

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Шаблинский Андрей Павлович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ
КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: ЭКСГАЛЯЦИОННЫХ АРСЕНАТОВ
(РАЙТИТ И ОЗЕРОВАИТ), СУЛЬФАТА (ИВСИТ) И СИНТЕТИЧЕСКИХ
БОРАТОВ Sr И Bi**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат

Диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолога – минералогических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский-государственный университет»

Научный руководитель: **Филатов Станислав Константинович**,
доктор геолого-минералогических наук,
СПбГУ, г. Санкт-Петербург

Научный консультант: **Бубнова Римма Сергеевна**
доктор химических наук,
ИХС РАН, СПбГУ, г. Санкт-Петербург

Официальные оппоненты: **Якубович Ольга Всеволодовна**
доктор геолого-минералогических наук,
МГУ, г. Москва

Беккер Татьяна Борисовна
доктор геолого-минералогических наук,
ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: Институт геологии рудных месторождений,
Петрографии, минералогии и геохимии РАН

Защита состоится 22 июня 2017 года в 17 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199178, Санкт-Петербург, 10 линия В.О., д. 33-35, Институт наук о Земле, ауд. 74.

e-mail: e.badanina@spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета, (Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9. Автореферат и диссертация размещены на сайте <https://dissers.spbu.ru>).

Автореферат разослан « » _____ 2017 года.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,

кандидат геол.-мин. наук



Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Работа направлена на изучение термического структурного поведения представительной по разнообразию группы природных и синтетических кислородных соединений в функции от температуры: анализируются кристаллохимические явления изоморфизма, полиморфизма, термических и композиционных деформаций. Особое внимание уделяется менее изученному явлению упорядочения твердых растворов в форме расщепления позиций атомов.

Центральной проблемой в учении об изоморфизме является вопрос о факторах, способствующих взаимному замещению структурных единиц (атомов, ионов, их групп и т. п.; далее – атомов). Недавно, в обзоре (Филатов, Шаблинский и др., 2016), мы поставили противоположный вопрос – как твердые растворы могут упорядочиться при охлаждении, т. е. прекратить свое существование? В качестве ответа были перечислены хорошо известные способы упорядочения, это, прежде всего, упорядочение атомов по разным позициям исходной структуры. Но такая возможность ограничивается количеством различных позиций; значительным препятствием оказывается также необходимость преодоления энергетического барьера при перераспределении атомов по позициям. Возможны также и другие пути упорядочения атомов, а именно образование сверхструктур; переход от колебательных форм теплового движения атомов и молекул к вращательным; распад гомогенного твердого раствора на гетерогенную смесь фаз.

Назывался в обзоре и менее радикальный путь упорядочения атомов – *расщепление атомных позиций*. И хотя феномен расщепления проявляется при расшифровке кристаллических структур уже более полувека, однако точность стандартного рентгеноструктурного анализа, необходимая для достоверного установления расщеплений, была достигнута лишь в последние десятилетия.

В настоящей работе анализируется расщепление атомных позиций как путь перераспределения разных атомов по различным подпозициям высокотемпературного твердого раствора при его охлаждении. При этом упорядочение атомов осуществляется простейшим образом, локально, в пределах одной исходной позиции. Достигается это путем разного смещения атомов различных типов из центра позиции. Такая перестройка не сопряжена в подавляющем большинстве случаев с преодолением энергетического барьера. И потому остывание высокотемпературных твердых растворов часто завершается расщеплением атомных позиций.

Существенная часть диссертационной работы посвящена теме термических деформаций. Известно, что анизотропия таких деформаций

определяется формой радикала. Неисчерпаемым источников соединений как с треугольными TO_3 , так и с тетраэдрическими TO_4 радикалами являются бораты. Автором данной работы осуществлен синтез и исследование многих фаз этого класса химических соединений.

Цель работы. Целью данной работы является изучение термических деформаций и превращений высокотемпературных твердых растворов в широком интервале температур, выявление форм их упорядочения при охлаждении, прежде всего – анализ природы и причин образования расщепленных атомных позиций на примере ряда природных и синтетических кислородных соединений: боратов (центральный атом $T = B^{3+}$ треугольных TO_3 и тетраэдрических TO_4 полиэдров), арсенатов (центральный атом тетраэдров As^{5+}) и сульфатов (центральный атом тетраэдров S^{6+}).

Основные задачи работы. 1. Наблюдение процессов эксгальационного минералообразования, взятие проб продуктов вулканических эксгальаций на действующем вулкане Толбачик (п-ов Камчатка, Большое трещинное Толбачинское извержение 1975-1976 гг., БТТИ; Трещинное Толбачинское извержение 2012-2013 гг., ТТИ), выявление новых минералов, образовавшихся при высоких температурах. 2. Получение кристаллических и стеклокерамических образцов методами кристаллизации из стекла и расплава, а также твердофазным синтезом в рядах $SrBi_2O(BO_3)_2$ – $BaBi_2O(BO_3)_2$ и $Sr_3Bi_2(BO_3)_4$ – $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$. 3. Определение и анализ кристаллических структур новых минералов, перечисленных в п. 1, и новых химических соединений и твердых растворов из п. 2. 4. Изучение термического поведения твердых растворов из п. 2 и боратов стронция $Sr_3(BO_3)_2$, SrB_2O_4 , SrB_4O_7 , $Sr_2B_{16}O_{26}$: определение коэффициентов термического расширения, характеристика анизотропии расширения; в твердых растворах также – определение температур стеклования, кристаллизации и плавления. 5. Разработка методики допирования и осуществление синтеза допированных образцов $Sr_3Bi_2(BO_3)_4 \cdot Eu^{3+}$, выявление оптимального содержания Eu по результатам испытания образцов на люминесцентные свойства. 6. Выявление факторов, влияющих на расщепление позиций в кристаллических структурах (на примере боратов, арсенатов, сульфатов).

Объекты исследования. В качестве объектов исследования использовалась представительная по разнообразию выборка кислородных соединений высокотемпературного генезиса, в основе которых лежат треугольники TO_3 и тетраэдры TO_4 с центральными атомами T валентности от 3 до 6: 1. Образцы продуктов эксгальационной деятельности извержений вулкана Толбачик 1975-1976 и 2012-2013 годов: новые минералы ивсит $Na_3H(SO_4)_2$, райтит $K_2Al_2O(SO_4)_2$ и озероваит $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$. 2. Синтетические соединения и твердые растворы новых рядов $SrBi_2O(BO_3)_2$ – $BaBi_2O(BO_3)_2$ и $Sr_3Bi_2(BO_3)_4$ – $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ и системы SrO – B_2O_3 .

