тетраэдрами), идущих вдоль направления [010]. Разворот апикальных кислородных вершин двух SiO₄-тетраэдров с коротким расстоянием между ними (O···O = 2.422 Å) и балансом зарядов ~1.45 в.е. создает предпосылки для переноса протона между ними, а также образованию симметричной водородной связи, что подтверждается данными ¹H ЯМР спектроскопии. Кроме того, наличие дополнительного пика, а присутствие дополнительного пика с химическим сдвигом ~ 1.45 ppm свидетельствует о диссоциации силанольной группы с образованием мобильного протона: Si-O-H ↔ Si-O + H⁺. Атомы европия находятся в октаэдрах, которые расположены в центрах симметрии и участвуют в формировании гетерополиэдрического каркаса (Рис. 16), а атомы калия располагаются в крупных пустотах.

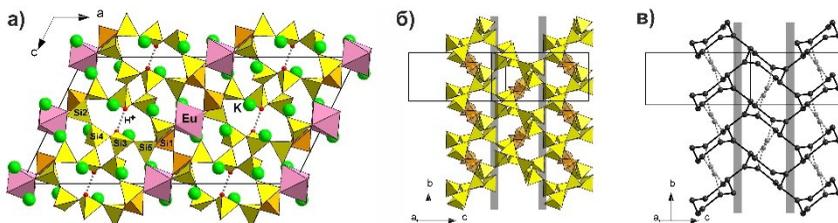


Рис. 16. Общий вид кристаллической структуры $NK_6[Eu^{3+}(Si_{10}O_{25})]$ (а) и особенности сочленения наноразмерных трубок в полиэдрическом представлении (б) и в виде соответствующего графа (в).

Тетраэдрический кремнекислородный каркас в структуре $\text{HK}_6[\text{Eu}^{3+}(\text{Si}_{10}\text{O}_{25})]$ характеризуется следующим набором натуральных тайлингов: $[8^2.9^4][8^2.9^4.12^2]$. Учет EuO_6 -октаэдров в качестве первичной строительной единицы каркаса (*primary building unit*, **PBU**) существенным образом сказывается на его топологии за счет дополнительных связей между узлами сетки. Топологические особенности гетерополиэдрического каркаса представлены следующим набором натуральных тайлингов: $[4^4.6^2][4^4.5^4.6^4.8^6]$.

2.5. Топологические особенности смешанных каркасов, образованных с участием 5f-элементов в различных степенях окисления

2.5.1. Микропористые сульфаты четырехвалентного урана

Сульфаты четырехвалентного урана обладают широким разнообразием структурных мотивов, в том числе каркасных, образованных различными типами строительных блоков. Кристаллическая структура $\text{U}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ представлена плотным гетерополиэдрическим каркасом, образованным $\text{U}\phi_{8-9}$ -полиэдрами ($\phi = \text{O}^{2-}, \text{H}_2\text{O}$), объединенными SO_4 -тетраэдрами (Рис. 17а). Необходимость соблюдения электронейтральности структуры подразумевает, что часть апикальных p^1 -лигандов SO_4 -тетраэдров частично протонированы, что подтверждается расчетом локального баланса валентностей. В гетерополиэдрическом каркасе присутствуют системы скрещивающихся каналов с сильно вытянутым эллиптическим сечением (Рис. 17b), идущих вдоль $[100]$, которые заполнены внекаркасными молекулами воды. Фундаментальной (или вторичной) строительной единицей (*fundamental building unit*, **FBU**) гетерополиэдрического каркаса является кластер из трех $\text{U}\phi_{8-9}$ -полиэдров, и семи SO_4 -тетраэдров. **FBU** объединяются вдоль направления $[001]$ формируя спиралевидную цепочку (с симметрией, описываемой цилиндрической группой $p6_3$), которая определяет увеличенный параметр c . Таким образом, кристаллохимическая формула имеет вид ($Z = 6$): $[\text{U}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_7(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура $[(\text{UO}_2)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0.2} @ [\text{U}_3(\text{SO}_4)_6] \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ также характеризуется наличием гетерополиэдрического каркаса, образованного изолированными $\text{U}\phi_9$ -полиэдрами ($\phi = \text{O}^{2-}, \text{H}_2\text{O}$), которые объединяются SO_4 -тетраэдрами (Рис. 18). Каркас обладает двумя типами каналов, идущих вдоль направления $[001]$. Узкий канал **I** содержит только молекулы воды, в то время как широкий канал **II** частично заселен (на 20%) UrO_5 -пентагональными бипирамидами (что подтверждается присутствием полосы $\sim 870 \text{ см}^{-1}$ в рамановском спектре), которые, размножаясь винтовой осью 4_2 , образуют статистический кластер. Кристаллохимическую формулу можно записать в виде ($Z = 8$): $[(\text{UO}_2)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_{0.2} @ [\text{U}_3(\text{SO}_4)_6] \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$.

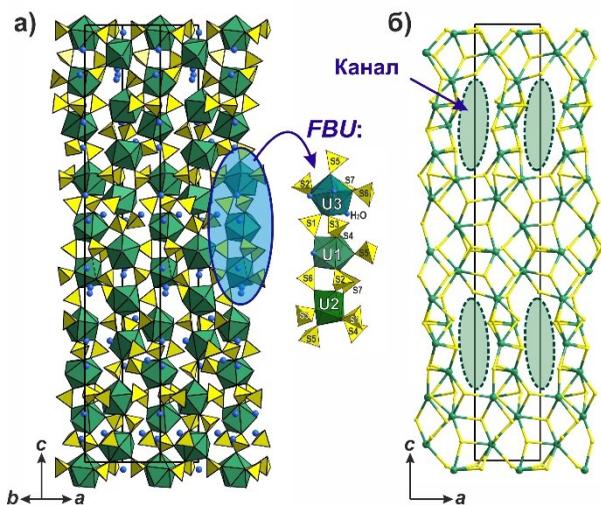


Рис. 17. Общий вид кристаллической структуры $U_3H_2(SO_4)_7(H_2O)_5 \cdot 3H_2O$ (а) и топологические особенности гетерополиэдрического каркаса (б).

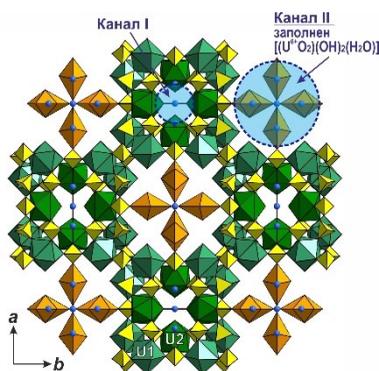


Рис. 18. Общий вид кристаллической структуры $[(UO_2)(OH)_2(H_2O)]_{0.2} @ [U_3(SO_4)_6] \cdot 2.1H_2O$.

2.5.2. Топологические особенности и полиморфизм гетерополиэдрических каркасов германатов шестивалентного урана

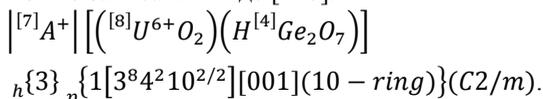
Германаты традиционно рассматриваются как аналоги силикатов [137] из-за близких ионных радиусов [127], схожих координационных чисел и, следовательно, координационных полиэдров, а также кристаллохимическим родством и принципом строения неорганических соединений. Благодаря способности к полимеризации GeO_4 -тетраэдры могут формировать микропористые тетраэдрические каркасы [138], аналогичные силикатным и алюмосиликатным. В частности, было показано, что такие каркасы могут формироваться путем конденсации крупных блоков – вторичных строительных единиц (*secondary building unit*, **SBU**) – кластеров $[Ge_7\phi_{19}]$, $[Ge_9\phi_{26}]$ и $[Ge_{10}\phi_{28}]$ ($\phi = O, OH, F$) [139].

К настоящему времени известно 45 соединений германатов урана с различными степенями окисления (U^{4+} , U^{5+} или U^{6+}) [140] из которых 40

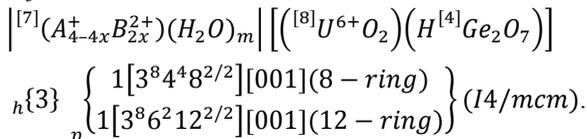
соединений характеризуются наличием смешанных гетерополиэдрических каркасов (в том числе уникальные каркасы с катион-катионными взаимодействиями между уранил-ионами [141]).

Кристаллические структуры германатов состава Cs[(UO₂)₂(HGe₂O₇)] (1), Co₂[(UO₂)₈(HGe₂O₇)₄](H₂O)₆ (2), Ba₂[(UO₂)₈(HGe₂O₇)₄](H₂O)₃ (3), K₄[(UO₂)₈(HGe₂O₇)₄](H₂O)₂ (4) и Rb₄[(UO₂)₈(HGe₂O₇)₄](H₂O)₂ (5) также характеризуются наличием микропористых гетерополиэдрических каркасов состава [(UO₂)_{2n}(HGe₂O₇)_n], образованных колонками реберносвязанных U₂O₅-пентагональных бипирамид, которые связаны Ge₂φ₇-диортогруппами (Рис. 19). Несмотря на одинаковую стехиометрию, каркасы обладают разной топологией, что сказывается на особенностях строения их систем каналов. Соединение 1 изоструктурно синтетическим соединениям с общей формулой A{([¹⁸U⁶⁺O₂])₂(HGe₂O₇)}·H₂O (A = Ag [142], H₃O [143]), в то время как соединения 2-5 представляют новый тип.

С учетом особенностей изоморфизма и заполнения широких каналов различными катионами и молекулами воды их кристаллохимические формулы, с учетом рекомендаций Международной цеолитной ассоциации, можно записать в виде [140]:



для соединения 1 и изоструктурных ему соединений, где A = Cs⁺, Ag⁺ и H₃O⁺ и



для соединений 2-5, где t A = K⁺, Rb⁺; B = Ba²⁺, Co²⁺; x = 0-1; m = 2-6.

