

Санкт-Петербургский государственный университет

*На правах рукописи*

Сеннова Наталья Андреевна

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ  
БОРАТОВ ЛИТИЯ И НАТРИЯ**

Специальность 25.00.05 - минералогия, кристаллография

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург  
2004

Работа выполнена на кафедре кристаллографии геологического факультета Санкт-Петербургского государственного университета и в Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

Научные руководители доктор геолого-минералогических наук  
профессор Филатов Станислав Константинович,  
доктор химических наук  
профессор Шепелев Юрий Федорович

Официальные оппоненты доктор физико-математических наук  
профессор Смолин Юрий Иванович,  
доктор геолого-минералогических наук  
Якубович Ольга Всеволодовна

Ведущая организация Санкт-Петербургский государственный горный институт им. Г.В. Плеханова (технический университет)

Защита состоится "27" мая 2004 г. в 17 часов в ауд. 52 на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9, геологический факультет, e-mail: filatov@crystai.pu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета

Автореферат разослан 23 апреля 2004

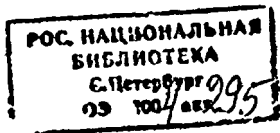
Ученый секретарь диссертационного совета

А.Б. Кольцов

Актуальность проблемы. Бораты традиционно используют при приготовлении керамики, стекол, глазурей, эмалей, а также изоляционных материалов, текстильных волокон, мыла, применяют в металлургии и медицине. Расшифрованы кристаллические структуры почти всех из 210 известных природных (Burns et al., 1995) и порядка 500 синтетических (Леонюк, Леонюк, 1983; Parthe, 2001, и др.) боратов, выявлено: расположение атома бора как в треугольных  $B\emptyset_3$ , так и в тетраэдрических  $B\emptyset_4$  группах ( $\emptyset = O, OH$ ); обнаружено существование «жестких» В-0 групп (Krogh-Moe, 1965), созданы системы описания и классификации боратов (Christ, Clark, 1977; Tennyson, 1963; Strunz, 1997; Burns et al., 1995: и др.). В тоже время термическое структурное поведение и многие физические свойства боратов недостаточно изучены по сравнению с силикатами, алюмосиликатами, многими оксидами и т.п. В последние годы обнаружены нелинейно-оптические свойства  $\beta-BaB_2O_4$ ,  $LiB_3O_5$ , а также  $TiB_3O_5$ ,  $CsB_3O_5$ ,  $CsLiB_6O_{10}$ ,  $Ca_4GdO(BO_3)_3$ ,  $Ca_4YO(BO_3)_3$ ,  $BiB_3O_6$  и  $Li_2B_4O_7$ , пьезоэлектрические свойства  $Li_2B_4O_7$ . Это вызвало дополнительный интерес к фундаментальным исследованиям свойств и кристаллического строения боратов как основы для развития физики минералов, выращивания и применения новых материалов.

Основные цели. 1. Изучение фазовых превращений, кристаллического строения и свойств боратов в функции от температуры и химического состава. 2. Исследование вклада катионов и В-О-анионов в тепловое расширение и другие свойства боратов.

Основные задачи. (1) Изучение *in situ* методом терморентгенографии поликристаллов фазовых превращений минералов ряда бура-тинкалкони-керна в процессе дегидратации; сопоставительное исследование воздействия температуры и вакуума на процесс дегидратации гидросолей (кернит). (2) Уточнение кристаллических структур боратов при повышенных температурах по монокристалльным данным для проверки гипотезы о термической стабильности распространенных жестких борокислородных группировок; уточнение кристаллической структуры  $Bi_3B_5O_{12}$  с целью анализа структурной роли неполновалентных катионов ( $Bi^{3+}$ ) в



сопоставлении с ролью щелочных металлов. (3) Изучение теплового расширения природных и синтетических боратов щелочных металлов.

Объекты и методы исследования. Объекты: (1) образцы буры (тинкалконита) (р. Лена, Россия) и кернита (Калифорния, США); (2) монокристаллы, выращенные из расплава и кристаллизацией из стекла; (3) поликристаллы боратов щелочных металлов, полученные твердофазовым синтезом и кристаллизацией из стекла. Методы: рентгеноструктурный анализ при комнатной и повышенных температурах; терморентгенография; термический анализ, отжиг и закалка поликристаллов на воздухе и в вакууме с целью изучения полиморфных и других фазовых превращений и термических деформаций соединений.

Научная новизна. 1. Впервые уточнены при повышенных температурах структуры  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  (20, 300, 500 °C),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (20, 200, 400 и 500 °C) и  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (20, 227 и 377 °C), а также  $\text{Vi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  при комнатной температуре. 2. На основании полученных структурных данных подтверждено предположение о термической стабильности конфигурации и размеров жестких борокислородных группировок (триборатная, тетраборатная, пентаборатная) в структурах боратов при нагревании. 3. Впервые проявление нелинейно-оптических свойств кристаллов связывается с сильным энгармонизмом тепловых колебаний атомов (литий в  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ). 4. При дегидратации кернита обнаружена новая фаза-I, приведены ее формула, рентгенограмма и параметры в триклинной сингонии. 5. Эксперименты по изучению дегидратации кернита на воздухе при нагревании и в вакууме при комнатной температуре показали, что вакуум воздействует аналогично повышению температуры, приводя к выходу молекул воды из кристаллической структуры. 6. Методом терморентгенографии изучены термические фазовые превращения и деформации трех водных минералов Na и семи синтетических безводных боратов Li, Na и Vi.

Достоверность результатов определяется использованием (1) монокристаллических методов определения кристаллических структур и (2) применением терморентгенографии как метода *in situ* изучения термических фазовых превращений и деформаций кристаллических веществ.

Практическое значение. 1. Выполненные исследования поведения боратов при нагревании на атомном уровне актуальны для выращивания монокристаллов и применения боратов как перспективных материалов. 2. Результаты уточнения структуры  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  включены в базу данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, № 412831). 3. Сведения о термическом поведении боратов используются для понимания природных и технологических процессов. Результаты по изучению поведения кенита в вакууме могут способствовать созданию низкотемпературных технологий. 4. Общие положения высокотемпературной кристаллохимии боратов, выявленные в данной работе, включены в курс лекции по кметаллохимии, читаемый на геологическом факультете Санкт-Петербургского университета.

Защищаемые положения

1. *In situ* изучены термические фазовые превращения в процессе дегидратации в ряду минералов бора - тинкалкони́т - кернит. Вакуум, как и повышение температуры, приводит к дегидратации кернита.
2. На основании изучения кристаллических структур  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  при 20, 227, 377 °С,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при 20, 200, 400, 500 °С,  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  при 20, 300, 500 °С выявлена термическая стабильность жестких борокислородных групп.
3. В результате уточнения кристаллических структур  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при повышенных температурах выявлена связь энгармонизма тепловых колебаний и смещений атомов лития с интенсивностью получаемой второй гармоники.
4. Структура  $\text{Bi}_3\text{O}(\text{B}_5\text{O}_{11})$  уточнена в анизотропном приближении и представлена в виде цепочек жестких Bi-O полиэдров, адекватно отражающих физические свойства.
5. Термическое расширение изученных боратов лития и натрия характеризуется резкой анизотропией вплоть до нулевого и отрицательного расширения; их среднее расширение минимально среди боратов щелочных металлов.