Методы исследования. 1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов (дифрактометры Bruker Smart Apex и Каппа Apex DUO, программные комплексы SHELX и Jana 2006). 2. Порошковая рентгенография в атмосферных условиях (дифрактометры Bruker D2 Phaser и Rigaku Miniflex II). 3. Порошковая терморентгенография выполнена на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенный высокотемпературной камерой SHT-1500, программный комплекс ThetaToTensor. 4. Электроннозондовый микроанализ проводили на электронном микроскопе TESCAN "Vega3", оснащенный энергодисперсионным спектрометром X-MAX50 (Oxford), и на сканирующем электронном микроскопе CamScan MX2500S в волново-дисперсионном режиме. 5. Оптические константы минералов определяли иммерсионным методом.

Защищаемые положения:

1. Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, райтит $\text{K}_2\text{Al}_2\text{O}(\text{AsO}_4)_2$, озероваит $\text{Na}_2\text{KAl}_3(\text{AsO}_4)_4$ представляют собой новые минеральные виды генетической группы вулканических эксгальций. Расшифровка кристаллических структур показала, что райтит и озероваит относятся к ортоарсенатам слоистого строения, слои состоят из тетраэдров AsO_4 и октаэдров AlO_6 , межслоевое пространство заполнено атомами Na и K, позиции которых расщеплены вследствие существенного различия в размерах атомов. Расщепление не происходит в ивсите, поскольку позиция Na в его структуре занята атомами одного химического элемента.

2. В исследованном новом ряду гексагональных твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ при замещении $\text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ обнаружен фазовый переход с сокращением параметра a элементарной ячейки $a_{\text{Ba}} = a_{\text{Sr}}/\sqrt{3}$. Расшифровка структур членов ряда с $x = 0.7$ и 1.0 позволила изучить распределение катионов по позициям $M1$, $M2$ и $M3$ и выявить их расщепление, вызванное присутствием неподеленной стереоактивной электронной пары у неполновалентного катиона Bi^{3+} и существенным различием в размерах катионов.

3. На основании расшифровки кристаллических структур нового соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и нового твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ выявлено, что атомы Sr и Bi статистически распределены по трем нерасщепленным позициям $M1-M3$, однако с внедрением бария в твердые растворы $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ позиции расщепляются. Расщепление атомных позиций является одной из форм упорядочения высокотемпературных твердых растворов при их охлаждении.

4. Тепловое расширение боратов $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ и SrB_2O_4 , основанных на треугольниках BO_3 , резко анизотропно вследствие предпочтительной ориентировки наиболее прочных химических связей B-O. Борат SrB_4O_7 , полианион которого представлен каркасом из тетраэдров TO_4 с равномерным распределением в пространстве связей B-O, демонстрирует близкое к изотропному расширение. Двойной взаимопроникающий каркас бората

$\text{SrB}_8\text{O}_{13}$, сложенный полиэдрами обоих типов, испытывает резко анизотропные сдвиговые деформации.

Научная новизна. На основании исследования кислородных соединений минералов вулканических эгсгалций и продуктов высокотемпературного синтеза, а также анализа литературных данных (например, в обобщающей статье (Филатов, Шаблинский и др., 2017), в которой диссертант вел раздел “расщепления”), выдвигается положение о том, что расщепление атомных позиций является одной из форм упорядочения высокотемпературных твердых растворов при их охлаждении. Получены экспериментальные подтверждения этого положения (см. защищаемые положения). Поставлен вопрос о кристаллохимическом статусе фаз расщепления, об их месте среди других химических соединений, твердых растворов, полиморфных модификаций, об их отнесении к тому или иному структурному типу (см. заключение).

В результате завершенных исследований открыты три новых минерала, одно новое химическое соединение, два новых ряда твердых растворов, в одном из которых выявлен фазовый переход при замещении Sr–Ba, расширены базы данных по кристаллическим структурам и термическому расширению кристаллических фаз, создан новый люминофор в известном классе люминофоров.

Практическая значимость. Полученные экспериментальные данные о новых минералах, неорганических соединениях и твердых растворах будут включены в базу данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) и могут быть использованы для дополнения сведений о минеральных ассоциациях и для изучения корреляций состав–структура–свойства минералов. Новые данные о термическом расширении 10 соединений и твердых растворов позволят дополнить базу данных коэффициентов термического расширения. Синтезирован новый борат $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, отнесенный к известному люминесцентному семейству $\text{A}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$, после допирования Eu^{3+} он сопоставим по люминесцентным свойствам с алюмоиттриевым гранатом, и превосходит оксид иттрия.

Достоверность результатов диссертации достигнута использованием современных экспериментальных методов исследований, выполненных на современном оборудовании; обсуждением результатов с ведущими специалистами, воспроизводимостью результатов.

Апробация работы. Результаты доложены на международных, российских и молодежных конференциях в более чем 15 устных докладах и ряде стендовых сообщений (всего 25 конференций).

Публикации. Результаты представлены в пяти статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК и тезисах 20 докладов на научных конференциях.

Работа выполнена на Кафедре кристаллографии ИНЗ СПбГУ и в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, в рамках ФЦП

«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (мероприятие 1.1, соглашение № 8366) и РФФИ (проекты №14-03-32076-мол (рук.), 12-03-31740-мол (исп.) , 13-05-0684 (исп.) и 15-03-05845 (исп.)). Рентгендифракционные эксперименты выполнены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Личный вклад автора состоит в участии в трех экспедициях на действующий вулкан Толбачик (п-ов Камчатка, 2013, 2015, 2016 гг.), наблюдении процессов минерализации и отборе продуктов вулканических эксгалаций, установлении в них нового минерала ивсита и обнаружении во взятых ранее Л.П. Вергасовой и С.К. Филатовым пробах новых минералов райтита и озераваита и их исследованиях. Диссертантом проведено большое число синтезов поликристаллических образцов, выполнен рентгенофазовый анализ всех образцов, получены массивы монокристалльных рентгендифракционных данных, расшифрованы и уточнены кристаллические структуры новых минералов, боратов и твердых растворов. Автор участвовал в постановке задач для терморентгенографических измерений, выполнил обработку и интерпретацию данных терморентгенографии, ДСК и ТГ.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы (главы 1 и 2), описания методов синтеза и исследований (глава 3), основных результатов работы (главы 4-8), выводов, списка использованной литературы (145 наименований). Общий объем составляет 146 страниц машинописного текста, содержащего 66 рисунков и 42 таблицы.