Топологический анализ на основе выделения натуральных тайлингов показал, что гетерополиэдрический каркас в структуре 1 и изоструктурных соединений образован тайлингами [6³][6.10²][4².6²][4².10²][3⁴.10²]₂, а каркас в соединениях 2-5 – [6³]₂[4².6²]₂[6².12²][3⁸.12²][3⁸.4⁴.8²]. Классификация микропористых германатов и силикатов уранила на основе анализа конденсации SBU показала, что все структуры построены на основе пяти различных SBU [143]. В соответствии с данной классификацией в соединениях 1-5 SBU представлены [U₂Ge₂]-тетрамером D типа. Рассчитанные параметры сложности для германатов урана показали, что большинство соединений характеризуются простыми структурами за исключением Cs₃{[¹⁶]U⁵⁺{[⁶]Ge^[4]Ge₆O₁₈}} [144], что свидетельствует о существенном вкладе координации германия в общую структурную сложность.

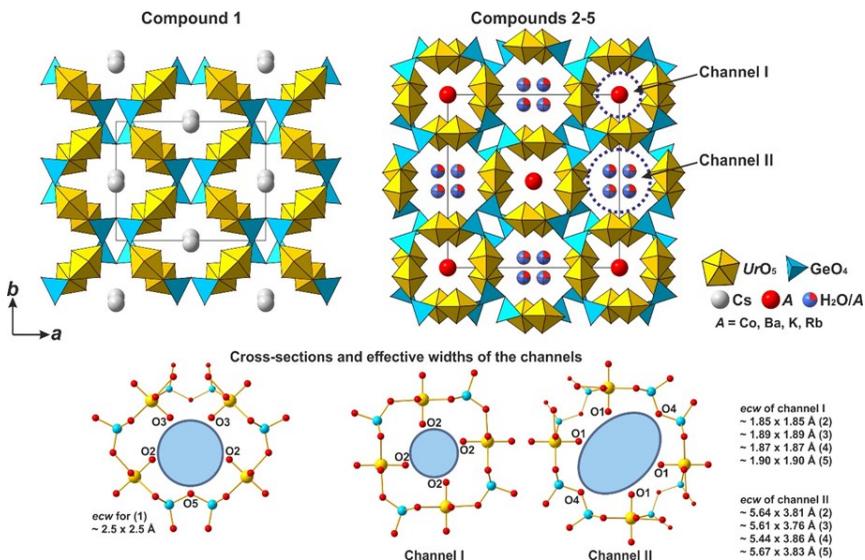


Рис. 19. Общий вид кристаллических структур германатов уранила.

2.6. Топологические особенности смешанных каркасов, образованных разноразными тетраэдрами и треугольниками: особенности кристаллохимия борфосфатов

Для борфосфатов характерны кристаллические структуры, в которых смешанный тетраэдрический борфосфатный анион, состоящий из двух сортов тетраэдров, объединяясь с октаэдрами металлов, формирует смешанный гетерополиэдрический *MTT*-каркас (в данном случае мы используем обозначение «*MTT*», чтобы показать наличие двух типов разноразных тетраэдров). Общая формула такого каркаса будет иметь вид [145]:

$$\{M_m(T_1)_{n_1}(T_2)_{n_2}X_{3m+2(n_1+n_2)}\}^{mV_M+nV_T+(3m+2(n_1+n_2))V_X}$$

Примером соединений с подобным типом *MTT*-каркаса являются представители семейства с общей формулой $Cs\{Al_2[TP_6O_{20}]\}$ (где $T = V, Al$) [84, 145], а также недавно описанный борфосфат алюминия и лития $Li_3\{Al_2[BP_4O_{16}]\} \cdot 2H_2O$, для которого была также установлена возможная одномерная Li-ионная проводимость по винтовому каналу, идущему вдоль параметра c элементарной ячейки (Рис. 20) [145].

Кроме того, в зависимости от заряда M -катиона и способов их сочленения с борфосфатными полианионами часть лигандов может быть либо протонирована, либо представлена моновалентными O^- -анионами:

$$\{M_xB_yP_zO_{3x+2(y+z)-k}O_k\}^{x(V_M-6)-y+z+k}$$

К такому типу смешанных каркасов относятся, в частности,

соединения с общей формулой $A^+\{M^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ (Рис. 1), а также $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ [146–148]. Для соединений с общей формулой $A^+\{M^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ известны две полиморфные модификации (моноклинная и триклинные), которые отличаются как типом борофосфатного полианиона, так и топологическими особенностями самих *МТТ*-каркасов [148].

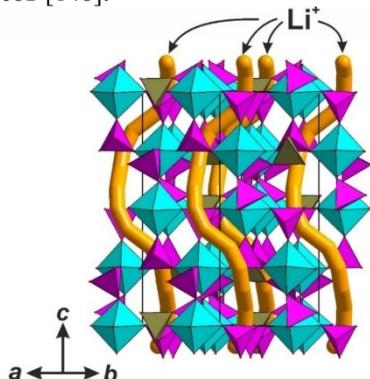


Рис. 20. Возможные пути миграции катионов Li^+ в структуре $\text{Li}_3\{\text{Al}_2[\text{BP}_4\text{O}_{16}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллохимия и топология борофосфатов лития со смешанными тетраэдрическими ТТТ-каркасами.

В структурах борофосфатов катионы лития могут также выполнять анионную функцию в случае, если образованные ими тетраэдры, наряду с тетраэдрами бора и фосфора, участвуют в формировании смешанных тетраэдрических каркасов [145]. Среди них «классическими» являются те, в которых соотношение *T:X* равно 1:2. Общую формулу такого каркаса, состоящего из нескольких типов разносортных тетраэдров (где $X = \text{O}^{2-}$), можно представить в виде [101,145]:

$$\left\{ (T_1)_{m_1} (T_2)_{m_2} \cdots (T_n)_{m_n} \text{O}_2 \sum_{i=1}^n m_i \right\}^{(m_1 v_{T_1} + m_2 v_{T_2} + \dots + m_n v_{T_n}) - 4 \sum_{i=1}^n m_i}$$

Для тетраэдрических каркасов, образованных тремя типами катионов (бором, фосфором и литием – так называемые *ТТТ*-каркасы [101]) формулу (7) можно записать как:

$$\left\{ \text{Li}_x \text{B}_y \text{P}_z \text{O}_{2(x+y+z)} \right\}^{-3x-y+z}$$

Соединения, содержащие «классические» тетраэдрические каркасы, состоящие более чем из двух сортов катионов, достаточно редки, а среди литийборофосфатов к ним относятся представители семейства $|\text{CsM}^{2+}_2|[\text{Li}_3\text{B}_3\text{P}_6\text{O}_{24}](\text{ANA})$ ($M = \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Ba}$), а также $\text{K}_2\{\text{Li}[\text{BP}_2\text{O}_8]\}$ с топологией парацельзианового **pcl**-типа.

В некоторых литийборофосфатах -анионы являются как «висячими», так и общими для двух и более тетраэдрических *T*-катионов (так называемое «бантичное сочленение»), тогда выражение (7) следует

записать в виде [145]:

$$\left\{ \text{Li}_x \text{B}_y \text{P}_z \text{O}_{(x+y+z) \left(p_i^I + \frac{p_i^{II}}{2} + \frac{p_i^{III}}{3} + \frac{p_i^{IV}}{4} \right)} \right\},$$

где p^N – количество вершин, являющихся «висячими» (p^I) или поделенными между N -числом i -тетраэдров (p^{II-IV}); $\sum p^N = 4$.

Кристаллохимия и топология борофосфатов лития со смешанными гетерополиэдрическими TrTTT-каркасами. Для атомов бора характерны не только тетраэдрическая (B^I) координация, но и треугольная (B^Δ), что существенным образом расширяет структурное разнообразие борофосфатных анионных мотивов [146,149]. Участие атомов лития в тетраэдрической координации в объединении борофосфатных мотивов приводит к формированию смешанных гетерополиэдрических *TrTTT*-каркасов. С учетом возможности «висячих» вершин и «бантичного» сочленения, формулу (9) можно расширить как:

$$\left\{ \text{Li}_x \text{B}_k^\Delta \text{B}_y^t \text{P}_z \mathcal{X}_{(x+y+z) \left(p_i^I + \frac{p_i^{II}}{2} + \frac{p_i^{III}}{3} + \frac{p_i^{IV}}{4} \right) + k \left(p_{B^\Delta}^I + \frac{p_{B^\Delta}^{II}}{2} + \frac{p_{B^\Delta}^{III}}{3} \right)} \right\}^Q,$$

при этом заряд такого каркаса (Q) будет зависеть от сорта -лиганда, так как для «висячих» вершин VO_n -полиэдров характерно протонирование с образованием OH-групп. К настоящему времени среди литийборофосфатов со смешанной координацией бора известно три соединения [145]: $\{\text{LiB}^\Delta_2\text{B}^I\text{PO}_6(\text{OH})_3\}$, $\text{Na}_2\{\text{LiB}^\Delta_2\text{B}^I_3\text{P}_2\text{O}_{14}\}$ и $\text{Li}_2[\text{B}^\Delta_2\text{B}^I\text{PO}_8]$, и все они характеризуются наличием смешанных *TrTTT*-каркасов.

Выполненный топологический анализ смешанных тетраэдрических (*TTT*) и гетерополиэдрических (*MTT* и *TrTTT*) каркасов в структурах борофосфатов позволил установить ряд особенностей их строения. В частности, выявлена существенная анионная роль LiO_4 -тетраэдров в формировании смешанных тетраэдрических *TTT*-каркасов, в том числе с топологиями классических цеолитов. Это позволяет по-новому взглянуть на кристаллохимию борофосфатов, расширив семейство «металлофосфатов» [146] литийборофосфатами.