Апробация работы. Результаты доложены на международных конференциях "XV Int. Conf. on X-ray Diffraction and Crystal Chemistry of Minerals" (СПб, 2003), "IV Int. Conf. on X-ray, Synchrotron Radiation of Neutrons and Electrons for the study

of materials" (Москва, 2003), "14<sup>th</sup> Int. Symp. on boron, borides and related compounds (ISBV '02)" (СПб, 2002), «Минералогии, музеи» (СПб, 2002, 1998), «Кристаллогенезис и минералогия» (СПб, 200J), на XIV междунар. совещ. по рентгенографии минералов, (СПб, 1999), а также на IX съезде Минерал, общества РАН (СПб, 1999), на VII Республик, конф. студентов и аспирантов по физике конденсированных сред (Беларусь, Гродно, 1999), на XIX научных чтениях имени акад. Н:В. Белова (Н. Новгород, 2000), на молодежных научных конференциях (ИХС РАН; СПб, 1999, 2000):

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 4 статьи и одна структура - в банке данных.

**Работа выполнялась** на каф. кристаллографии геологич. ф-та СПбГУ, в Институте химии силикатов РАН и Дрезденском Техническом Университете. Монокристаллы Еыращены А.В. Егорышевой в И-те общей и неорганической химии РАН, Н.А. Пыльневой в И-те минералогии и петрографии СО РАН и А.А. Меркуловым в КТИ Монокристаллов СО РАН (Новосибирск). Термический анализ проведен И.Г. Поляковой в ИХС РАН. Работа поддержана стипендией Правительства РФ (3770), РФФИ (01-03-06217, 03-03-06623 (молодежные гранты) и 99-03-32524, 02-03-32842, Фондом Сороса (соросовский студент 1999, 2000 г., соросовский аспирант 2001, 2003 г.), ФЦП Интеграция (АО 146) и программой ДААД (Служба академических обменов Германии).

**Благодарности.** Автор выражает глубокую благодарность своим руководителям ст. н. с. ИХС РАН, к. х. н. Р.С. Бубновой, проф., д.г.-м.н. С.К. Филатову и проф. д.х.н. Ю.Ф. Шепелеву. Благодарю М.Г. Кржижановскую, И.Г. Полякову, А.С. Новикову, И.И. Баннову, Е.Н. Котельникову за оказанную помощь при работе с материалами диссертации. Неоценима поддержка проф. П. Пауфлера, д-ра Д. Майера и д-ра А.А. Левина и других сотрудников Дрезденского Технического Университета во время работы в Дрездене. Искренне признательна Г.Ф. Анастасенко за предоставление образцов из Минералогического музея СПбГУ, А.В. Егорышевой, Н.А. Пыльневой и А.А. Меркулову за передачу образцов монокристаллов, И.Г.

Поляковой за Уермический анализ. Особо благодарю Т.А. Сеннову за моральную поддержку.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из Введения, 8 глав, Основных результатов, Списка литературы из 225 наименований и Приложения. Работа содержит 187 страниц, включая 65 рис. и 58 табл. Первая глава посвящена обзору литературы, краткое изложение остальных глав дано ниже.

## I. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

9 составов безводных боратов натрия получены нами твердофазовым синтезом и кристаллизацией из стекла с последующей термообработкой при 380-800 °С от 1 мин. до 1 месяца и идентификацией методом рентгенографии (свыше 100 образцов). Использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х.ч.) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (х.ч.). Стекла варили при 900-1000 °С. Монокристаллы  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  выращены нами кристаллизацией из кусков стекла состава 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 90 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  при 500-510 °С в течение месяца.

Монокристаллы  $\text{B}_3\text{B}_3\text{O}_{12}$  выращены методом Чохрчльского (ИОНХ РАН), \*  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  - методом снижения температуры расплава (Институт минералогии и петрографии СО РАН),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  — из расплава (КТИ Монокристаллов СО РАН). Изучены образцы тинкалкони́та с р. Лена, Россия и кернита из Калифорнии, США; для получения буры тинкалкони́т насыщали водой.

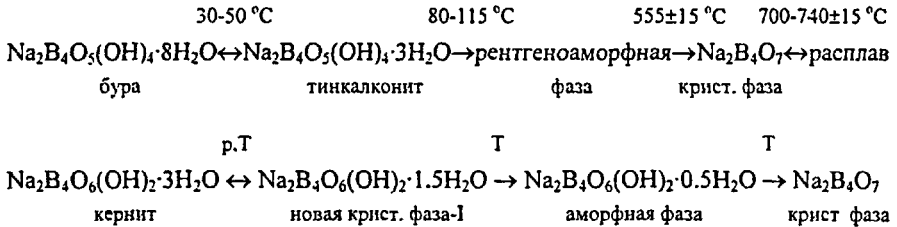
Монокристаллы исследованы рентгеноструктурным анализом при комнатной и повышенных температурах. Измерения рентгеновских интенсивностей проводили на автоматическом трехкружном дифрактометре (схема перпендикулярного пучка, монохроматизированное  $\text{MoK}_\alpha$  излучение). Фазовые переходы и термические деформации соединений изучены методами терморентгенографии поликристаллов, термического анализа, отжига и закалки.

## II. ДЕГИДРАТАЦИЯ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ БОРАТОВ НАТРИЯ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $\text{Na}_2\text{B}_n\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ p, T-УСЛОВИЯХ

Исследованы фазовые переходы и тепловое расширение трех природных водных боратов натрия (бура, тинкалкони́т, кернит) и синтезированного по этим минералам безводного бората натрия  $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1:2$ . *In situ* методом рентгено-

графин в вакууме, а также с использованием вакуумной печи, изучено поведение кернита при комнатной и повышенных температурах, а также новой фазы-I, полученной при дегидратации кернита, при низких температурах.

1. Получены две последовательности фазовых превращений:



В обеих цепочках в процессе дегидратации образуется безводная рентгеноаморфная фаза, из которой кристаллизуется соединение  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , конгруентно плавящееся при  $690-740\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  в зависимости от скорости нагрева.

2. Бура  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при длительном хранении в атмосферных условиях частично дегидратируется и переходит в тинкалконит  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании со скоростью  $10-15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . переход буры в тинкалконит происходит при  $30-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в отличие от  $80$  и  $133\text{ }^{\circ}\text{C}$  по данным (Малинко и др., 1991) и (Waclawska, 1998), соответственно. На этом основании можно предположить следующее поведение буры при суточных колебаниях температуры в летнее время. Днем при повышении температуры верхние слои отложений буры теряют часть молекулярной воды и превращаются в тинкалконит; прохладной и влажной ночью тинкалконит снова превращается в буру. Внешне белые порошки буры и тинкалконита неразличимы. Такое превращение тинкалконита в буру происходит в наших опытах по гидратированию в комнатных условиях в течение 30 или менее минут. Это позволяет понять сообщение с месторождения Крамер (Калифорния, США), где при разработке залежей буры было обнаружено, что поверхностные слои буры быстро превращались в тинкалконит (Hawthorne et al., 1996).

3. Выше  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  существует тинкалконит, который аморфизуется в интервале  $80-115 (\pm 10)\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При  $555\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$  из аморфной фазы кристаллизуется соединение  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , плавящееся при  $690\pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Превращение буры в кернит



$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , упомянутое С.В. Малинко и др. (1991), в процессе термо-рентгенографического исследования при скорости нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ . не было обнаружено.

4. По данным терморентгенографии (скорость нагревания  $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) на воздухе

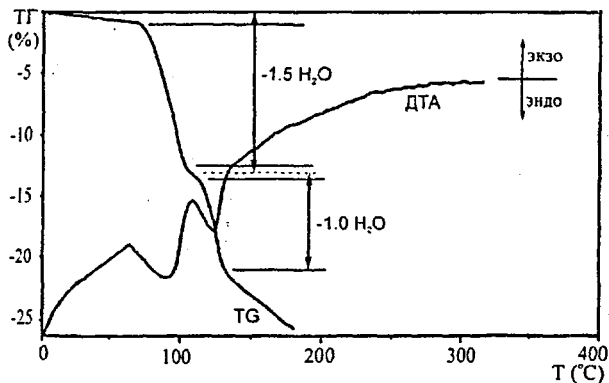


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ керна.