Благодарности. Выражаю глубокую благодарность за предоставление темы работы, руководство и советы своим научным руководителям проф. д.г.-м.н. С.К. Филатову и д.х.н. Р.С. Бубновой. Искренне благодарю к.г.-м.н. Л.П. Вергасову за обучение минералогии вулканических эксгалаций и член-корр. РАН, проф. д.г.-м.н. С.В. Кривовичева за консультации по вопросам рентгеноструктурного анализа. Автор признателен своим соавторам н.с., к.х.н. С.Н. Волкову и доценту к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской за многолетнее сотрудничество и консультации, также благодарю с.н.с. к.т.н. В.Л. Уголкина, с.н.с. И.А. Дроздову, доцента к.ф.-м.н. А.В. Поволоцкого, н.с. С.В. Москалеву, за проведение некоторых исследований в данной работе и консультации по разным методам исследования, инж. Л.Г. Галафутник, с.н.с. О.Л. Белоусову. Благодарю всех сотрудников Кафедры кристаллографии СПбГУ, Лаборатории СХО ИХС РАН и Ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», которые способствовали выполнению этой работы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Главы 1-2. Обзор литературы

Поскольку при выполнении данной работы были открыты новые арсенатные минеральные виды, то для определения их места среди других

арсенатов в главе 1 дан краткий обзор кристаллохимии кислородных соединений мышьяка. Также кратко описана кристаллохимия и систематика боратов, учитывая, что синтезу и исследованию боратов уделено несколько экспериментальных глав.

В связи с тем, что объектами исследования в диссертационной работе являлись фазы высокотемпературного генезиса, в основном твердые растворы – минералы вулканических эксгальций, продукты твердофазных реакций и кристаллизации из расплава, то в главе 2 представлен обзор форм упорядочения высокотемпературных твердых растворов при их охлаждении.

Глава 3. Методы синтеза и исследования

Описаны методы изучения природных проб продуктов деятельности вулканических эксгальций. Пробы, отобранные на ТТИ, и часть проб с БТТИ отобраны автором; часть проб с БТТИ отобрана ранее ведущим научным сотрудником ИВиС ДВО РАН Л.П. Вергасовой и профессором Кафедры кристаллографии СПбГУ С.К. Филатовым. Также изложены методы синтеза и исследования образцов двух рядов твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ и $(Sr_{1-x}Ba_x)_3Bi_2(BO_3)_4$, стеклокерамики и стронциевых боратов $Sr_3B_2O_6$, SrB_2O_4 , SrB_4O_7 , $Sr_2B_{16}O_{26}$, серии образцов $Sr_3Bi_2(BO_3)_4$, допированных ионами Eu^{3+} . Всего в работе получено и исследовано более 250 образцов 25 различных составов с учетом допирования.

Синтез и термообработку образцов проводили в Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН, половина образцов получена инж.-исследователем Л.Г. Галафутник, Sr-бораты – с.н.с. О.Л. Белоусовой; комплексный термический анализ и просвечивающая электронная микроскопия выполнены с.н.с. ИХС РАН В.Л. Уголковым и с.н.с. И.А. Дроздовой. Рентгендифракционные исследования проводили на приборах ресурсного центра СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования». Кристаллооптические исследования райтита и озераваита выполнены совместно со старшим преподавателем кафедры кристаллографии Е.Ю. Авдонцевой, ивсита – с проф. С.К. Филатовым. Люминесцентные свойства изучены в ресурсном центре СПбГУ «Оптические и лазерные методы исследования вещества» доцентом Института химии СПбГУ А.В. Поволоцким. Микронзондовый анализ выполнен н.с. ИВиС ДВО РАН С.В. Москалевой и н.с. ВСЕГЕИ А.В. Антоновым.

Главы 4-5. Райтит $K_2Al_2O(AsO_4)_2$, озераваит $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$, ивсит $Na_3H(SO_4)_2$, новые минеральные виды вулканических эксгальций

В работе излагаются результаты исследования трех новых минеральных видов из вулканических эксгальций БТТИ и ТТИ: райтита $K_2Al_2O(AsO_4)_2$, озераваита $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$ и ивсита $Na_3H(SO_4)_2$.

Райтит $K_2Al_2O(AsO_4)_2$ – обнаружен в фумароле на восточной стороне микрограбена Второго шлакового конуса БТТИ в 1983 г. Температура вулканических газов при отборе пробы равнялась 410–420 °С. Ромбич., $Pnma$, $a = 8.2377(3)$, $b = 5.5731(6)$, $c = 17.683(1)$ Å, $V = 811.8(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.499(1)$ г/см³. Таблитчатые кристаллы со средним размером 0.05×0.03×0.005 мм³. Агрегаты размером 0.08–0.3 мм³. Бесцветный, светло-желтый. Черта белая. Блеск стеклянный. Двуосный, “–“. $\alpha(n_p) = 1.679(2)$, $\beta(n_m) = 1.685(2)$, $\gamma(n_g)_{\text{выч.}} = 1.687^\circ$, $2V_{\text{изм.}} = 62(10)^\circ$. Эмпирическая формула по девяти атомам кислорода $(K_{1.69}Na_{0.38})_{\Sigma 2.07}(Al_{1.80}Fe_{0.24})_{\Sigma 2.04}As_{1.96}O_9$.

Кристаллическая структура райтита $K_2Al_2O(AsO_4)_2$ ($R = 0.043$, 1204 рефлекса) сходна со структурой его синтетического аналога $(NaKA)_2O(AsO_4)_2$ (Yahia et al., 2010). Она состоит из слоев $Al_2O(AsO_4)_2$ в плоскости ab с цепочками из связанных по ребрам октаэдров AlO_6 . Каждый слой состоит из двух независимых изолированных тетраэдров и двух октаэдров AlO_6 . Октаэдры связанные по ребрам, формируют зигзагообразные цепи вдоль оси b внутри слоев (рис. 1). Атомы калия координированы восемью и шестью атомами кислорода, они располагаются в межслоевом пространстве. Катион $K(1)$ окружен шестью атомами кислорода с длинами связей 2.775–3.162 Å, формирующими искаженный октаэдр. Позиция $K(2)$ расщеплена на $K(2)'$ и $Na(2)'$ подпозиции, которые имеют разную координацию. Для подпозиции $K(2)'$ это восьмивершинник с одной короткой связью 2.448 Å и семью длинными связями 2.805–2.966 Å. Дополнительный атом кислорода окружен тремя атомами алюминия с длинами связей 1.818–1.874 Å.