2.7. Топологические особенности октаэдрических и «антицеолитных» каркасов

2.7.1. Природные и синтетические представители надгруппы колумбита

Среди природных и синтетических оксидов Ti^{4+} , Sn^{4+} , ${}^{\text{VI}}\text{Ge}^{4+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Si}$, ${}^{\text{VI}}\text{Mn}^{4+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Pb}^{4+}$, ${}^{\text{VI}}\text{Te}^{4+}$, Nb, Ta, Sb^{5+} , Mo^{6+} и W^{6+} существует обширное семейство со стехиометрией MO_2 и кристаллическими структурами, родственными минералу колумбиту. На основе данных об их топологии

была предложена систематика, которая позволила классифицировать все известные соединения, а также существенно расширить данные об их кристаллохимии. Критерии для отнесения соединения к надгруппе колумбита следующие:

I. Общая стехиометрия MO_2 ;

II. В основе кристаллической структуры лежит гексагональная анионная плотнейшая упаковка (*hcp*);

III. В плотнейшей упаковке *M*-катионы заполняют только октаэдрические пустоты;

IV. В структурах могут присутствовать только зигзагообразные цепочки из реберносвязанных MO_6 -октаэдров с идеализированной стержневой симметрией $b2/c11$.

Применение данных критериев позволяет однозначно отделить от надгруппы колумбита оксиды с аналогичной стехиометрией, но относящиеся к структурному типу рутила, в частности, благодаря критерию IV.

Для всех представителей надгруппы колумбита аристотипом является структура иксиолитового типа, характеризующаяся максимально возможной симметрией (пр. гр. *Pbcn*) и наименьшим объемом элементарной ячейки, образованной векторами \mathbf{a}_0 , \mathbf{b}_0 , \mathbf{c}_0 . Понижение симметрии, а также увеличение параметров исходной иксиолитовой элементарной ячейки за счет упорядочения катионов позволяет выделить следующие структурные семейства (Рис. 21):

- иксиолита: $a = \mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; Pbcn$;
- вольфрамита: $a = \mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; P2/c$;
- самарскита: $a = 2\mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; P2/c$;
- колумбита: $a = 3\mathbf{a}_0, b = \mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; Pbcn$;
- воджинита: $a = 2\mathbf{a}_0, b = 2\mathbf{b}_0, c = \mathbf{c}_0; C2/c$.

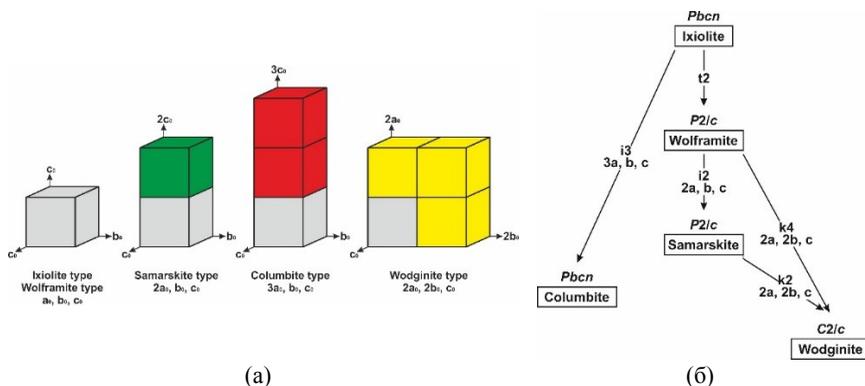


Рис. 21. Соотношение размеров элементарных ячеек (а), а также соответствующее дерево Барнигхаузена (б).

Топологический анализ атомных сеток в представителях надгруппы колумбита показал, что они характеризуются следующим набором тайлов: $[4.6^2]_2[6.8^2]_2[6^2.8^2]$ (Рис. 22). Дальнейшее упрощение сетки до базовой, образованной только М-катионами будет характеризоваться следующим набором тайлов: $[3^2.4^2]_2[3^4.4^2]$ (Рис. 22). При этом, вне зависимости от типа упрощения исходной сетки все представители надгруппы колумбита будут топологически эквивалентны и характеризоваться одним набором тайлов.

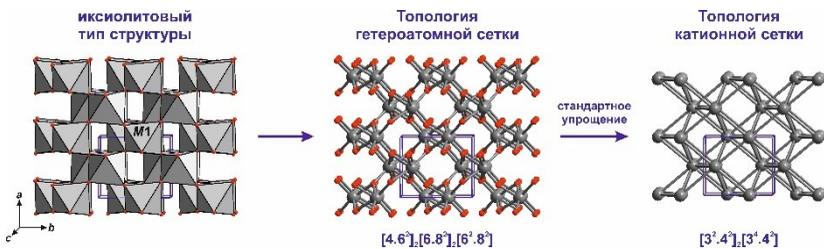


Рис. 22. Топологические особенности представителей надгруппы колумбита.

2.7.2. Топологические особенности $\text{Yb}_3(\text{VO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ – нового соединения с «антицеолитным» каркасом

Новый кубический ортоборат иттербия $\text{Yb}_3(\text{VO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ [150] относится к семейству так называемых «антицеолитов» [151], в которых положительно заряженный каркас образован полиэдрами крупных катионов, а небольшие островные группировки, преимущественно $[\text{CO}_3]$ - и $[\text{VO}_3]$ -треугольники, располагаются в крупных пустотах.

Кристаллическая структура $\text{Yb}_3(\text{VO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ представляет собой положительно заряженный каркас, образованный $\text{Yb}8$ -полиэдрами ($\varphi = \text{O}^{2-}, \text{OH}^-$), крупные полости которого (с эффективным диаметром $\sim 7.7 \text{ \AA}$) заполнены разупорядоченными молекулами воды (Рис. 23). Топологический анализ «антицеолитного» каркаса в структуре $\text{Yb}_3[\text{VO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ показал, что он характеризуется следующим набором натуральных тайлингов: $[3^4]_6[3^{24}.4^6.6^8]$ (Рис. 23). Катионные каркасы в структурах Ва- [151], Li, Ва- [152] и Mn, Ва-боратов [153] состоят из большого числа различных по размеру пустот (образованных крупными катионами бария), которые заполнены дополнительными внекаркасными катионами (щелочными и переходными металлами), а также анионами (F, Cl) и анионными $[\text{VO}_3]$ -группами. К сожалению, в из-за очень большой плотности их каркасов и большого числа контактов между полиэдрами атомов бария, разбить катионные сетки на соответствующие тайлинги не представлялось возможным. Недавно изученный кубический металл-борофосфат бария $\text{Ba}_8\{\text{Ni}, \text{Mn}\}_4[\text{BP}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]_4$ также можно описать в терминах «антицеолитных» каркасов, который образован крупными катионами Ва, а

полости заполнены полиядерными кластерами $\{\text{Ni,Mn}\}_4[\text{BP}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2]_4\}^{16-}$ [154]. Данный тип «антицеолитного» каркаса характеризуется лишь одним тайлингом $[3^{24}4^66^4]$, который аналогичен таковому в структуре $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$.

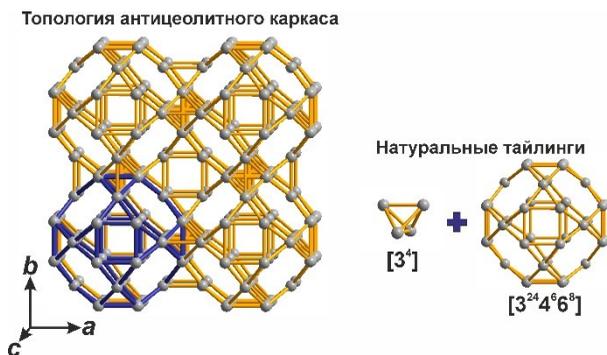
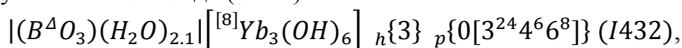


Рис. 23. Топологические особенности «антицеолитного» каркаса в структуре $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ и соответствующие натуральные тайлинги.

В соответствии с требованиями Международной цеолитной ассоциации кристаллохимическую формулу $\text{Yb}_3[\text{BO}_3](\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ следует записать в виде ($Z = 8$):



которая показывает, что $[\text{BO}_3]$ -группы и молекулы воды являются «гостями» и располагаются в полостях с топологией $[3^{24}4^66^8]$, а «каркас» образован крупными $\text{Yb}\phi_8$ -полиэдрами.

Рассчитанные параметры сложности [155] для «антицеолитного» каркаса в структуре $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ составили: $\nu = 48$ атомов, $I_G = 1.500$ бит/атом и $I_{G,\text{total}} = 72.000$ бит/эл. яч.; плотность каркаса – $12.96 \text{ Yb}/1000 \text{ \AA}^3$. При этом, «антицеолитный» каркас в структуре $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$ значительно проще, чем в соответствующем борате бария, для которого значения сложности составляют $\nu = 120$ атомов, $I_G = 4.240$ бит/атом и $I_{G,\text{total}} = 508.827$ бит/эл. яч.; $\text{FD} = 17.38 \text{ Ba}/1000 \text{ \AA}^3$.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Модулярный подход в кристаллохимия является мощным инструментом, который позволяет не только более детально анализировать известные структуры и находить между ними структурное родство, но также и предсказывать потенциально новые структуры, которые могут быть востребованы современным материаловедением.