кернит превращается в неизвестную фазу при  $80^\circ\text{C}$ , которая аморфизуется при  $115+15^\circ\text{C}$ . По данным термического анализа (рис. 1), кернит теряет массу в три этапа. В результате потери  $1.5\text{H}_2\text{O}$  при  $80^\circ\text{C}$  на

первом этапе образуется новая фаза-I, которая аморфизуется при  $120^\circ\text{C}$  после выхода еще одной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  на втором этапе. Последние полторы молекулы воды выходят уже из аморфной фазы. Полученная новая фаза-I образуется по керниту как продукт его частичной дегидратации, что позволяет рассчитать ее формулу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  по потере массы, ожидать присутствие этой фазы в зонах термической переработки керна и искать эту фазу, используя полученную в данной работе дифрактограмму. Переход в новую фаза-I обратим. Считая, что в первую очередь из структуры керна удаляется молекулярная вода, можно предположить, что новая фаза-I построена из таких же, как кернит, цепочек. В процессе последующей дегидратации образуется промежуточная рентгеноаморфная фаза, окончательным продуктом дегидратации керна является безводный слоистый борат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , который кристаллизуется из безводной аморфной фазы. Определенная нами температура образования фазы-I в результате удаления 1.5 молекул воды ( $80^\circ\text{C}$ ) ниже температуры удаления 1.5 молекул ( $155^\circ\text{C}$ ) по данным

(Waclawska, 1998), по-видимому, за счет того, что скорость нагревания кернита в (Waclawbka, 1998) в два раза выше скорости в наших исследованиях.

5. В вакууме новая фаза-I при охлаждении до  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  испытывает фазовый переход. Обратимость перехода и сходный характер дифрактограмм позволяют предполагать, что он происходит без существенных изменений структуры.

6. Эксперименты в вакууме показали, что несмотря на то, что кернит стабилен в атмосферных условиях, он может частично дегидратироваться при комнатной температуре в вакууме (рис. 2) вплоть до перехода в новую фазу-I, которая содержит меньшее количество воды, как это происходит и при нагревании. То есть вакуум воздействует на гидросоль аналогично повышению температуры, приводя к выходу воды.

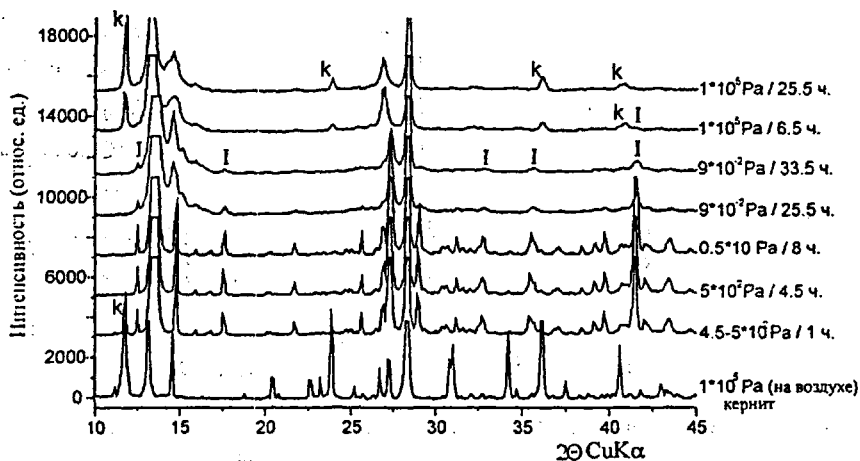


Рис. 2. Дебаграммы кернита в вакууме (к – кернит, I – новая фаза-I).

### III. УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что основные борокислородные группы, содержащие 3-5 полиэдров, встречаются в структурах различных боратов практически без изменения (т.н. «жесткие» группы) (напр., рис. 3). Предполагается, что эти группы не изменяются так же при повышенных температурах (Филатов, Бубнова, 2000), более того

они существуют в неизменном виде в расплавах и стеклах (Krogh-Мое, 1962, 1965). С целью исследования термического поведения борокислородных анионных комплексов в настоящей работе уточнены кристаллические структуры трех боратов при повышенных температурах с использованием рентгеноструктурного анализа монокристаллов в дополнение к уточненной ранее структуре  $\text{CsBsO}_6$ , кратко описанной в (Filatov, Vubnova, 2000). Данные эксперимента приведены в табл. 1.

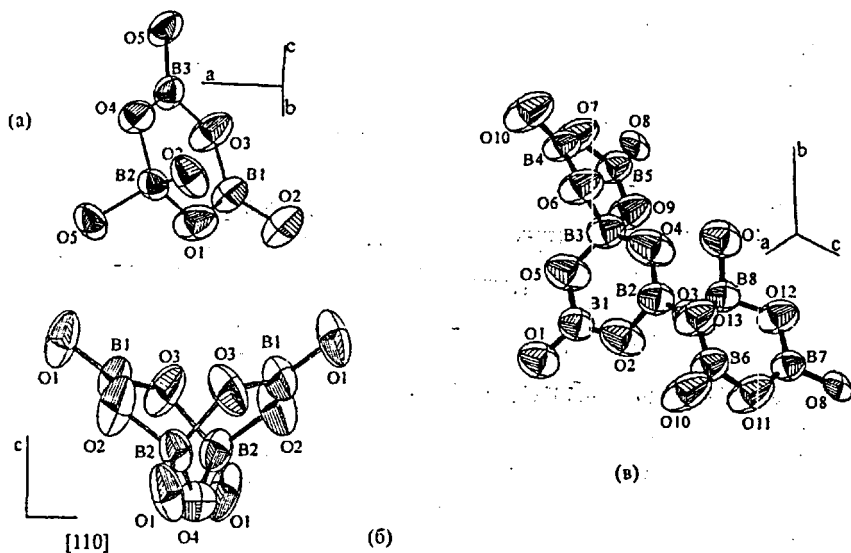


Рис. 3. Триборатная группа в структуре  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  при 377 °С (а), тетраборатная группа в  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при 500 °С (б), триборатная и пентаборатная группы в  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  при 500 °С (в) (эллипсоиды приведены с вероятностью 95%).

$\text{LiB}_3\text{O}_5$  при 20, 227 и 377 °С. Структура  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (Ihara et al., 1980) изучена при трех температурах (табл. 1) в ангармоническом приближении. Это трехмерный каркас из цепочек триборатных групп, в полостях которого расположены атомы лития (рис. 4). Конфигурация и размеры жестких триборатных групп  $\langle 2\Delta \rangle$  в  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  практически не меняются с температурой, т.е. средние длины связей В-О треугольников и тетраэдра, средние углы О-В-О полиэдров и углы В-О-В между полиэдрами внутри групп постоянны в пределах погрешности. В то

же время эти В-0 группы разворачиваются друг относительно друга, как шарниры, узлами которых являются мостиковые атомы кислорода, соединяющие эти группы в винтовые цепочки вокруг осей  $2_1$ , а цепочки - в каркас.

Таблица 1. Кристаллографические данные и параметры экспериментов по определению кристаллических структур  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ .

Соединение, пр. гр., Z	T, °C	a (Å) $\alpha$ (°)	b (Å) $\beta$ (°)	c (Å) $\gamma$ (°)	Число измеренных F(hkl), R/R <sub>w</sub> (%)	Число уточняемых F(hkl), R/R <sub>w</sub> (%)
$\text{LiB}_3\text{O}_5$ <i>Pna2<sub>1</sub></i> 4	20	8.444(5)	7.378(4)	5.146(3)	1411 2.2/2.6	1310 1.7/1.7
	227	8.616(5)	7.433(5)	5.063(3)	1336 2.6/3.2	1220 2.0/2.1
	377	8.746(7)	7.480(6)	5.013(5)	1193 3.0/3.5	1106 2.5/2.5
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ <i>I4<sub>1</sub>cd</i> 8	20	9.475(3)		10.283(6)	956 2.0/2.4	883 1.5/1.6
	200	9.501(3)		10.275(6)	943 3.1/4.5	826 2.1/2.2
	400	9.535(3)		10.295(8)	908 2.7/3.1	809 2.1/2.2
	500	9.550(3)		10.295(6)	887 4.0/4.2	779 2.8/2.9
$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ <i>P2<sub>1</sub>ca</i> 4	20	6.507(3)	17.796(8) 96.60(4)	8.377(5)	2268 3.3/4.0	2085 2.5/2.8
	300	6.542(4)	17.796(8) 96.49(6)	8.429(5)	2037 3.4/4.2	1829 2.8/3.2
	500	6.554(5)	17.861(9) 95.15(6)	8.445(5)	1684 5.3/6.3	1511 3.9/4.4

Анализ полученных структурных данных показал большую мобильность атомов Li: сдвиг позиции при нагревании составил 0.26 Å, температурный фактор Li увеличился более чем в 5 раз. Уточнение ангармонических составляющих температурных факторов атомов также выявило сильную асимметрию тепловых смещений атома Li, для атомов бора и кислорода ангармонические составляющие находятся в пределах погрешности измерений. Фигура ("эллипсоид") тепловых колебаний атома лития имеет неправильную форму (рис. 5). Борокислородное окружение влияет на начальную анизотропию термических колебаний катиона. При нагревании эта анизотропия усиливается, приводя к резко анизотропным термическим деформациям всей структуры. Предложен механизм, по которому гибкий борокислородный каркас  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  приспосабливается к резко

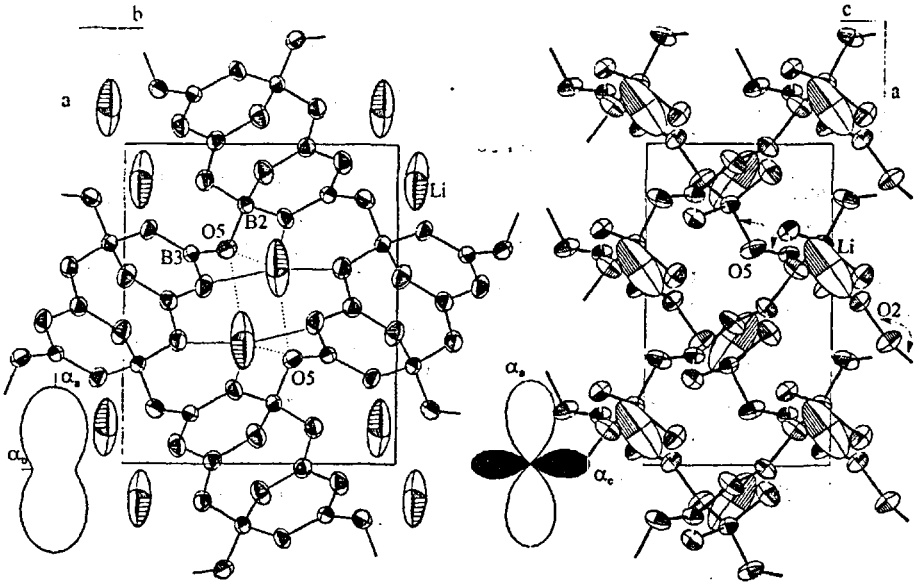


Рис. 4. Проекция кристаллической структуры и фигуры коэффициентов теплового расширения  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  при  $377^\circ\text{C}$  (эллипсоиды приведены с вероятностью 80 %).

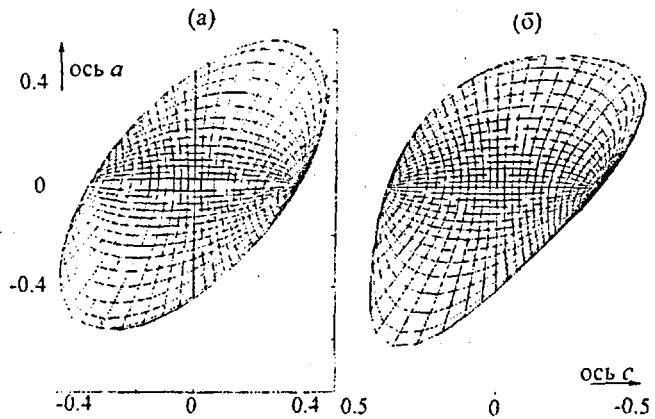


Рис. 5. Эллипсоид (а) и фигура тепловых колебаний в ангармоническом приближении (б) атома лития в структуре  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ .

анизотропным колебаниям атомов Li. Атомы Li смещаются при нагревании до 377 °С в основном вдоль оси *a*, приводя к сильному тепловому расширению в этом направлении. Борокислородный каркас расширяется в плоскости *ab* за счет того, что раздвигаются цепочки триборатных групп; угол В2-О5-В3 между этими цепочками увеличивается на 3.13°, что намного превосходит изменения других углов В-О-В в структуре. Двугранный угол между триборатными группами и плоскостью *ab* уменьшается от 54.5 до 53.2°, приводя к сжатию вдоль оси *c* (табл. 2).

Обнаружено слабое сокращение индивидуальных длин связей В-О в некоторых треугольниках  $\text{BO}_3$  и тетраэдрах  $\text{BO}_4$  при нагревании. В значения межатомных расстояний В-О введена поправка (подобно рис. 8).

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  при 20, 200, 400 и 500 °С. Структура тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Krogh-Moe, 1962) (синтетический аналог диомигнита), определена при повышенных температурах и уточнена в ангармоническом приближении (табл. 1). В двойном взаимопроникающем каркасе из тетраборатных групп (рис. 36) атомы лития располагаются в тетраэдрах  $\text{LiO}_4$ , формирующих цепочки вдоль оси *c*. Тетраборат лития также генерирует вторую гармонику, хотя и слабее, чем триборат. При уточнении ангармонических составляющих температурных факторов атомов выявлена сильная асимметрия тепловых смещений атома Li, однако меньшая, чем в триборате  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

При нагревании  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  установлена термическая стабильность конфигурации и размера тетраборатных групп  $\langle \Delta 2 \square \rangle = \langle \Delta 2 \square \rangle$ , часто встречающихся в структурах боратных минералов, в том числе в буре и тинкалконите. Углы В-О-В в пределах тетраборатных групп практически не изменяются с температурой, тогда как углы В1-О1-В2 возрастают на 1.6° при нагревании до 500 °С, за счет чего жесткие В-О группы разворачиваются друг относительно друга вокруг мостиковых атомов О1, соединяющих эти группы в каркас. Причем указанный угол В1-О1-В2 расположен преимущественно в плоскости максимального теплового расширения (*ab*), тогда как цепочки тетраэдров  $\text{LiO}_4$  расположены в направлении

минимального теплового расширения (ось с).. На слабое сокращение некоторых связей В-О при повышении температуры введена поправка (подобно рис. 8).

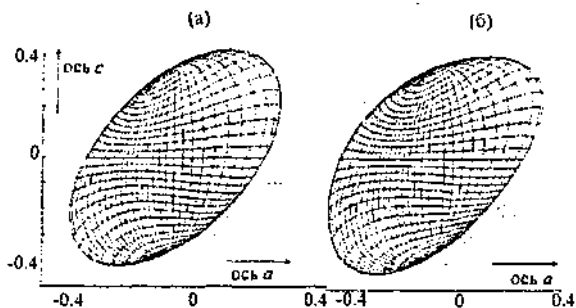


Рис. 6. Эллипсоид (а) и фигура тепловых колебаний в ангармоническом приближении (б) атома лития в структуре  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .

$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  при 20, 300 и 500 °С. Структура стабильной модификации  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  уточнена при 20, 300 и 500 °С в анизотропном приближении (табл. 1) (Bubnova et al., 2002). Она содержит два взаимопроникающих борокислородных каркаса, образованных сочетанием триборатных и пентаборатных групп (рис. 3). Каждый из двух независимых атомов Na, объединяющих каркасы, окружен 8-ю атомами O. Полиэдры NaO<sub>8</sub> объединены через общие ребра в четырехзвенные цепочки. Термическое расширение  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  имеет резко анизотропный характер, вплоть до отрицательного теплового расширения (табл. 2, рис. 7); это вызвано анизотропными тепловыми колебаниями атомов Na. Как и в описанных выше структурах, при нагревании выявлена высокая стабильность жестких триборатных групп. В ответ на анизотропные колебания атомов натрия борокислородные группировки разворачиваются друг относительно друга как трехмерный шарнир.

Слабое сокращение некоторых индивидуальных связей В-О при повышении температуры объяснено с учетом тепловых колебаний атомов-кислорода и бора преимущественно перпендикулярно направлению связей В-О. Введены поправки (рис. 7) по двум моделям теплового движения атомов в структуре: (t) «rigid body

motion» (движение как твердого тела) - при этом один атом "ездит" на другом атоме; (2) «non-correlated motion» (нескоррелированное, несвязанное движение) - атомы колеблются независимо (рис. 8).

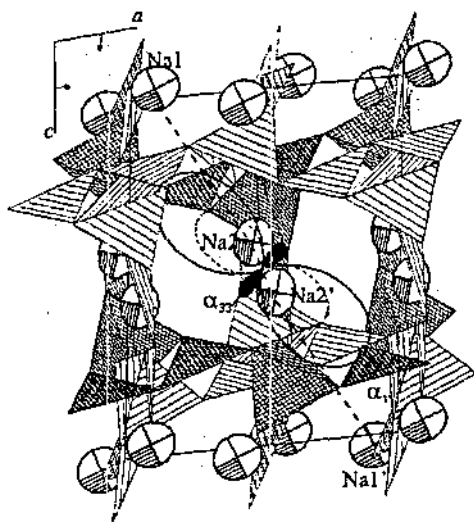


Рис. 7. Проекция структуры  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ .

Сечение фигуры коэффициентов теплового расширения при  $20^\circ\text{C}$  представлено сплошной линией, а при  $500^\circ\text{C}$  - штриховой; эллипсоиды атомов лития приведены для  $500^\circ\text{C}$  с вероятностью 90%.

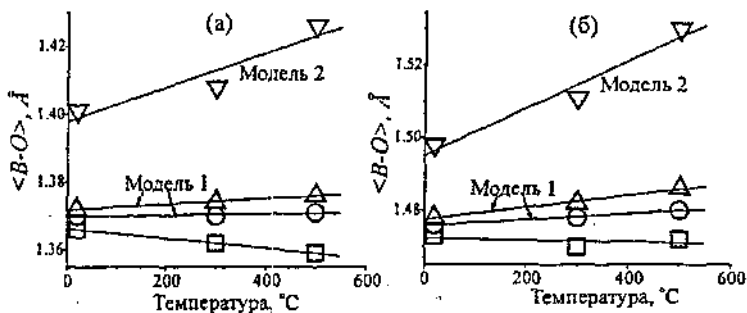


Рис. 8. Средние длины связей в  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , как функция температуры в  $\text{BO}_3$  треугольниках (а) и  $\text{BO}_4$  тетраэдрах (б)

□ - из атомных координат, ○ - по модели 1 без учета анизотропии колебаний атомов (Downs, 2000), △ - по модели 1, ▽ - по модели 2 (Busing, Levy, 1964).



Таким образом, структуры первых четырех боратов, уточненные при различных температурах, свидетельствуют о термической стабильности жестких борокислородных групп. На фоне этой стабильности во всех упомянутых структурах обнаружено слабое сокращение некоторых В-О связей при повышении температуры, однако, эта аномалия становится традиционным расширением в результате введения поправок на характер тепловых колебаний атомов В и О.

#### IV. УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ОКСОБОРАТА

##### **Bi<sub>3</sub>O(B<sub>5</sub>O<sub>11</sub>)**

Структурная роль катионов щелочных металлов сопоставлена с ролью атомов висмута. Структура Bi<sub>3</sub>O(B<sub>5</sub>O<sub>11</sub>) уточнена в анизотропном приближении при 20 °С (Filatov et al., 2004; Bubnova et al., 2002) (ромбич, *Pnma*,  $a=6.530(4)$ ,  $b=7.726(5)$ ,  $c=18.578(5)$  Å,  $F=937.2(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $R=3.45\%$ ); погрешности определения координат атомов уменьшились на порядок по сравнению с (Vegas et al., 1976), результаты включены в банк структурных данных Fachinformatiojzentrum Karlsruhe, Abt. PROKA, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (No. SUP 412831).

Структура рассмотрена как цепочечная (рис. 10). Атомы висмута имеют чрезвычайно неправильное окружение кислородом из-за стереоактивной неподеленной электронной пары неполновалентного катиона Bi<sup>3+</sup> (рис. 9). Используя наикратчайшие связи Bi-O, мы описали полиэдры Bi(1)Os ( $d(B-O)=2.09-2.75$  Å) и Bi(2)O<sub>4</sub> ( $d(B-O)=2.108-2.804$  Å) как неправильные тригональную Bi(1)O<sub>3</sub> (2.09-2.20 Å) и тетрагональную Bi(2)O<sub>4</sub> (2.108-2.331 Å) пирамиды, в вершинах которых расположены атомы висмута. Эти пирамиды, объединяясь по ребрам, формируют зигзагообразные цепочки (рис. 10) вдоль оси *b*, которые, перемежаясь с изолированными пентаборатными группами  $\langle \Delta \Delta \Delta \rangle$ - $\langle \Delta \Delta \Delta \rangle$ , формируют слои в плоскости *ab* (рис. 11).

Тепловое расширение решетки Bi<sub>3</sub>B<sub>5</sub>O<sub>12</sub> резко анизотропно (табл. 2). Максимальное расширение происходит параллельно слоям (рис. 11), структура практически не расширяется в направлении, перпендикулярном слоям, вероятно, за счет выпрямления зигзагообразных цепочек полиэдров Bi-O вдоль оси *b* и умень-

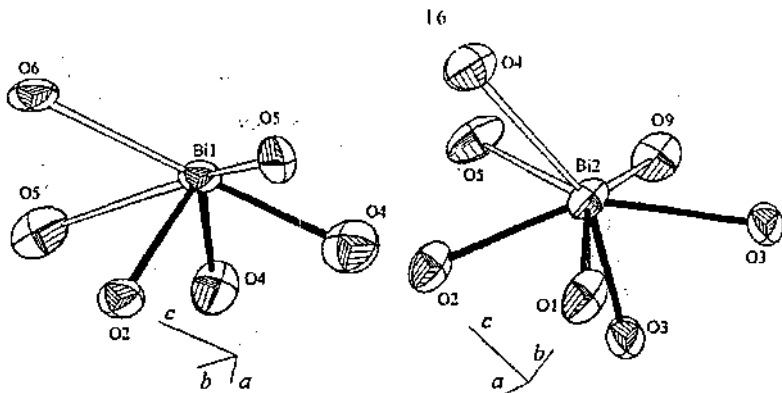


Рис. 9. Полиэдры  $\text{BiO}_3$  ( $\text{BiO}_6$ ) и  $\text{BiO}_4$  ( $\text{BiO}_7$ ) в структуре  $\text{Bi}_3\text{O}(\text{B}_5\text{O}_{11})$ .