Озероваит $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$ – обнаружен там же, где и райтит. Ромбич., $Ctca$, $a = 10.588(14)$, $b = 20.94(2)$, $c = 6.384(8)$ Å, $V = 1415(2)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 3.439(1)$ г/см³. Таблетчатые кристаллы со средним размером 0.04×0.02×0.004 мм³. Агрегаты со средним размером 0.13 мм. Двуосный, “–“. $\alpha(n_p)_{\text{(выч.)}} = 1.645$, $\beta(n_m) = 1.667(2)$, $\gamma(n_g) = 1.674(2)$, $2V_{\text{(изм.)}} = 58(10)^\circ$. Эмпирическая формула $Na_{1.82}K_{1.08}(Al_{2.62}Fe_{0.32}Cu_{0.12}Zn_{0.02})_{3.08}(As_{3.95}P_{0.07})_{4.02}O_{16}$ определена по методу зарядов.

Кристаллическая структура озероваита $Na_2KAl_3(AsO_4)_4$ ($R = 0.031$, 1278 рефлексов) слоистая; слои состоят из тетраэдров AsO_4 и октаэдров AlO_6 , связанных по вершинам и ребрам. Октаэдры AlO_6 , связанные по вершинам, образуют гофрированные цепочки вдоль оси c . Атомы K и Na расположены в межслоевом пространстве (рис. 2). Единственная позиция щелочного металла расщеплена на три подпозиции $Na(1)'$, $K(1)'$ и $Na(2)'$. Подпозиции $Na(1)$ и $K(1)$ координированы шестью атомами кислорода и формируют искаженные октаэдры с длинами связей 2.775–3.162 и 2.388–2.634 Å. Подпозиция $Na(2)$ координирована лишь четырьмя атомами кислорода с длинами связей 2.367, 2.388, 2.439, 2.543 Å, длина следующей связи $Na-O$ составляет 3.094 Å. Такая координация является необычной для атома Na , она может быть объяснена расщеплением позиций щелочных металлов в структуре озероваита.

Ивсит $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ – обнаружен в полости фумаролы в 3 км от эруптивного центра (прорыва Набоко) ТТИ. Монокл., $P2_1/c$, $a = 8.6554$ (9), $b = 9.6524$ (11), $c = 9.1472$ (10) Å, $\beta = 108.760$ (2), $V = 723.61$ (14), $Z = 4$, $D_x = 2.406$ г/см³. Таблитчатые кристаллы уплощенные по пинакoidу $\{100\}$ и ограненные ромбическими призмами $\{120\}$ и $\{-102\}$. Прозрачный, бесцветный. Черта белая. Двуосный, β (уср.) = 1.45. Минерал неустойчив на воздухе и возможно реагирует с иммерсионными жидкостями. Эмпирическая формула по методу зарядов $(\text{Na}_{2.793}\text{Cu}_{0.056})_{2.849}\text{HS}_{2.016}\text{O}_8$.

Кристаллическая структура ($R = 0.040$, 2606 рефлексов, подобна структуре синтетического аналога). Две позиции S формируют тетраэдры $(\text{SO}_4)^{2-}$, а атомы Na координированы шестью (Na1, Na3, Na4) и семью (Na2) атомами кислорода.

Полиэдры Na соединяются друг с другом через ребра и вершины и формируют зигзагообразные цепи, в направлении $[101]$. Зигзаги цепей состоят из звеньев, образованных поочередно тремя и шестью октаэдрами (рис. 3). Цепи связаны через поделенные вершины в слои, параллельные плоскости (010) . Связываясь через тетраэдры SO_4 , слои образуют трехмерный смешанный каркас.

Атом H находится посередине между атомами кислорода O1 и O7 соседних сульфатных групп, образуя симметричную водородную связь с конфигурацией, типичной для кристаллических структур минералов. Расстояние $\text{O1} \cdots \text{O7}$ составляет примерно 2.44 Å, тогда как индивидуальные длины связей H-O равны 1.18 и 1.26 Å для O1 и O7 соответственно.

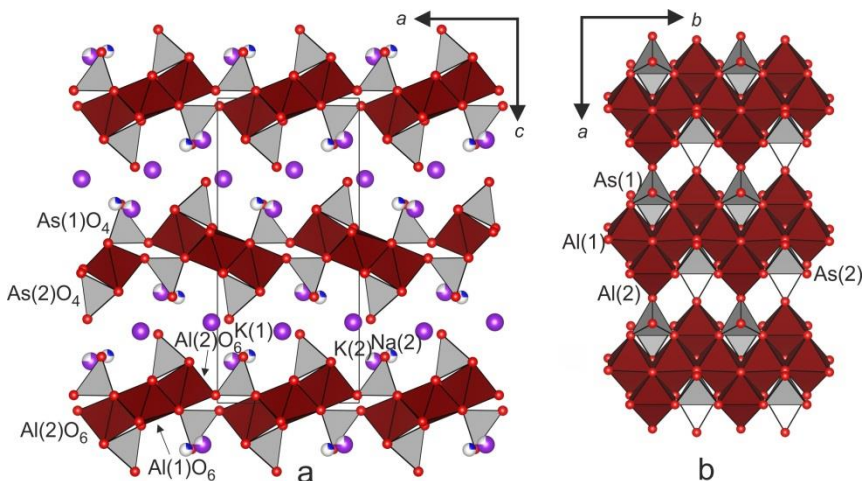


Рисунок 1. Кристаллическая структура райтита: а – кристаллическая структура, б – зигзагообразные цепи октаэдров AlO_6 .