В качестве основных выводов можно отметить следующее:

1. Расширены кристаллические структуры большого числа новых природных и синтетических неорганических соединений.
2. Выполнен кристаллохимический анализ всех кристаллических структур, что позволило уяснить особенности их строения и выделить стабильные фрагменты различной размерности.
3. Применение модулярного подхода выявило кристаллохимическое родство ряда соединений, что послужило поводом к выделению соответствующих полисоматических серий. Различные чередования модулей дает возможность предсказывать гибридные структуры, которые могут комбинировать несколько модулей в одной структуре.
4. Использование формализма OD (“order-disorder”) теории позволяет описывать политипы не только для структур со слоистым строением, но также и каркасных. Предсказаны новые политипы гетерополиэдрических каркасов, которые отличаются не только симметричными особенностями, но также и топологией.
5. Установлено кристаллохимическое и топологическое родство между «классическими» цеолитами с тетраэдрическими каркасами и их аналогами с гетерополиэдрическими каркасами, что выражается в наличие общих типов тайлингов.
6. Для всех микропористых структур с гетерополиэдрическими каркасами были написаны их кристаллохимические формулы в соответствии с требованиями Международной цеолитной ассоциации.

4. Цитируемая литература

1. G.R. Desiraju. *Journal of the American Chemical Society*, **2013**, *135*, 9952.
2. O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig et al. *Nature*, **2003**, *423*, 705.
3. L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha et al. *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 1105.
4. J. Lee, O.K. Farha, J. Roberts et al. *Chemical Society Reviews*, **2009**, *38*, 1450.
5. M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Chemical Reviews*, **2012**, *112*, 675.
6. S. Merlino (editor). EMU Notes in Mineralogy. Vol. 1. Modular Aspects of Minerals. Eötvös University Press, 1997.
7. G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino. Crystallography of Modular Materials. *Crystallography of Modular Materials*, Oxford University Press, 2008.
8. S. V. Krivovichev. *Crystallography Reviews*, **2017**, *23*, 2.
9. K. Dornberger-Schiff. *Abhandlungen der deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. Klasse für Chemie, Geologie und Biologie*, **1964**, *3*, 1.
10. S. Đurović, J. Hybler. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **2006**, *221*, 63.
11. G. Ferraris, A. Gula. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2005**, *57*, 69.
12. D.R. Veblen. *American Mineralogist*, **1991**, *76*, 801.
13. B.B. Zvyagin. *Computers & Mathematics with Applications*, **1988**, *16*, 569.
14. J. V. Smith. *Chemical Reviews*, **1988**, *88*, 149.
15. N.W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Accounts of Chemical Research*, **2005**, *38*, 176.
16. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, V.N. Serenzhkin. *Acta Crystallographica A*, **1995**, *51*, 909.
17. V.A. Blatov. *Crystallography Reviews*, **2004**, *10*, 249.
18. V.A. Blatov, A.P. Shevchenko, D.M. Proserpio. *Crystal Growth & Design*, **2014**, *14*, 3576.
19. O.A. Blatova, A.A. Golov, V.A. Blatov. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2019**, *234*, 421.
20. G. Sankar, R.G. Bell, J.M. Thomas et al. *The Journal of Physical Chemistry*, **1996**, *100*, 449.
21. N. V. Chukanov, I. V. Pekov, R.K. Rastsvetaeva. *Russian Chemical Reviews*, **2004**, *73*, 205.
22. N. V. Chukanov, I.V. Pekov. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2005**, *57*, 105.
23. J. Rocha, M.W. Anderson. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2000**, *2000*, 801.
24. J. Rocha, Z. Lin. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2005**, *57*, 173.
25. J. Rocha, D. Ananias, F.A.A. Paz. in *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Elsevier, 2013, 87.
26. N. V. Chukanov, V. V. Nedelko, L.N. Blinova et al. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, *6*, 593.
27. K. Popa, C.C. Pavel. *Desalination*, **2012**, *293*, 78.
28. Y. V. Seryotkin, V. V. Bakakin, I. V. Pekov. *Journal of Structural Chemistry*, **2014**, *55*, 666.
29. Y. V. Seryotkin, V. V. Bakakin, I. V. Pekov. *Journal of Structural Chemistry*, **2014**, *55*, 1252.
30. S.M. Aksenov, E.A. Bykova, R.K. Rastsvetaeva et al. *Acta Crystallographica B*, **2018**, *74*, 1.
31. D. Comboni, P. Lotti, G.D. Gatta et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, *274*, 171.
32. J. Rocha, L.D. Carlos, F.A.A. Paz, D. Ananias. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 926.
33. R.K. Rastsvetaeva, S.M. Aksenov. *Crystallography Reports*, **2011**, *56*.
34. E. Sokolova. *The Canadian Mineralogist*, **2006**, *44*, 1273.
35. R.K. Rastsvetaeva, N. V. Chukanov, S.M. Aksenov. *European Journal of Mineralogy*, **2016**, *28*, 915.
36. E. Sokolova, F. Cámara. *Mineralogical Magazine*, **2017**, *81*, 1457.
37. E. Sokolova, F.C. Hawthorne, F. Cámara, M.E. Back. *The Canadian Mineralogist*, **2018**, *56*, 95.
38. E.L. Belokoneva, A.P. Topnikova, S.M. Aksenov. *Crystallography Reports*, **2015**, *60*, 1.
39. S.M. Aksenov, A.D. Ryanskaya, Y. V. Shchapova et al. *Acta Crystallographica B*, **2021**, *77*, 287.
40. J. Lima-de-Faria, E. Hellner, F. Liebau, E. Makovicky, E. Parthé. *Acta Crystallographica A*, **1990**, *46*, 1.

41. F.C. Hawthorne. *Mineralogical Magazine*, **2012**, 76, 1053.
42. G. Ferraris, A. Bloise, M. Cadoni. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, 107, 108.
43. Z. Lin, F.A.A. Paz, J. Rocha. in *Layered Mineral Structures and their Application in Advanced Technologies*, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 2011, 123.
44. N.F. Chelishchev. *Geokhimiya*, **1972**, 7, 856.
45. N.F. Chelishchev. Ion exchange properties of minerals. Nauka, 1973.
46. N. V. Chukanov, S.M. Aksenov, I. V. Pekov et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, 312, 110776.
47. P.C. Burns. *The Canadian Mineralogist*, **2005**, 43, 1839.
48. A.J. Lussier, R.A.K. Lopez, P.C. Burns. *The Canadian Mineralogist*, **2016**, 54, 177.
49. S.E. Gilson, P.C. Burns. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 445, 213994.
50. T.Z. Forbes, C. Wallace, P.C. Burns. *The Canadian Mineralogist*, **2008**, 46, 1623.
51. M.L. Miller, R.J. Finch, P.C. Burns, R.C. Ewing. *Journal of Materials Research*, **1996**, 11, 3048.
52. S. V. Krivovichev. Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts. Oxford University Press, 2009.
53. S. V. Krivovichev, P.C. Burns. *The Canadian Mineralogist*, **2000**, 38, 717.
54. F. Dal Bo, S.M. Aksenov, F. Hatert, P.C. Burns. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2018**.
55. A.J. Locock. **2004**.
56. R.J. Francis, M.J. Drewitt, P. Shiv Halasyamani et al. *Chemical Communications*, **1998**, 279.
57. J.A. Danis, W.H. Runde, B. Scott, J. Fetting, B. Eichhorn. *Chemical Communications*, **2001**, 2378.
58. F.C. Hawthorne, D.M.C. Huminicki. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 50, 333.
59. S. Chong, S.M. Aksenov, F. Dal Bo et al. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2019**, 645, 981.
60. J. Huang, A.W. Sleight. *Materials Research Bulletin*, **1992**, 27, 581.
61. A. Mer, S. Obbade, M. Rivenet, C. Renard, F. Abraham. *Journal of Solid State Chemistry*, **2012**, 185, 180.
62. A.J. Locock, P.C. Burns. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 163, 275.
63. A.J. Locock, P.C. Burns. *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 167, 226.
64. T.Z. Forbes. *American Mineralogist*, **2006**, 91, 1089.
65. M.S. Grigorev, N.A. Baturin, A.M. Fedoseev, N.A. Budantseva. *Radiochemistry*, **1991**, 35, 53.
66. G.B. Jin, S. Skanthakumar, L. Soderholm. *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 6297.
67. F. Dal Bo, T. Kohlgruber, J.E.S. Szymanowski, S.M. Aksenov, P.C. Burns. *Crystal Growth & Design*, **2018**, 18, 7254.
68. B.O. Loopstra. *Acta Crystallographica B*, **1970**, 26, 656.
69. F. Dal Bo, S.M. Aksenov, P.C. Burns. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2019**, 234, 383.
70. P.C. Burns, R.C. Ewing, M.L. Miller. *Journal of Nuclear Materials*, **1997**, 245, 1.
71. V.M. Kovrugin, V. V. Gurzhiy, S. V. Krivovichev, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov. *Mendeleev Communications*, **2012**, 22, 11.
72. V. V. Gurzhiy, V.M. Kovrugin, O.S. Tyumentseva et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2015**, 229, 32.
73. V. V. Gurzhiy, O.S. Tyumentseva, S.N. Britvin, S. V. Krivovichev, I.G. Tananaev. *Journal of Molecular Structure*, **2018**, 1151, 88.
74. S. V. Krivovichev, V. V. Gurzhiy, I.G. Tananaev, B.F. Myasoedov. *Russian Journal of General Chemistry*, **2009**, 79, 2723.
75. P.A. Smith, S.M. Aksenov, S. Jablonski, P.C. Burns. *Journal of Solid State Chemistry*, **2018**, 266.
76. A.O. Saleck, C. Mercier, C. Follet et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2020**, 292, 121715.
77. M. Wang, D. Wei, L. Liang, X. Yan, K. Lv. *Inorganic Chemistry Communications*, **2019**, 107, 107486.
78. M. Hidouri, B. Lajmi, A. Wattiaux et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2003**, 358, 36.
79. E. V. Nazarchuk, O.I. Siidra, A.A. Agakhanov et al. *Mineralogical Magazine*, **2018**, 82, 1233.
80. J. Gao, X. Sha, X. Liu, L. Song, P. Zhao. *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4, 11870.
81. I.A. Trussov, L.L. Male, M.L. Sanjuan, A. Orera, P.R. Slater. *Journal of Solid State Chemistry*,