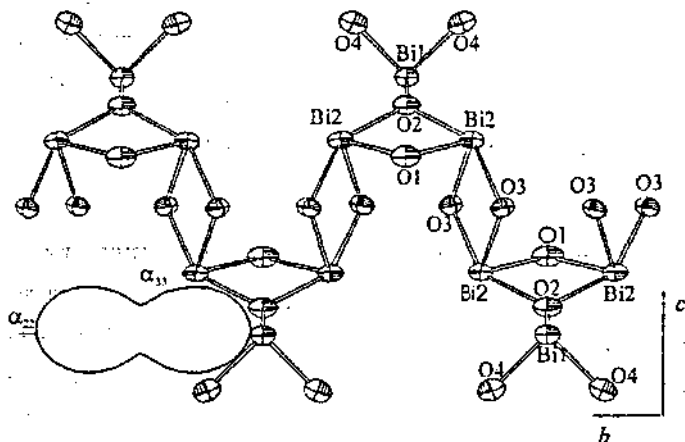


Рис. 10. Цепочка полиэдров  $\text{BiO}_3$  и  $\text{BiO}_4$  в структуре  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ .

нения их зигзага вдоль оси  $c$  (рис. 11). Это происходит, вероятно, за счет изменения углов  $\text{Bi-O-Bi}$  и  $\text{O-Bi-O}$ . Следует отметить, что максимальные оси эллипсоида тепловых колебаний атомов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  расположены вдоль оси  $b$ . Совершенная спайность (001) соответствует выделенным слоям, а несовершенная спайность (100) параллельна зигзагообразным цепочкам полиэдров  $\text{Bi-O}$ . Таким образом, наиболее сильные связи в структуре  $\text{Bi}_3\text{O}(\text{B}_5\text{O}_{11})$  реализуются в цепочках  $\text{Bi-O}$ .

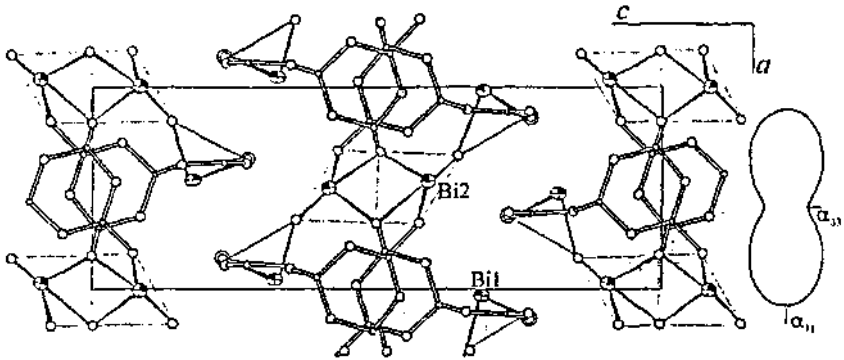


Рис. 11. Слои  $ab$  в структуре  $\text{Bi}_3\text{V}_5\text{O}_{12}$   
(эллипсоиды атомов  $\text{Bi}$  приведены с вероятностью 50 %).

## V. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ БОРАТОВ

**Фазовые превращения в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$**  (10–33 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Методами терморентгенографии и отжига и закалки исследован полиморфизм соединений  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  и фазовые отношения между полиморфными модификациями. (1) Стабильной модификацией  $\text{NaB}_3\text{O}_5$  является  $\beta$ -фаза; *in situ* показано, что она плавится перитектически с образованием октобората (при  $715-725 \pm 15$  °C наблюдается разложение по реакции  $\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} + \text{L}$ , выше - при  $780 \pm 15$  °C плавится оставшаяся фаза - точка на линии ликвидуса). В литературе по результатам термического анализа эти температуры трактовали как перитектическое (Morey, Mervin, 1936) или эвтектическое (Мешалкин, 1999) плавление  $\text{NaB}_3\text{O}_5$ , причем в последней версии считалось, что эффекты, наблюдавшиеся при тех же температурах, относятся к конгруэнтному плавлению  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз. (2) Изучен метастабильный переход  $\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \rightarrow \alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ , представлена дифрактограмма  $\beta$ -фазы; показано, что в картотеке ICDD  $\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  (16-306) приведена дифрактограмма стабильной фазы  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ . (3) Термические фазовые переходы буры, тинкалконита и кернита описаны в разделе II.

**Термическое расширение.** Определены коэффициенты тензора теплового расширения (табл. 2) и его ориентировка для 10 изученных боратов. Расширение

Таблица 2

Термическое расширение изученных боратов.

Формула, минерал	M <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тип полианиона	Сингония, пр. гр.	$\alpha \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$				Температура разложения (плавления), $^\circ\text{C}$
				$\alpha_1$ ( $\alpha_{\text{ср}}$ - $\alpha_1/3$ )	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O бура	1:2	изолированные комплексы	Монокл., C2/c	94	77	-2	19	30-50
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O тинкалконт	1:2	изолированные комплексы	Тригон., R-3	39	14	14	11	80-115
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O кернит	1:2	цепочки	Монокл., P2 <sub>1</sub> /c	67	43	24	0	80±10
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·2.5H <sub>2</sub> O новая фаза	1:2	цепочки(?)	Трикл., P1					115±10
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:2	слои	Трикл., P-1	54	25	20	9	743 <sup>1)</sup>
$\beta$ -NaB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1:3	слои	Монокл., P2 <sub>1</sub> /c	32	33	-7	6	725±15 (перитектика)
$\alpha$ -Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub> <sup>*</sup>	1:4	двойной каркас	Монокл., P2 <sub>1</sub> /a	48	42	11	-5	815 <sup>3)</sup>
$\beta$ -Na <sub>2</sub> B <sub>8</sub> O <sub>13</sub>	1:4	двойной каркас	Монокл., P2 <sub>1</sub> /c	52	15	38	-1	
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1:2	двойной каркас	Тетраг., I4 <sub>1</sub> cd	37 34 <sup>2)</sup>	16 15 <sup>2)</sup>	16 15 <sup>2)</sup>	5 5 <sup>2)</sup>	915 <sup>2)</sup>
Li <sub>3</sub> B <sub>7</sub> O <sub>12</sub>	3:7	каркас	Трикл., P-1	30 <sup>2)</sup>				912 <sup>2)</sup>
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	1:3	каркас	Ромбич., Pna2 <sub>1</sub>	60 32 <sup>2)</sup> 54 <sup>3)</sup>	101 66 <sup>2)</sup> 108 <sup>3)</sup>	31 29 <sup>2)</sup> 34 <sup>3)</sup>	-71 -63 <sup>2)</sup> -88 <sup>3)</sup>	845 <sup>2)</sup>
В <sub>13</sub> B <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	3:5	изолированные комплексы	Ромбич., Pnma	27	12	12	3	

1 - КТР приведены для 300  $^\circ\text{C}$ 2 - (Mathews et al., 1998), измерения проведены в интервале 25-612  $^\circ\text{C}$  с шагом 100  $^\circ\text{C}$ .3 - (Lin Wei et al., 1990) для 50  $^\circ\text{C}$ ; измерения проведены в интервале 17-790  $^\circ\text{C}$  с шагом 100  $^\circ\text{C}$ .

4 - (Milman, Bouaziz, 1968).

боратов Li и Na характеризуется резкой анизотропией вплоть до нулевого и отрицательного расширения (6 из 10 боратов); их среднее линейное расширение ( $15 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) минимально среди боратов щелочных металлов ( $25 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) (Bubnova, Filatov, 2003).