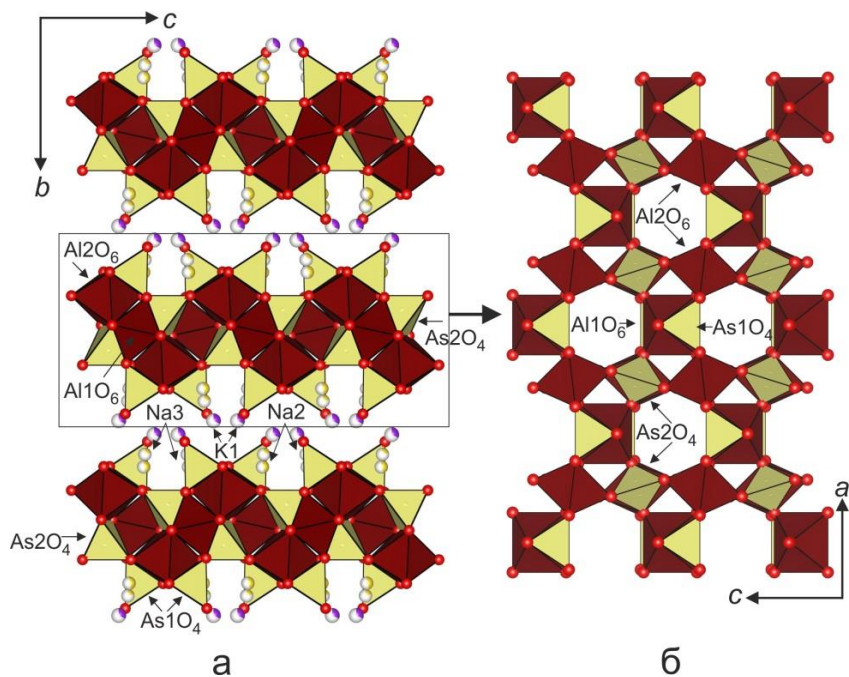


Рисунок 2. Кристаллическая структура озонита в разных проекциях

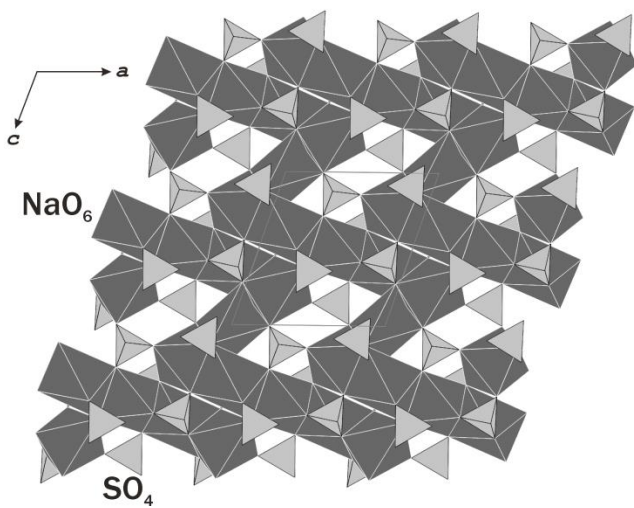


Рисунок 3. Слои из координационных многогранников Na и тетраэдров SO_4 в кристаллической структуре ивсита.

Главы 6-7. Новые твердые растворы в системе SrO–BaO–Bi₂O₃–V₂O₅

Ряд Sr_{1-x}Ba_xBi₂O(VO₃)₂

В ряду твердых растворов Sr_{1-x}Ba_xBi₂O(VO₃)₂ расшифрованы 2 кристаллические структуры, и изучено термическое поведение 6 твердых растворов. С изменением состава обнаружен фазовый переход с сокращением элементарной ячейки. Уточнение структур с $x = 0.70$ и $x = 1$ выполнено в сокращенной, относительно SrBi₂O(VO₃)₂, ячейке $a_{Ba} = a_{Sr}/\sqrt{3}$.

Соединение BaBi₂O(VO₃)₂. Гексагон., $P6_3$, $a = 5.3378(8)$, $c = 13.583(2)$ Å, $V = 335.15(9)$ Å³, $Z = 2$, $D_x = 6.825(1)$. Кристаллическая структура ($R = 0.03$, 398 рефлексов) образована изолированными VO₃ треугольниками, между которыми расположены три катионные позиции M1, M2 и M3 (рис. 4). В отличие от SrBi₂O(VO₃)₂, где катионы упорядочены, в твердых растворах с $x \geq 0.70$, катионы разупорядочиваются по позициям и позиции расщепляются. При $x = 1$ атомы Bi и Ba практически статистически распределены по трем позициям – заселенность в каждой приблизительно 2/3 Bi³⁺ and 1/3 Ba²⁺.

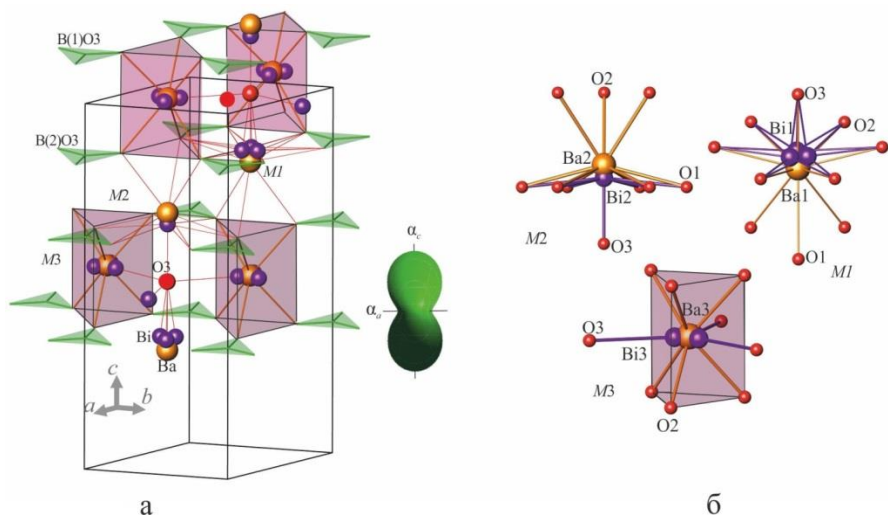


Рисунок 4. Сопоставление кристаллической структуры с фигурой тензора термического расширения BaBi₂O(VO₃)₂ (а). Координационные полиэдры трех расщепленных позиций (б).

В оксоцентрированном полиэдре OM₅ представлены все три типа расщепления (рис. 5 а). В каждом случае атомы Bi³⁺ оказываются ближе к центральному атому O3, чем атомы Ba²⁺. Это представляется естественным исходя из соотношения средних длин связей (Bi³⁺–O) = 2.290 Å < (Ba²⁺–O) = 2.738 Å (Intern. Tables, 2006). Расщепление позиций происходит вследствие

возникающей при охлаждении необходимости сузить пределы смесимости различных по размеру и электронному строению атомов Bi^{3+} и Ba^{2+} .

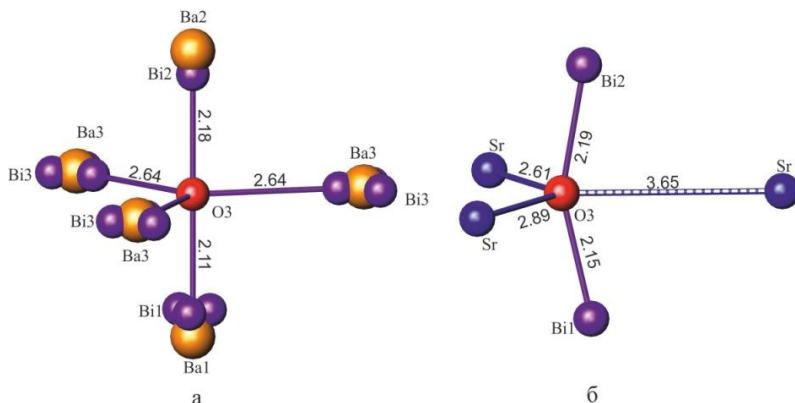


Рисунок 5. Сходство оксоцентрированных полиэдров в структурах $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ (а) и $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ (б).