- 2019, 272, 157.
82. H. Ben Yahia. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, **2019**, 234, 697.
 83. S.M. Aksenov, N.A. Yamnova, E.Y. Borovikova et al. *Journal of Structural Chemistry*, **2020**, 61.
 84. S.M. Aksenov, A.N. Kuznetsov, A.A. Antonov et al. *Minerals*, **2021**, 11, 708.
 85. S. Aksenov, A. Antonov, D. Deyneko, S. Krivovichev, S. Merlino. *Acta Crystallographica B*, **2022**, 78, 61.
 86. L. V. Shvanskaya, O. V. Yakubovich, V.I. Belik. *Crystallography Reports*, **2016**, 61, 786.
 87. J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau. *Journal of Solid State Chemistry*, **2005**, 178, 1212.
 88. J. Lesage, A. Guesdon, B. Raveau. *Acta Crystallographica C*, **2005**, 61, i44.
 89. B. Stöger, H. Krüger, M. Weil. *Acta Crystallographica B*, **2021**, 77, 605.
 90. B. Stöger, M. Weil, O.P. Missen, S.J. Mills. *Crystal Research and Technology*, **2020**, 55, 1900182.
 91. F. Eder, B. Stöger, M. Weil. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2022**.
 92. D.O. Charkin, S.N. Volkov, V.A. Dolgikh, S.M. Aksenov. *Solid State Sciences*, **2022**, 129, 106895.
 93. D.O. Charkin, V.A. Dolgikh, T.A. Omelchenko et al. *Symmetry*, **2022**, 14, 2087.
 94. P.S. Berdonosov, L. Akselrud, Y. Prots et al. *Inorganic Chemistry*, **2013**, 52, 3611.
 95. P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, P. Schmidt, M. Ruck. in *IV National Crystal Chemical Conference*, 2006, 192.
 96. N.V. Chukanov, S.M. Aksenov, R.K. Rastsvetaeva. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, 323, 111098.
 97. N.V. Belov. The Structure of Ionic Crystals and Metal Phases (in Russian). Izd. AN SSSR, 1947.
 98. R.M. Thompson, R.T. Downs. *Acta Crystallographica B*, **2001**, 57, 766.
 99. E. Bonaccorsi, S. Nazzareni. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2015**, 230.
 100. A.A. Voronkov, V.V. Ilyukhin, N.V. Belov. *Kristallografiya*, **1975**, 20, 556.
 101. P.A. Sandomirskiy, N.V. Belov. Crystal chemistry of mixed anionic radicals. Nauka, 1984.
 102. R.K. Rastsvetaeva, N. V. Chukanov. *Geology of Ore Deposits*, **2012**, 54, 487.
 103. O. Johnsen, G. Ferraris, R.A. Gault et al. *The Canadian Mineralogist*, **2003**, 41, 785.
 104. J.A. Mikhailova, D.G. Stepenshchikov, A.O. Kalashnikov, S.M. Aksenov. *Minerals*, **2022**, 12, 224.
 105. R.K. Rastsvetaeva, N. V. Chukanov, D. V. Lisitsin. *Crystallography Reports*, **2021**, 66, 112.
 106. S.M. Aksenov, N. V. Chukanov, I. V. Pekov et al. *Minerals*, **2022**, 12, 949.
 107. G.D. Ilyushin, V.A. Blatov. *Acta Crystallographica B*, **2002**, 58, 198.
 108. S.M. Aksenov, N.A. Kabanova, N. V. Chukanov et al. *Acta Crystallographica B*, **2022**, 78, 80.
 109. V.A. Blatov, M. O’Keeffe, D.M. Proserpio. *CrystEngComm*, **2010**, 12, 44.
 110. R.K. Rastsvetaeva. *Crystallography Reports*, **2007**, 52, 47.
 111. R.K. Rastsvetaeva, N.V. Chukanov, S.M. Aksenov. Minerals of Eudialyte Group: Crystal Chemistry, Properties, Genesis. University of Nizhni Novgorod, 2012.
 112. N. V. Chukanov, I. V. Pekov, A.P. Khomyakov. *European Journal of Mineralogy*, **2002**, 14, 165.
 113. L.B. McCusker. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2005**, 57, 1.
 114. G.D. Gatta, Y. Lee. *Mineralogical Magazine*, **2014**, 78, 267.
 115. S.M. Aksenov, E.Y. Borovikova, V.S. Mironov et al. *Acta Crystallographica B*, **2019**, 75, 903.
 116. P.C. Burns, F.C. Hawthorne. *The Canadian Mineralogist*, **1995**, 33, 889.
 117. F. Hatert, P. Keller, F. Lissner, D. Antenucci, A.-M. Fransolet. *European Journal of Mineralogy*, **2000**, 12, 847.
 118. S.M. Aksenov, N.A. Yamnova, N.A. Kabanova et al. *Crystals*, **2021**, 11, 237.
 119. L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2003**, 58, 3.
 120. S.M. Aksenov, N. V. Chukanov, I. V. Pekov, R.K. Rastsvetaeva, A.E. Hixon. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, 279, 128.

121. J.W. Richardson, J. V. Smith, J.J. Pluth. *The Journal of Physical Chemistry*, **1990**, *94*, 3365.
122. S. V. Krivovichev. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, *171*, 223.
123. S.M. Aksenov, R.K. Rastsvetaeva, N.V. Chukanov, U. Kolitsch. *Acta Crystallographica B*, **2014**, *70*.
124. N.V. Chukanov, S.M. Aksenov, R.K. Rastsvetaeva et al. *Mineralogy and Petrology*, **2015**, *109*.
125. D. Schmidmair, V. Kahlenberg, A. Griebner. *Journal of the American Ceramic Society*, **2018**, *101*, 919.
126. I.V. Rozhdestvenskaya, L.V. Nikishova. *Crystallography Reports*, **1998**, *43*, 589.
127. R.D. Shannon. *Acta Crystallographica A*, **1976**, *32*, 751.
128. A.N. Kravtsova, A.A. Guda, A. V. Soldatov et al. *Optics and Spectroscopy*, **2015**, *119*, 982.
129. A.N. Kravtsova, A.A. Guda, J. Goettlicher et al. *Journal of Physics: Conference Series*, **2016**, *712*, 012096.
130. S.M. Aksenov, S.A. Mackley, D. V. Deyneko et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2019**, *284*, 25.
131. H. Li, O.M. Yaghi. *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 10569.
132. M. Hernández-Rodríguez, J.L. Jordá, F. Rey, A. Corma. *Journal of the American Chemical Society*, **2012**, *134*, 13232.
133. J.W. Richardson, J.J. Pluth, J. V. Smith. *Naturwissenschaften*, **1989**, *76*, 467.
134. S.M. Aksenov, R.K. Rastsvetaeva, V.A. Rassylov et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2013**, *182*.
135. O.G. Karpov, E.A. Pobedimskaya, N.V. Belov. *Kristallografiya*, **1977**, *22*, 382.
136. S.M. Haile, B.J. Wuensch. *Acta Crystallographica B*, **2000**, *56*, 773.
137. F. Liebau. *Structural Chemistry of Silicates*. Springer Berlin Heidelberg, 1985.
138. M. O'Keeffe, O.M. Yaghi. *Chemistry - A European Journal*, **1999**, *5*, 2796.
139. K.E. Christensen. *Crystallography Reviews*, **2010**, *16*, 91.
140. F. Dal Bo, S.M. Aksenov, P.C. Burns. *Journal of Solid State Chemistry*, **2019**, *271*, 126.
141. J.M. Morrison, L.J. Moore-Shay, P.C. Burns. *Inorganic Chemistry*, **2011**, *50*, 2272.
142. J. Ling, J.M. Morrison, M. Ward, K. Poinssatte-Jones, P.C. Burns. *Inorganic Chemistry*, **2010**, *49*, 7123.
143. H. Li, P. Kogler, D. Bosbach, E. V. Alekseev. *Inorganic Chemistry*, **2018**, *57*, 4745.
144. Q.B. Nguyen, C.-L. Chen, Y.-W. Chiang, K.-H. Lii. *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 3879.
145. S.M. Aksenov, N.A. Yamnova, E.Y. Borovikova et al. *Journal of Structural Chemistry*, **2020**, *61*, 1760.
146. B. Ewald, Y.-X. Huang, R. Kniep. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, **2007**, *633*, 1517.
147. O. Yakubovich, I. Steele, W. Massa. *Zeitschrift für Kristallographie*, **2013**, *228*.
148. S.M. Aksenov, J.S. Mironova, N.A. Yamnova et al. *Journal of Solid State Chemistry*, **2022**, *308*, 122831.
149. M. Li, A. Verena-Mudring. *Crystal Growth & Design*, **2016**, *16*, 2441.
150. A.P. Topnikova, T.A. Eremina, E.L. Belokoneva et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2020**, *300*, 110147.
151. S. V. Rashchenko, T.B. Bekker, V. V. Bakakin et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **2017**, *694*, 1196.
152. T.B. Bekker, S. V. Rashchenko, V.P. Solntsev et al. *Inorganic Chemistry*, **2017**, *56*, 5411.
153. T.B. Bekker, V.P. Solntsev, S. V. Rashchenko et al. *Inorganic Chemistry*, **2018**, *57*, 2744.
154. E.L. Belokoneva, T.A. Eremina, D.G. Koshchug, O.V. Dimitrova, A.S. Volkov. *Solid State Sciences*, **2019**, *98*, 106013.
155. S. V. Krivovichev. *Mineralogical Magazine*, **2013**, *77*, 275.
156. K. Dornberger-Schiff, H. Grell-Niemann. *Acta Crystallographica*, **1961**, *14*, 167.
157. E.L. Belokoneva. *Crystallography Reviews*, **2005**, *11*, 151.
158. C. Baerlocher, L.B. McCusker. *Atlas of Zeolite Framework Types*. Elsevier, 2007.