*Бура.* Анизотропия теплового расширения (табл. 2) коррелирует с изменением угла  $\rho$ . Плоскость моноклинности  $ac$  испытывает тепловое расширение в соответствии с концепцией С.К. Филатова о сдвиговых деформациях. Угол  $\rho$  уменьшается при повышении температуры в сторону прямого угла. В соответствии с этим максимальное расширение проявилось вдоль одной диагонали параллелограмма  $ac$ , а минимальное - вдоль другой. Это может быть вызвано смещениями цепочек полиэдров  $\text{BaOb}$  и, соответственно, тетраборатных групп, друг относительно друга.

*Тинкалконит.* Структура образована островными тетраборатными группами  $\langle \Delta 2 \square \rangle = \langle \Delta 2 \square \rangle$ . В отличие от буры, где эти полиионы не связаны с атомами натрия, в тинкалконите тетраборатные группы, объединяясь с октаэдрами  $\text{BaOb}$ , образуют каркас. Следствием является практически изотропное тепловое расширение (табл. 1).

*Кернит* расширяется резко анизотропно, при этом направления максимального и минимального расширения расположены вблизи диагоналей плоскости  $ac$  в соответствии с концепцией сдвигов. Полиэдры  $\text{Na-O}$  образуют бесконечные цепочки, вытянутые вдоль малой диагонали плоскости  $ac$ . Молекулы воды, координирующие  $\text{Na}$ , расположены между этими цепочками. При нагревании вода покидает структуру, координация  $\text{Na}$  понижается, и цепочки  $\text{Na-O}$  приближаются друг к другу, что приводит к высокой анизотропии теплового расширения.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . В структуре  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  можно выделить гофрированные  $\text{B-O}$  слои  $ab$ , образованные триборатной  $\langle 2\Delta \square \rangle$  и пентаборатной  $\langle 2\Delta \square \rangle - \langle 2\Delta \square \rangle$  группами. Тот факт, что тепловое расширение вдоль нормали к слою (вблизи оси  $c$ ) близко к среднему значению по структуре ( $\alpha_{cp} = 18$ ,  $\alpha_c = 20 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), свидетельствует о достаточной прочности этих связей.

**$\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ .** Практически максимальное тепловое расширение происходит перпендикулярно двойным В-О-слоям ( $\alpha_{\perp}=31\cdot 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ). Это может быть вызвано либо расширением между слоями, либо расширением между сетками самого двойного слоя по типу шарнирных структур. Последняя гипотеза позволяет объяснить незначительное расширение в плоскости слоя, включая сжатие вдоль *B*. Возможно, в структуре реализуются оба механизма.

**$\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ .** Резкая анизотропия теплового расширения, по-видимому, отражает сдвиговый характер деформаций: максимальное и минимальное расширение проявляется по диагоналям параллелограмма *ac* (см. рис. 6). Это может быть вызвано характером тепловых колебаний и смещения атомов  $\text{Na}_2$ , что приводит к выпрямлению четырехзвенных цепочек полиэдров  $\text{NaOg}$  и, следовательно, к тепловому расширению вдоль оси  $a_{\parallel}$  и одновременному сжатию (при низкой температуре) вдоль оси  $\alpha_{33}$  (см. п. III).

**$\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ .** Структура расширяется резко анизотропно, вплоть до сжатия вдоль оси  $\alpha_{33}$ . Здесь, как и в стабильной фазе  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ , реализуется механизм сдвиговых деформаций. Структура стремится повысить свою симметрию за счет уменьшения угла моноклинности  $\beta$ . При дальнейшем нагревании происходит переход в стабильную фазу ( $\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}\rightarrow\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ), по-видимому, с сохранением жестких борокислородных группировок за счет разрыва связей между этими группами. Анизотропия расширения  $\beta\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  может быть вызвана расталкиванием соседних атомов  $\text{Na}_3$  и  $\text{Na}_4$  (суммарная заселенность равна единице) в плоскости *ac* вдоль меньшей диагонали ромба что, в свою очередь, влечет сжатие вдоль большей диагонали.

**$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ .** В двойном борокислородном каркасе реализуется шарнирный характер термических деформаций: тетраборатные группы сохраняют свою конфигурацию и размеры при нагревании, но разворачиваются друг относительно друга за счёт изменения угла между группами; узлами шарнира являются атомы кислорода между группами. Минимальное расширение происходит в направлении оси *c*, вдоль которой расположены цепочки тетраэдров  $\text{LiO}_4$ .

$LiB_2O_5$ : Сильный сдвиг атомов Li вдоль оси  $a$  вызывает шарнирные деформации анионного каркаса и приводит к интенсивному расширению вдоль  $a$ ; одновременно структура интенсивно сжимается вдоль оси  $c$  (см. п. III, рис. 4)

$B_3B_2O_{12}$  Анизотропия теплового расширения может быть вызвана выпрямлением зигзагообразных цепей из полиэдров  $BiO_3$ ,  $BiO_4$  вдоль оси  $b$  и их одновременным сжатием с уменьшением зигзага вдоль оси  $c$  (см. п. III, рис. 8,10).

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методами рентгеноструктурного анализа при комнатной и повышенных температурах, терморентгенографии поликристаллов, термического анализа, отжига и закалки на воздухе и в вакууме исследованы структурные и фазовые преобразования и тепловое расширение водных и безводных боратов натрия, лития и висмута. Следующие результаты работы обосновывают защищаемые положения.

### 1. Фазовые превращения в процессе дегидратации минералов ряда буратинкалконит-кернит $Na_2B_4O_7 \cdot nH_2O$ ( $n=10,8,4$ )

1.1. Для буры  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$  обратимый переход в сходный по строению тинкалконит  $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$  в атмосферных условиях оказался более низкотемпературным (30 °C вместо 80-130 °C по литературным данным), отвечающим минералогии суточных колебаний температуры в летнее время года. \_

1.2. Превращение буры в кернит, упомянутое в литературе, не было подтверждено. Отсутствие такого низкотемпературного превращения можно объяснить существенным различием кристаллического строения островных В-0 комплексов буры и цепочечных - кернита.

1.3. В процессе дегидратации каждого из трех исследованных минералов образуется безводная рентгеноаморфная фаза, из которой при нагревании выше 500 °C кристаллизуется соединение  $Na_2B_4O_7$ . В комнатных условиях из дегидратированной аморфной фазы кристаллизуется тинкалконит независимо от того, какая фаза (бура или кернит) была подвергнута дегидратации.

1 4. Кернит  $Na_2B_4O_6(OH)_4 \cdot 3H_2O$  дегидратируется в три этапа: при 80 °C, частично дегидратируясь, он обратимо переходит в новую фазу-1

( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ) (предположительно с сохранением борокислородных цепочек), которая необратимо аморфизуется при  $115+15$  °С, по-видимому, с разрывом связей В-О в цепочке. Формула новой фазы  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  определена методом термогравиметрии.

1.5. Изучение поведения кернита на воздухе при нагревании и в вакууме при комнатной температуре показало, что воздействие вакуума аналогично воздействию повышения температуры: также приводит к поэтапной потере воды, образованию новой фазы-I и аморфизации. Фаза-I может быть встречена в природе.

1.6. При изучении новой фазы-I в вакууме при понижении температуры обнаружен новый фазовый переход при  $-180$  °С. На основании обратимости процесса и сходного характера дифрактограмм мы предполагаем, что данный переход также происходит без каких-либо существенных изменений структуры.