Твердые растворы $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ проявляют резко анизотропное термическое расширение. Для $x = 1$ $\alpha_a = 6$, $\alpha_c = 20$. В плоскости треугольников (ab) термическое расширение минимально, а по нормали к ней (в плоскости ac) максимально, что совпадает с принципами высокотемпературной кристаллохимии боратов (*Bubnova, Filatov, 2013*). С температурой параметр a меняется одинаково для всех составов этого ряда, за исключением твердого раствора с $x = 0.65$ (рис. 6). Его изменение резче, чем у остальных составов. Можно предположить, что в этом образце при температурах, близких к комнатной, существуют два твердых раствора, различить их практически невозможно – преобладает Ва-обедненная фаза, т. к. параметр a близок к значению этого параметра при $x = 0.5$. С повышением температуры параметр a возрастает резче остальных, и его значение приближается к составу с $x = 0.7$. Это свидетельствует о гомогенизации двух твердых растворов состава $x = 0.65$.

Существование области несмесимости может иметь структурные причины. Действительно, в $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ атомы Sr и Ba упорядочены по трем позициям $M1$, $M2$ и $M3$, в то время как в структуре $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ они практически полностью разупорядочены. В твердом растворе $x = 0.70$ в наименьшую позицию $M3$ входят только атомы Sr, в то время как в $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ в эту же позицию уже входят только атомы Ba. В структуре $\text{BaBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ имеются те же три позиции, а атомы Ba и Bi, распределены по ним статистически, в соответствии с химическим составом соединения 1:2. Заселение наименьшей позиции стронцием на 1/3 и образование области

несмесимости при таком же количестве Sr не случайно. По-видимому, при увеличении содержания Sr, который входит в эту позицию как в наименьшую, происходит структурный переход, вызванный нарушением статистического распределения катионов по позициям.

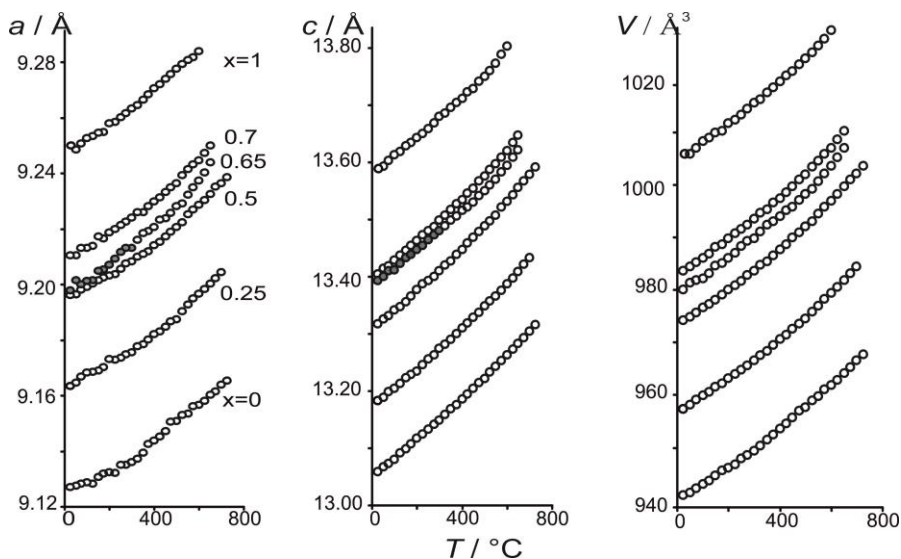


Рисунок 6. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$.

Твердые растворы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$

В системе $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ недавно было обнаружено новое соединение $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ (Volkov *et al.*, 2013). Поэтому в задачи данной работы входил поиск в системе $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$, нового соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, синтез твердых растворов $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, определение кристаллических структур, исследование изоморфных замещений. Твердые растворы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ ($x = 0, 0.5, 1$), были получены методом кристаллизации из расплава при температурах 800–1200 °C / 5–30 мин. При тех же условиях было синтезирована серия допированных Eu^{3+} образцов $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4: y\text{Eu}^{3+}$ ($y = 0.001; 0.005, 0.01, 0.03, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12$); отработана методика получения образцов. Решена и уточнена кристаллическая структура нового химического соединения $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$, твердого раствора $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$.

$\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Ромбич., $Pnma$, $a = 7.5107(5)$, $b = 16.2737(11)$, $c = 8.8163(5)$ Å, $V = 1077.59(12)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.646(1)$ г/см³. Кристаллическая структура ($R = 0.051$, 1006 рефлексов). Треугольники VO_3 расположены преимущественно в плоскости cb и окружены катионными позициями $M1$, $M2$ и $M3$, заселенными Sr и Bi (рис. 7).

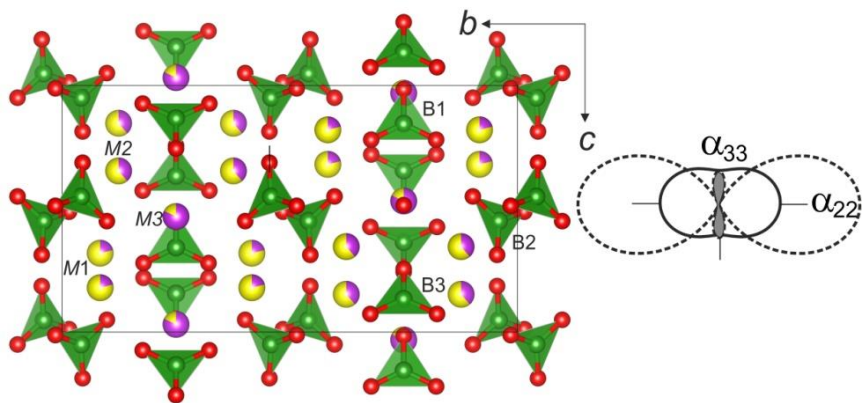


Рисунок 7. Кристаллическая структура $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ в сопоставлении с фигурами тензоров термического расширения: сплошной линией показана фигура при температуре 25 °С, а штриховой при 700 °С.