5. Публикации по теме диссертации:

Обзоры в журналах Q1-Q2, опубликованные за последние 10 лет:

1. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K. Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: a review // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – V. 323. – 111098. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111098> (Q1)
2. Chukanov N.V., Pasero M., **Aksenov S.M.**, Britvin S.N., Zubkova N.V., Yike L., Witzke T. Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification // *Mineralogical Magazine*. – 2022. <https://dx.doi.org/10.1180/mgm.2022.105> (Q2)
3. Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., **Aksenov S.M.**, Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. Structural and chemical complexity of minerals: an update // *Mineralogical Magazine*. – 2022. – V. 86. – P. 183–204. <https://dx.doi.org/10.1180/mgm.2022.23> (Q2)

Статьи в журналах Q1-Q2, опубликованные за последние 10 лет:

4. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Pekov, I.V. Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extra-framework components in microporous cancrinite- and sodalite-related aluminosilicates // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2023. – V. 287. – № 1. – 121993. <https://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2022.121993> (Q1)
5. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Pekov I.V., Chervonnaya N.A., Varlamov D.A., Ermolaeva V.N., Britvin, S.N. Ion exchange properties of natural titanium silicate caryochroite $(\text{Na,Sr})_3\{(\text{Fe,Mg})^{2+}_{10}(\text{OH})_6[\text{TiO}(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_{0.5}]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ with a 1D system of parallel wide channels: Experimental study and theoretical analysis of the topochemical mechanisms. *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2021. – V. 312. – 110776. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110776> (Q1)
6. Topnikova A.P., Eremina T.A., Belokoneva E.L., Dimitrova O.V., Volkov A.S., **Aksenov S.M.** Synthesis, crystal structure and topological features of microporous “anti-zeolite” $\text{Yb}_3(\text{BO}_3)(\text{OH})_6 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$, a new cubic borate with isolated BO_3 -groups // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V. 300. – 110147. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110147> (Q1)
7. Zhang L., **Aksenov S.M.**, Kokot A.M., Perry S.N., Olds T.A., Burns P.C. Crystal chemistry and structural complexity of uranium(IV) sulfates: synthesis of $\text{U}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{U}_3(\text{UO}_2)_{0.2}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_{0.4} \cdot 2.3\text{H}_2\text{O}$ with framework structures by photochemical reduction of uranyl // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 59. – P. 5813–5817. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00385> (Q1)
8. Traustason H., **Aksenov S.M.**, Burns P.C. The lithium water configuration encapsulated by uranyl peroxide cage cluster U_{24} // *CrystEngComm*. – 2019. – V. 21. – P. 390–393. <https://dx.doi.org/10.1039/C8CE01774C> (Q1)
9. **Aksenov S.M.**, Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Hixon, A.E.

- Crystal structure and topological features of manganonaujakasite, a mineral with microporous heteropolyhedral framework related to AlPO-25 (ATV) // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – V. 279. – P. 128–132. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.019> (Q1)
10. Hickam S., **Aksenov S.M.**, Dembowski M., Perry S.N., Trastasson H., Russell M., Burns P.C. Complexity of uranyl peroxide cluster speciation from alkali-directed oxidative dissolution of uranium dioxide. *Inorganic Chemistry*. – 2018. – V. 57. – P. 9296–9305. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01299> (Q1)
11. Dal Bo F., Kohlgruber T. Szymanowski J.E.S., **Aksenov S.M.**, Burns P.C. $\text{Rb}_2[\text{Ca}(\text{NpO}_2)_2(\text{PO}_4)_2]$, the first mixed alkali-alkaline earth metals neptunyl(V) phosphate: crystal chemistry and sheet stereoisomerism // *Crystal Growth and Design*. – 2018. – V. 18. P. 7254–7258. <https://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01627> (Q1)
12. **Aksenov S.M.**, Mackley S.A., Deyneko D.V., Taroev V.K., Tauson V.L., Rastsvetaeva R.K., Burns P.C. Crystal chemistry of compounds with lanthanide based microporous heteropolyhedral frameworks: synthesis, crystal structures, and luminescence properties of novel potassium cerium and erbium silicates // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2019. – V. 284. – P. 25–35. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.006> (Q1)
13. Lazoryak B.I., **Aksenov S.M.**, Stefanovich S.Yu., Dorbakov N.G., Belov D.A., Baryshnikova O.V., Morozov V.A., Manylov M.S., Lin Z. Ferroelectric crystal $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ in the series of $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ nonlinear optical materials ($R = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}$) // *Journal of Material Chemistry C*. – 2017. – № 5. – P. 2301–2310. <https://dx.doi.org/10.1039/C7TC00124J> (Q1)
14. Kosmyna M.B., Matejchenko P.V., Nazarenko B.P., Shekhvotsov A.N., **Aksenov S.M.**, Spassky D., Mosunov A.V., Stefanovich S.Yu. Novel laser crystals in $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_{7-x}(\text{PO}_4)_x$ mixed system // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. – V. 708. – P. 285–293. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.219> (Q1)
15. **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Rassylov V.A., Bolotina N.B., Taroev V.K., Tauson V.L. Synthesis, crystal structure and luminescence properties of novel microporous europium silicate $\text{HK}_6\text{Eu}^{3+}[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}]$ with a framework formed of nano-scale tubes. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. – V. 182. – P. 95–101. <https://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.021> (Q1)
16. Charkin D.O., Dolgikh V.A., Omelchenko T.A., Vaitieva Yu.A., Volkov S.N., Deyneko D.V., **Aksenov S.M.** Symmetry description of the complex polytypism of layered rare-earth tellurites and related selenites: the case of introducing magnetically active transition metal cations // *Symmetry*. – 2022. – V. 14. – № 10. – 2087. <https://dx.doi.org/10.3390/sym14102087> (Q1)
17. Charkin D.O., Volkov S.N., Dolgikh V.A., **Aksenov S.M.** Potassium rare-earth tellurite chlorides: a new branch from the old root // *Solid State Sciences*. – 2022. – V. 129. – 106895. <https://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106895> (Q2)

18. Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K., **Aksenov S.M.**, Mikhailova J.A., Pekov I.V. The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data // *Journal of Raman spectroscopy*. – 2022. – V. 53. – P. 1188–1203.
<https://dx.doi.org/10.1002/jrs.6343> (Q2)
19. **Aksenov S.M.**, Chukanov N.V., Pekov I.V., Nelyubina Yu.V., Varlamov D.A., Kogarko L.N. On the isomorphism of sodium at the M2 site in the eudialyte-group minerals: The crystal structure of Mn-deficient mangano-eudialyte and the problem of the existence of the $M^2\text{Na}$ -dominant analogue of eudialyte // *Minerals*. – 2022. – V. 12. – № 8. – 949.
<https://dx.doi.org/10.3390/min12080949> (Q2)
20. **Aksenov S.M.**, Mironova J.S., Yamnova N.A., Volkov A.S., Dimitrova O.V., Gurbanova O.A., Deyneko D.V., Blatov V.A., Krivovichev S.V. Polymorphism and topological features of compounds with the general formula $A^{1-x}B^{2+x}\{M^{2+x}M^{3+}_{1-x}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ (where $x = 0, 1$): Synthesis and structure refinement of $\text{Rb}\{\text{V}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$, analysis of the ion-migration paths, and comparative crystal chemistry of vanadium borophosphates // *J. Solid State Chemistry*. – 2022. – V. 308. – 122831.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122831> (Q2)
21. **Aksenov S.M.**, Antonov A.A., Deyneko D.V., Krivovichev S.V., Merlino S. Polymorphism, polytypism, and modular aspect of compounds with the general formula $A_2M_3(\text{TO}_4)_4$ ($A = \text{Na, Rb, Cs, Ca}$; $M = \text{Mg, Mn, Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}$; $T = \text{S}^{6+}, \text{P}^{5+}$): OD (order-disorder), topological description, and DFT-calculations // *Acta Crystallographica B*. – 2022. – V. 78. – P. 61–69.
<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520621009136> (Q2)
22. **Aksenov S.M.**, Kabanova A.A., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L., Blatov V.A., Krivovichev S.V. The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics, and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: A quantitative analysis // *Acta Crystallographica B*. – 2022. – V. 78. – P. 80–90.
<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520621010015> (Q2)
23. **Aksenov S.M.**, Kuznetsov A.N., Antonov A.A., Yamnova N.A., Krivovichev S.V., Merlino S. Polytypism of compounds with the general formula $\text{Cs}\{\text{Al}_2[\text{TP}_6\text{O}_{20}]\}$ ($T = \text{B, Al}$): OD (order-disorder) description, topological features, and DFT-calculations // *Minerals*. – 2021. – V. 11. – № 7. – 708. <https://dx.doi.org/10.3390/min11070708> (Q2)
24. **Aksenov S.M.**, Yamnova N.A., Kabanova N.A., Volkov A.S., Gurbanova O.A., Deyneko D.V., Dimitrova O.V., Krivovichev S.V. Topological features of the alluaudite-type framework and its derivatives: synthesis and crystal structure of $\text{NaMnNi}_2(\text{H}_2/3\text{PO}_4)_3$ // *Crystals*. – 2021. – V. 11. – № 3. – 237.
<https://dx.doi.org/10.3390/cryst11030237> (Q2)
25. (cover page) **Aksenov S.M.**, Ryanskaya A.D., Shchapova Yu. V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex

(Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study // *Acta Crystallographica B.* – 2021. – V. 77. – P. 287–298.

<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520621000354> (Q2)

26. Chukanov N.V., Gritsenko Yu.D., **Aksenov S.M.**, Pekov I.V., Varlamov D.A., Pautov L.A., Vozchikova S.A., Ksenofontov D.A. Odikhinchaite, $\text{Na}_9\text{Sr}_3[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}]\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})\text{O}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia // *Minerals.* – 2020. – V. 10. – № 12. – 1062.