## 2. Структурные исследования $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ при нагревании

2.1. На основании структурных данных по уточнению при повышенных температурах кристаллических структур  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$  установлена термическая стабильность треугольных  $\text{BO}_3$  и тетраэдрических  $\text{BO}_4$  единиц и борокислородных групп на примере триборатной  $\langle 2\Delta \square \rangle$ , пентаборатной  $\langle 2\Delta \square \rangle$ - $\langle 2\Delta \square \rangle$  к тетраборатной  $\langle \Delta 2 \square \rangle = \langle \Delta 2 \square \rangle$  групп, т.е. при нагревании их конфигурация и размеры сохраняются практически без изменения, тогда как резко изменяются углы между группами, за счет чего эти группы разворачиваются друг относительно друга как шарниры. Предложен механизм приспособления различных В-О каркасов к анизотропным тепловым колебаниям катионов щелочных металлов. Слабое сокращение индивидуальных длин связей В-О при нагревании объяснено тем, что тепловые колебания атомов происходят преимущественно перпендикулярно линии связи; введены соответствующие поправки.

2.2. При анализе полученных данных по изучению кристаллической структуры нелинейно-оптического трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , генерирующего вторую гармонику, выявлен очень сильный энгармонизм тепловых колебаний атомов лития («эллипсоид» тепловых колебаний лития имеет неправильную форму), тогда как ангармонические составляющие температурных факторов для атомов В и О нахо-



дятся в пределах ошибок измерения. Для тетрабората лития  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , также генерирующего вторую гармонику, хотя и слабее, чем триборат, также отмечен сильный энгармонизм колебаний атомов Li, хотя и меньший, чем в триборате. Интенсивность тепловых колебаний (тепловой фактор B) атома Li в обеих структурах резко возрастает (в 5 раз из расчета нагревания на 500 °С).

2.3. Выявлена высокая мобильность атомов лития в  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  при нагревании, являющаяся причиной резко анизотропного теплового расширения структуры. Сдвиг атома Li (0.26 Å при нагревании до 377 °С) в несколько раз превосходит обычные температурные смещения атомов: сдвиг Li ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 0.07 Å, 20-500 °С), сдвиг Na ( $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ , 0.05 и 0.12 Å, 20-500 °С).

### 3. Структура оксобората $\text{Bi}_3\text{O}(\text{B}_5\text{O}_{11})$

Структура впервые уточнена в анизотропном приближении и, учитывая существенно ковалентный характер связей Bi-O, описана в системе жестких координационных полиэдров как цепочечная. Зигзагообразные цепочки полиэдров  $\text{Bi}(1)\text{O}_3$  и  $\text{Bi}(2)\text{O}_4$  перемежаются с изолированными анионами  $(\text{B}_5\text{O}_{11})^{6-}$ , образуя слои в плоскости *ab*. Резко анизотропное тепловое расширение и две системы спайности коррелируют с этими направлениями.

### 4. Термическое расширение

Изучено 10 боратов островного, цепочечного, слоистого и каркасного строения. Большинство боратов характеризуются резкой анизотропией теплового расширения вплоть до нулевого и отрицательного расширения (6 из 10 боратов) (см. табл. 2); их среднее линейное расширение ( $17 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) минимально среди боратов щелочных металлов. Для островных и цепочечных структур преобладают сдвиговые деформации, для слоистых и каркасных - шарнирные.

### Список публикаций диссертанта по теме работы

1. Кржижановская М.Г., Сеннова Н.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Термические шжобразования минералов ряда бора-тинкалкони-кернит//Записки ВМО, 199?. N 1. С. 115-122.
2. FtlatovSK., Shepelev Yu.F., BubnovaR.S., SennovaN.A., Egoryshe\aaA.V., Kargin Yu.F. Кристаллическая структура  $\text{B}_{10}\text{Bi}_6\text{O}_{24}$  //Crystal Structure Database, 2002. №412831.

3. *Ihibnova R.S, Slipcelev Ju F. Sennova NA. Filatov S.K.* Thermal behavior of the rigid boron-ox>gen groups in the  $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_7\text{O}_{13}$  crystal structure // *Z. Kristall.* 2002. 217. P. 444-450.
4. *FilatovS, Shepelev Yu, Bubnova R.. SainovaK, Egorysheva A V., Kargin Yu F.* Synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  // *J. Solid State Chem.* 2004. 177(2). P. 515-522.
5. *Sennova N.A., Bubnova R.S. Filatov S.K, Paufler P., Meyer D C, levin A A., and Polyakova IG* Room, low and high temperature dehydration and phase transitions of kernite in vacuum and in air. *Crystal Research and Technology*, 2004. Vol. 39.
6. *Кржижановская МГ., Сеннова Н.А., Филатов С.К., Бубнова Р.С.* Термические преобразования и деформации боратов ряда бура-тинкалконит- кернит // *Минералогии, музеи. Материалы междунар. симпоз., СПб.* 23-26 июня, 1998. С. 68-69.
7. *Сеннова Н А., Бубнова Р.С, Полякова ИГ., Филатов С.К.* Термическое поведение  $\text{Na B}_3\text{O}_8$  // XIV Междунар. совещ. по рентгенографии минералов, СПб. 21 -24 июня 1999. С. 180.
8. *Бубнова Р.С, Кржижановская М. Г., Почякова И.И., Андерсон Ю.Е., Сеннова НА , Филатов С.К* Закономерности термин, превращений боратов // IX съезд Минерал. Общ. СПб, 1999. С. 276-277.
9. *Сеннова Н.А.* Термическое поведение  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  // VII Республиканская конференция студентов и аспирантов по физике конденсированных сред. Беларусь. Гродно. 1999. С. 225.
10. *Сеннова Н. А.* Термическое поведение боратов натрия // Молодежная научная конференция, ИХС РАН, СПб, 16-17 декабря 1999. С.53.
- М.Бубнова Р.С, Шепелев Ю.Ф., Филатов С.К. Сеннова Н. А.* Термическая стабильность жестких В-0 группировок в структурах боратов // XIX научные чтения им/акад. Н. В. Белова, тез. докл., Н. Новгород, 14-15 декабря 2000. С. 80-81.
12. *Сеннова Н. А.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов натрия // Молодежная научная конф. ИХС РАН, тез. докл., СПб, 5-6 декабря 2000. С. 56.
13. *Сеннова Н.А., Бубнова Р.С. Полякова ИГ., Филатов С.К.* Термические преобразования кернита//Материалы междунар. конф. «Кристаллогенезис и минералогия», СПб. 17-21 сентября 2001. С. 332-333.
14. *Bubnova R.S., Shepelev Ju.F, SennovaN.A., FilatovSK., Egorusheva A.V., Kargin Y.F.* Synthesis, crystal structure and thermal expansion of oxoborate  $\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$  // 14<sup>th</sup> Intern. Symposium on boron, borides and related compounds, SPb, Russia, June 9-14,2002. P 130.
15. *Sennova N.A., Bubnova R.S, Filatov S.K., Meyer D., Levin A A , Paufler P.* Room and low temperature dehydration and phase transitions of kernite in vacuum // Материалы междунар. конференц. «Минералогические музеи», СПб, июнь 2002. P. 271-272.

16. *Bubnova R.S., Filatov S.K., Shepelcv Yit.F., Sennova N.A. Pilneva N.A. In-Situ study of thermal expansion and decomposition of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$*  // XV Internat. Conf. on X-ray Diffraction and Crystal Chemistry of Minerals. St. Petersburg. September 15-19 2003. P. 232-233.

17. *Филатов С.К., Бубнова Р.С., Шепелев Ю.Ф., Сеннова Н. А.* Роль катионов и жестких анионных группировок в термических преобразованиях боратов // IV Нац. конф. По применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, Москва. 17-22 ноября 2003. С. 66.

Подписано в печать 15.04.04. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л 1,4. Тираж 150 экз. Заказ № 184

ЦОП типографии Издательства СПбГУ.

199061, С-Петербург, Средний пр., 41.

7357