Каждая из позиций $M1$, $M2$ и $M3$ заселена атомами Sr и Bi. Позиция $M1$ координирована восемью атомами кислорода с длинами связей 2.47–3.02 Å; позиция $M1$ заселена ~ 80 Sr и 20 % Bi. Позиция $M2$, заселенная ~ 60 Sr и 40 % Bi окружена также восемью атомами кислорода с длинами связей 2.42–2.94 Å. Координация $M3$ – восьмивершинник с длинами связей 2.41–2.56 Å. Эта позиция заселена на ~ 80 Bi и 20 % Sr. Связанные через вершины и ребра полиэдры позиций $M1$, $M2$ и $M3$ формируют цепочки (колонны) вдоль оси b .

Твердые растворы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$. Термическое поведение твердых растворов ($x = 0, 0.5$) изучали порошковой терморентгенографией в интервале 25–800 °С, шаг 25 °С. Образец изначально содержит фазу $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и аморфную фазу, например рис. 8, $x = 0$. Выше 500 °С из аморфной фазы кристаллизуется $\text{SrBi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$, а $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ исчезает с повышением температуры.

Зависимость параметров решетки от температуры (рис. 9) имеет изгиб для параметров при температуре ~500 °С, поэтому их независимо аппроксимировали в интервалах 25–500 и 500–725 °С. В интервале 25–500 °С анизотропия термического расширения определяется преимущественной ориентировкой треугольников VO_3 в плоскости cb соответственно в этой плоскости термическое расширение минимально и максимально вдоль b : $\alpha_a = 14(1)$, $\alpha_b = 12(1)$, $\alpha_c = 7(1)$. Выше на характер термического расширения могут влиять следующие факторы – перераспределение катионов, термическое разложение исходной фазы $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_3\text{Bi}_2(\text{VO}_3)_4$ и кристаллизация $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ из аморфной фазы.

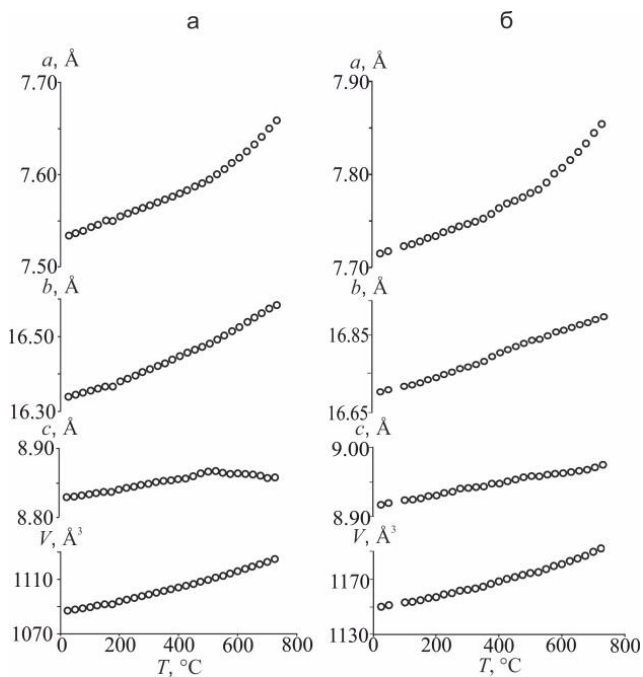
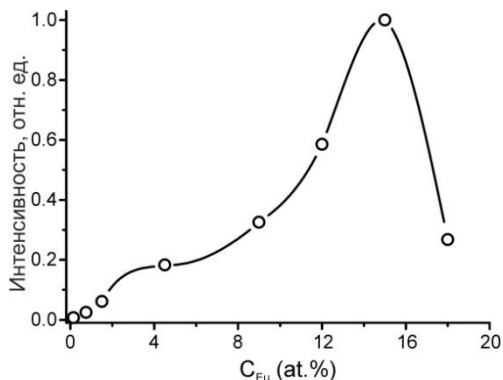


Рисунок 9. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры: а – $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, б – $(\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$

Катионы разупорядочены по трем позициям $M1$, $M2$ и $M3$. Их распределение по позициям связано в основном с размерным фактором, т.е. меньшие катионы входят в меньшую позицию, а большие – в большую позицию. С повышением температуры, за счет увеличения параметров атомного смещения, стираются различия между катионами, а размер позиций в структуре наоборот возрастает, что, как правило, приводит к перераспределению катионов по позициям. На зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 9), при ~ 500 °C видны перегибы или особые точки. Таким образом, при ~ 500 °C предположительно происходит перераспределение катионов по позициям в твердых растворах $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4\text{-Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$.

Для восьми образцов $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$, допированных атомами Eu^{3+} $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4: \text{yEu}^{3+}$ были измерены спектры люминесценции при накачке в полосу поглощения Eu^{3+} . Оптимальная концентрация европия по замещению Bi^{3+} находится в области 12–15 в ат.% (рис. 10). Этот результат соизмерим по оптимальной концентрации Eu^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (16%) и выше, чем в Y_2O_3 (12%).

Рисунок 10. Зависимость интегральной интенсивности люминесценции от концентрации Eu^{3+} по замещению Bi для $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$.



Глава 8. Термическое поведение боратов стронция

Термическое расширение четырех боратов стронция $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$, SrB_2O_4 , SrB_4O_7 , $\text{SrB}_8\text{O}_{13}$ было изучено методом порошковой терморентгенографии (рис. 11).

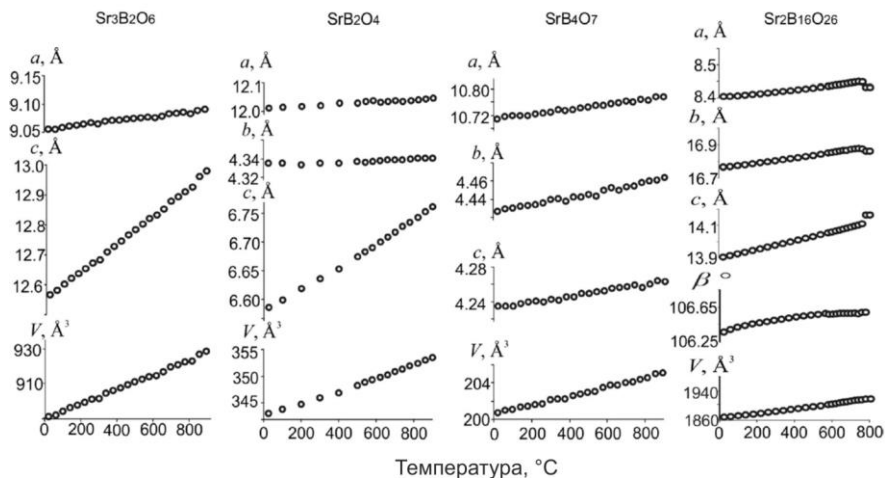


Рисунок 11. Температурная зависимость параметров решетки для стронциевых боратов: $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ (0D), SrB_2O_4 (2D), SrB_4O_7 (3D), $\text{SrB}_8\text{O}_{13}$ (3D).