<https://dx.doi.org/10.3390/min10121062> (Q2)

27. **(cover page)** Kohlgruber T.A., Mackley S.A., Dal Bo F., **Aksenov S.M.**, Burns P.C. The role of 1-ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate ionic liquids in uranyl phosphate compounds // *J. Solid State Chemistry.* – 2019. – V. 279. – 120939. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2019.120938> (Q2)

28. Dal Bo F., **Aksenov S.M.**, Burns P.C. A novel family of microporous uranyl germanates: framework topology and complexity of the crystal structures // *J. Solid State Chemistry.* – 2019. – V. 271. P. 126–134.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.044> (Q2)

29. **Aksenov S.M.**, Borovikova E.Yu., Mironov V.A., Yamnova N.A., Volkov A.S., Ksenofontov D.A., Gurbanova O.A., Dimitrova O.V., Deyneko D.V., Zvereva E.A., Maximova O.V., Krivovichev S.V., Burns P.C., Vasiliev A.N. $\text{Rb}_2\text{CaCu}_6(\text{PO}_4)_2$, a novel oxophosphate with a shchurovskyite-type topology: synthesis, structure, magnetic properties and crystal chemistry of rubidium copper phosphates // *Acta Crystallographica B.* – 2019. – V. 75. P. 903–913.

<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520619008527> (Q2)

30. **Aksenov S.M.**, Bykova E.A., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Makarova I.P., Hanfland M., Dubrovinsky L. Microporous crystal structure of labuntsovite-Fe and high-pressure behavior up to 23 GPa // *Acta Crystallographica B.* – 2018. V. 74. – P. 1–11.

<https://dx.doi.org/10.1107/S205252061700498X> (Q2)

31. Smith P.A., **Aksenov S.M.**, Jablonski S., Burns P.C. Structural unit charge density and molecular cation templating effects on orientational geometric isomerism and interlayer spacing in 2-D uranyl sulfates // *J. Solid State Chemistry.* – 2018. – V. 266. – P. 286–296.

<https://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2018.07.028> (Q2)

32. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Kristiansen R., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Bychkova Y.V., Britvin, S.N. Crystal structure of the novel OH-dominant gadolinite-(Y) analogue, $(\text{Y,Ca})_2(\text{Fe},\square)\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH},\text{O})_2$ from Heftejern pegmatite, Norway // *Acta Crystallographica B.* – 2017. – V. 73. – P. 899–906.

<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520617006588> (Q2)

33. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Schäfer C., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Scholz R., de Oliveira L.C.A., Britvin S.N. Eleonorite, $\text{Fe}^{3+}_6(\text{PO}_4)_4\text{O}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Validation as a mineral species and new data //

Mineralogical Magazine. – 2017. – V. 81. – № 1. – P. 61–76.

<https://dx.doi.org/10.1180/minmag.2016.080.070> (Q2)

34. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Lyssenko K.A., Belakovskiy D.I., Färber G., Möhn G., Van K.V. Antipinite, $\text{KNa}_3\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4$, a new mineral species from a guano deposit at Pabellón de Pica, Chile // *Mineralogical Magazine*. – 2015. – V. 79. – № 5. – P. 1111–1121.

<https://dx.doi.org/10.1180/minmag.2015.079.5.07> (Q2)

35. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Blass G., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Gurzhiy V.V. Calcinaksite, $\text{KNaCa}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Eifel volcanic area, Germany // *Mineralogy and Petrology*. – 2015. – V. 109. – № 4. – P. 397–404.

<https://dx.doi.org/10.1007/s00710-015-0376-4> (Q2)

36. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Britvin S.N. Möhnite, $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, a new guano mineral from Pabellón de Pica, Chile // *Mineralogy and Petrology*. – 2015. – V. 109. – № 5. – P. 643–648. <https://dx.doi.org/10.1007/s00710-015-0395-1> (Q2)

37. Menezes Filho L.A.D., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., **Aksenov S.M.**, Pekov I.V., Chaves M.L.S.C., Richards R.P., Atencio D., Brandão P.R.G., Scholz R., Krambrock K., Moreira R.L., Guimarães F.S., Romano A.W., Persiano A.C., de Oliveira L.C.A., Ardisson J.D. Almeidaite, $\text{PbZn}_2(\text{Mn},\text{Y})(\text{Ti},\text{Fe}^{3+})_{18}\text{O}_{37}(\text{OH},\text{O})$, a new crichtonite-group mineral, from Novo Horizonte, Bahia, Brazil // *Mineralogical Magazine*. – 2015. – V. 79. – № 2. – P. 269–283 <https://dx.doi.org/10.1180/minmag.2015.079.2.06> (Q2)

38. **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Kolitsch U. The crystal structure of calcinaksite $\text{KNa}[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})][\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, the first hydrous member of the litidionite group of silicates with $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ tubes // *Acta Crystallographica B*. – 2014. – V. 70. – P. 768–775.

<https://dx.doi.org/10.1107/S2052520614012992> (Q2)

Другие статьи по теме диссертации:

39. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Vozchikov S.A., Britvin S.N. Sergevanite, $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // *The Canadian Mineralogist*. – 2020. – V. 58. – P. 421–436.

<https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>

40. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya, A.D., Rastsvetaeva R.K. 3T polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2019. V. 46. P. 899–908.

<https://doi.org/10.1007/s00269-019-01049-7>

41. (cover page) Dal Bo F., **Aksenov S.M.**, Burns P.C. $\text{Mg}[(\text{UO}_2)_2(\text{Ge}_2\text{O}_6(\text{OH})_2)](\text{H}_2\text{O})_{4.4}$, a novel compound with mixed germanium coordination: cation disordering and topological features of $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ type sheets // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2019. – V. 234. – № 6. – P. 383–393.

<https://doi.org/10.1515/zkri-2018-2156>

42. Chong S., **Aksenov S.M.**, Dal Bo F., Perry S.N., Dimakopoulou F., Burns P.C. Framework polymorphism and modular crystal structures of uranyl vanadates of divalent cations: synthesis and characterization of $M(\text{UO}_2)\text{V}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}$) and $\text{Sr}_3(\text{UO}_2)(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* – 2019. – V. 645. – P. 981–987.

<https://doi.org/10.1002/zaac.201900092>

43. Dal Bo F., **Aksenov S.M.**, Hatert F., Burns P. Synthesis, IR spectroscopy and crystal structure of $[(\text{UO}_2)_2\{\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PO}_4)_2\}]$, the first compound with a trimer beryllophosphate anion // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2018. – V. 233. – № 6. – P. 391–398.

<https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2113>

44. Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Kruszewski L., **Aksenov S.M.**, Rusakov V.S., Britvin S.N., Vozchikova S.A. Siudaite, $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}_2\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2018. – V. 45. – P. 745–758.

<https://doi.org/10.1007/s00269-018-0959-9>

45. **Aksenov S.M.**, Chukanov N.V., Göttlicher J., Möckel S., Varlamov D., Van K.V., Rastsvetaeva R.K. New insights into the crystal chemistry of agardite-(Ce): refinement of the crystal structure, hydrogen bonding, and epitaxial intergrowths with the Sb analogue of auriacusite // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2018. – V. 45. – P. 39–50.

<https://doi.org/10.1007/s00269-017-0899-9>

46. **Aksenov S.M.**, Chukanov N.V., Göttlicher J., Hochleitner R., Zarubina E.S., Rastsvetaeva R.K. Mn-bearing eleonorite from Hagendorf South pegmatite, Germany: crystal structure and crystal-chemical relationships with other beraunite-type phosphates // *Zeitschrift für Kristallographie.* – 2018. – V. 233. – № 7. – P. 469–477.

<https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2099>

47. Chukanov N.V., Jonsson E., **Aksenov S.M.**, Britvin S.N., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Van K.V. Roymillerite, $\text{Pb}_{24}\text{Mg}_9(\text{Si}_{10}\text{O}_{28})(\text{CO}_3)_{10}(\text{BO}_3)(\text{SiO}_4)(\text{OH})_{13}\text{O}_5$, a new mineral: mineralogical characterization and crystal chemistry // *Physics and Chemistry of Minerals.* – 2017. – V. 44. – P. 685–699.

<https://doi.org/10.1007/s00269-017-0893-2>

48. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Mohn G., Rusakov V.S., Pekov I.V., Scholz R., Eremina T.A., Belakovskiy D.I., Lorenz J.A. Magnesiovoltaite, $\text{K}_2\text{Mg}_5\text{Fe}^{3+}_3\text{Al}(\text{SO}_4)_{12}\cdot 18\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from the Alcaparrosa mine, Antofagasta region, Chile // *European Journal of Mineralogy.* – 2016. – V. 28. – P. 1005–1017.

<https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2565>

49. Chukanov N.V., **Aksenov S.M.**, Jancev S., Pekov I.V., Gottlicher J., Polekhovskiy Yu.S., Rusakov V.S., Nelyubina Yu.V., Van K.V. A new mineral

species ferricronadite, $\text{Pb}[\text{Mn}_6^{4+}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2]\text{O}_{16}$: mineralogical characterization, crystal chemistry and physical properties // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2016. – V. 43. – P. 503–514.

<https://doi.org/10.1007/s00269-016-0811-z>

50. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., **Aksenov S.M.** Crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals // *European Journal of Mineralogy*. – 2016. – V. 28. – P. 915–930.

<https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2560>

51. **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. The crystal structure of emmerichite $\text{Ba}_2\text{Na}_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, a new lamprophyllite-group mineral // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 2014. – V. 229. – № 1. P. 1–7.

<https://doi.org/10.1515/zkri-2013-1698>

52. Chukanov N.V., Scholz R., **Aksenov S.M.**, Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Krambrock K., Paniago R.M., Righi A., Martins R.F., Belotti F.M., Bermanec V. Metavivianite, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: new data and formula revision // *Mineralogical Magazine*. – 2012. – V. 76. – № 3. – P. 725–741.

<https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.3.20>

53. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., **Aksenov S.M.**, Zadov A.E., Van K.V., Blass G., Schuller W., Ternes B. Lileyite, $\text{Ba}_2(\text{Na}, \text{Fe}, \text{Ca})_3\text{MgTi}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel volcanic area, Germany // *European Journal of Mineralogy*. – 2012. – V. 24. – № 1. P. 181–188.

<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2174>

54. Rastsvetaeva R.K., **Aksenov S.M.** New phases of K, Eu – silicate in the family of compounds with the orthorhombic pellyite-like unit cell // *Bulgarian Chemical Communications*. – 2011. – V. 43. – № 2. – P. 308–315.

55. **Аксенов С.М.**, Ямнова Н.А., Чуканов Н.В., Кабанова Н.А., Кобелева Е.А., Дейнеко Д.В., Кривовичев С.В. Теоретический анализ путей миграции катионов в микропористых гетерофиллосиликатах со структурами астрофиллитового и вебленитового типов // *Журнал структурной химии*. – 2022. – Т. 63. – № 2. – С. 224–232.

https://doi.org/10.26902/JSC_id88422

56. **Аксенов С.М.**, Ямнова Н.А., Боровикова Е.Ю., Стефанович С.Ю., Волков А.С., Дейнеко Д.В., Димитрова О.В., Гурбанова О.А., Хиксон А.Е., Кривовичев С.В. Топологические особенности борофосфатов со смешанными каркасами: синтез, кристаллическая структура первого борофосфата алюминия и лития $\text{Li}_3\{\text{Al}_2[\text{BP}_4\text{O}_{16}]\} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и сравнительная кристаллохимия // *Журнал структурной химии*. – 2020. – Т. 61. – № 11. – С. 1856–1881.

https://doi.org/10.26902/JSC_id63255

57. Ямнова Н.А., **Аксенов С.М.**, Волков А.С., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Бёрнс П.К. Новый борофосфат натрия и хрома $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$: синтез, кристаллическая структура, особенности водородных связей и

сравнительная кристаллохимия // *Кристаллография*. – 2019. – Т. 64. – № 2. – С. 209–219.

<https://doi.org/10.1134/S0023476119020346>

58. Расцветаева Р.К., **Аксенов С.М.**, Чуканов Н.В., Лыкова И.С., Верин И.А. Высокожелезистый шюллерит из Каленберга (Айфель, Германия): кристаллическая структура и взаимоотношения с минералами группы лампрофиллита // *Кристаллография*. – 2014. – Т. 59. – № 6. – С. 955–961.

<https://doi.org/10.7868/S0023476114060241>

59. **Аксенов С.М.**, Портнов А.М., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Нелюбина Ю.В., Лысенко К.А., Кононкова Н.Н., Акименко М.И. Упорядочение кальция и вакансий в кальциокатаплите $\text{CaZr}[\text{Si}_3\text{O}_9] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Кристаллография*. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 380–387.

<https://doi.org/10.7868/S0023476116030024>

60. **Аксенов С.М.**, Рассулов В.А., Расцветаева Р.К., Тароев В.К. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства соединений $\text{K}_4\text{M}_2[\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Gd}$) // *Кристаллография*. – 2013. – Т. 58. – № 6. – С. 807–813.

<https://doi.org/10.7868/S0023476113060027>

61. Расцветаева Р.К., **Аксенов С.М.**, Чуканов Н.В. Кристаллическая структура гюнтерблассита – первого минерала с трехслойным тетраэдрическим пакетом // *Доклады РАН*. – 2012. – Т. 442. – № 6. – С. 766–770.

<https://doi.org/10.1134/S0012500812020115>

62. Расцветаева Р.К., **Аксенов С.М.** Кристаллохимия силикатов с трехслойными *TOT*- и *HOH*- модулями слоистого, ленточного и смешанного типа // *Кристаллография*. – 2011. – Т. 56. – № 6. – С. 975–1000.

<https://doi.org/10.1134/S1063774511060216>

63. Расцветаева Р.К., **Аксенов С.М.**, Чуканов Н.В. Кристаллическая структура шюллерита – нового минерала семейства гетерофиллосиликатов // *Доклады РАН*. – 2011. – Т. 437. – № 4. – С. 499–503.

<https://doi.org/10.1134/S0012500811040045>

64. Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин С.Н., Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., **Аксенов С.М.**, Тернес Б. Шюллерит $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{F})_4$ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // *Записки РМО*. – 2011. – Т. 140. – № 1. – С. 67–75.

<https://doi.org/10.1134/S1075701511080046>

65. Расцветаева Р.К., **Аксенов С.М.**, Тароев В.К. Кристаллические структуры эндотаксических фаз в силикате европия и калия с ячейкой пеллиита // *Кристаллография*. – 2010. – Т. 55. – № 6. – С. 1101–1108.

<https://doi.org/10.1134/S1063774510060222>

Благодарности

Автор выражает глубокую признательностью своему научному консультанту д.ф.-м.н. **Чуканову Н.В.** (ИПХФ РАН), а также своему первому учителю, с которым было долгое и плодотворное сотрудничество, – д.г.-м.н. **Расцветаевой Р.К.** (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН). Автор также крайне признателен академику РАН, д.г.-м.н. **Кривовичеву С.В.** (КНЦ РАН) и член-корреспонденту РАН, д.г.-м.н. **Пекову И.В.** (МГУ) за всестороннюю поддержку на всех этапах выполнения работы, а также академику РАН, д.г.-м.н. **Пуцаровскому Д.Ю.** (МГУ) за ценные советы и рекомендации.

Существенное влияние, содействие и помощь на разных этапах выполнения работы оказали Профессор **Питер Бернс** (University of Notre Dame), Профессор **Стефано Мерлино** (Accademia Nazionale dei Lincei), Профессор **Джованни Феррарис** (Università degli Studi di Torino), Профессор **Эми Хиксон** (University of Notre Dame), член-корреспондент РАН, д.х.н. **Кузнецов А.Н.** (МГУ), д.х.н. проф. **Блатов В.А.** (МНИЦТМ), Доктор **Фабрис Даль Бо** (University of Oslo), д.г.-м.н. с.н.с. **Ямнова Н.А.** (МГУ), д.х.н. **Нелюбина Ю.В.** (ИНЭОС РАН), д.ф.-м.н. **Болотина Н.Б.** (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), д.х.н. проф. **Белоконова Е.Л.** (МГУ), д.х.н. проф. **Лазоряк Б.И.** (МГУ), д.ф.-м.н. проф. **Стефанович С.Ю.** (МГУ), д.ф.-м.н. проф. **Васильев А.Н.** (МГУ), д.ф.-м.н. проф. **Русаков В.С.** (МГУ), д.х.н. проф. **Лысенко К.А.** (МГУ), д.х.н. **Чаркин Д.О.** (МГУ), Профессор **Массимо Несполо** (Université de Lorraine), к.х.н. **Дейнеко Д.В.** (МГУ), к.х.н. **Банару А.М.** (МГУ), к.х.н. **Волков С.Н.** (ФИЦ КНЦ РАН), к.х.н. **Кабанова Н.А.** (МНИЦТМ), к.г.-м.н. **Боровикова Е.Ю.** (МГУ), к.г.-м.н. **Яковенчук В.Н.** (ГИ КНЦ РАН), к.г.-м.н. **Михайлова Ю.А.** (ГИ КНЦ РАН), к.г.-м.н. **Калашников А.О.** (ГИ КНЦ РАН), к.г.-м.н. **Паникоровский Т.Л.** (КНЦ РАН), к.х.н. **Марченко Е.И.** (МГУ), к.ф.-м.н. **Миронов В.С.** (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН), к.х.н. **Гурбанова О.А.** (МГУ), **Стефани А. Макли** (University of Notre Dame), **Банару Д.А.** (ГЕОХИ РАН) и **Зарубина Е.С.** (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН).

Автор благодарен д.г.-м.н. **Димитровой О.В.** (МГУ), к.х.н. **Волкову А.С.** (МГУ), Доктору **Сейва Чонг** (Pacific Northwest National Laboratory), Доктору **Лей Чжанг** (University of Notre Dame), к.г.-м.н. **Гароеву В.К.** (ИГХ СО РАН) и д.х.н. проф. **Таусону В.Л.** (ИГХ СО РАН) за предоставление кристаллов для исследований. Образцы минералов были получены от **Вилли Шюллера**, **Берншта Тернеса**, **Гюнтера Бласса**, **Христофера Шафера**, **Касаткина А.В.** (Минералогический музей РАН), д.г.-м.н. проф. **Владыкина Н.В.** (ИГХ СО РАН), к.г.-м.н. доц. **Ананьева С.А.** (СФУ) и к.г.-м.н. доц. **Коноваленко С.И.** (ТГУ) которым автор выражает свою благодарность.

В заключении автор хочет поблагодарить д.х.н. академика РАН **Урусова В.С.** (МГУ), академика РАН д.г.-м.н. **Когарко Л.Н.** (ГЕОХИ РАН), д.х.н. член-корреспондента РАН **Еремнина Н.Н.** (МГУ), д.х.н. член-корреспондента РАН **Тананаева И.Г.** (ФИЦ КНЦ РАН) и д.ф.-м.н. **Макарову И.П.** (ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН) за постоянную помощь и моральную поддержку, а также д.х.н. проф. **Словохотова Ю.Л.** (МГУ) за неоценимый вклад в познание автором основ кристаллографии.

Кроме того, автор благодарен своей семье за поддержку, терпение и понимание.

Аксенов Сергей Михайлович

**МОДУЛЯРНОСТЬ И ТОПОЛОГИЯ МИНЕРАЛОВ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СО СМЕШАННЫМИ
АНИОНАМИ**

**Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук
в виде научного доклада**