$\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ (0D). Тригон., $R\text{-}3c$. Кристаллическая структура состоит из изолированных треугольников BO_3 , плоскости которых перпендикулярны

оси c (рис. 12). Поэтому максимальное термическое расширение происходит вдоль этой оси $\alpha_c = 37 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, а минимальное – в перпендикулярной плоскости $\alpha_a = \alpha_b = 5.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

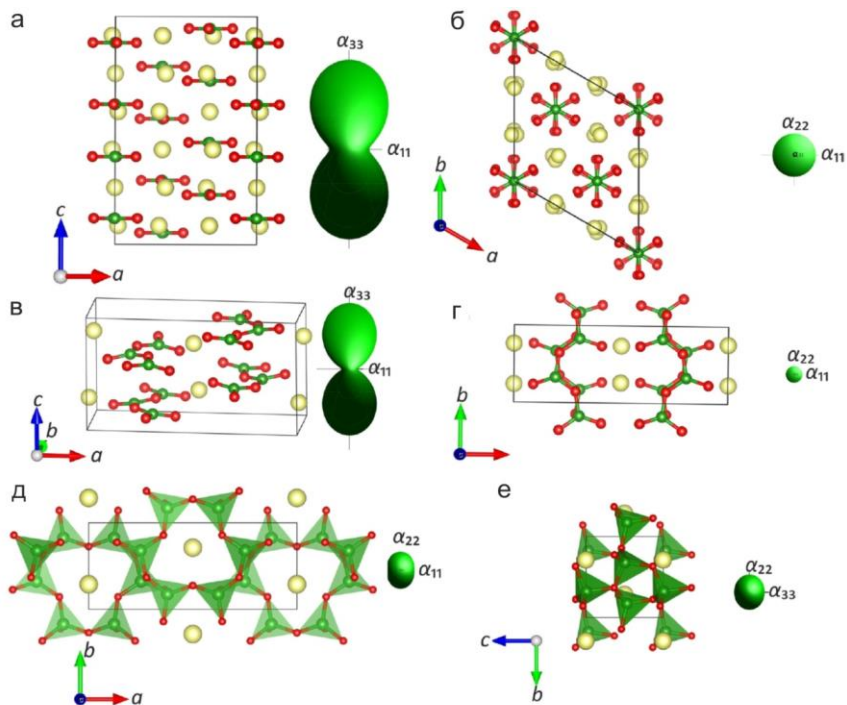


Рисунок 12. Кристаллические структуры стронциевых боратов $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (а, б), SrB_2O_4 (в, г), SrB_4O_7 (д, е) в сопоставлении с фигурами тензора термического расширения.

SrB_2O_4 (1D). Кристаллическая структура содержит цепочки из связанных по вершинам треугольников BO_3 . Плоскости треугольников приблизительно параллельны плоскости (001) (рис. 12). Коэффициенты термического расширения: $\alpha_a = 4.0$, $\alpha_b = 3.9$, $\alpha_c = 33 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. При сопоставлении термического расширения $\text{Sr}_3(\text{BO}_3)_2$ и SrB_2O_4 , размерность боратного полианиона не сказывается на анизотропии термического расширения. Хотя вдоль направления цепочек (010), состоящих из связанных по вершинам BO_3 треугольников, ожидалось меньшее термическое расширение, чем по направлению (100).

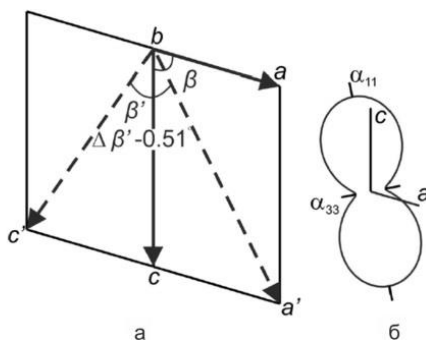
SrB_4O_7 (3D). SrB_4O_7 проявляет близкое к изотропному термическое расширение ($\alpha_{11} = 7.0(2)$, $\alpha_{22} = 9.3(3)$, $\alpha_{33} = 8.1(2) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), что обусловлено

его строением. Полианион соединения состоит только из тетраэдров VO_4 (рис. 12). Фундаментальный строительный блок (ФВБ) образован тремя тетраэдрами, соединенными через общий атом кислорода. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 7.0(2)$, $\alpha_{22} = 9.3(3)$, $\alpha_{33} = 8.1(2) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

$\text{SrB}_8\text{O}_{13}$ (3D). Монокл., $P2_1/c$. Атомы Sr занимают две позиции, В – 16 позиций, О – 26 позиций. Структура состоит из двух взаимопроникающих каркасов, каждый из которых слагают две независимые триборатные группы $[\text{B}_3\text{O}_5]^{5-}$ и две пентаборатные группы $[\text{B}_5\text{O}_8]^{5-}$ в независимой части. Коэффициенты термического расширения: $\alpha_{11} = 21(1)$, $\alpha_{22} = 9.6(1)$, $\alpha_{33} = 3.9$. Максимальное термическое расширение вдоль оси c описано с помощью иного выбора угла моноклинности в соответствии с теорией сдвиговых деформаций предложенной в (Филатов, 1990): β' – угол между диагоналями параллелограмма ac (рис. 13). При комнатной температуре ($25 \text{ } ^\circ\text{C}$) угол между новыми осями c' и a' составляет 61.35° , а при $740 \text{ } ^\circ\text{C}$ – 60.84° , т.е. $\Delta\beta' = -0.51^\circ$ в температурном диапазоне порядка $700 \text{ } ^\circ\text{C}$. Соответственно с увеличением этого угла, параметр c возрастает.

Рисунок 13. К интерпретации термического расширения $\text{SrB}_8\text{O}_{13}$ в плоскости моноклинности:

a – выбор угла моноклинности,
 b – сечение фигуры тензора термического расширения.



Результаты и заключение

1. Установлены три новых минеральных вида, представленных двумя арсенатами (райтит и озераваит) и одним сульфатом (ивсит). Все три минеральных вида утверждены Комиссией по новым минералам, названиям и классификации минералов Международной минералогической ассоциации. Определен химический состав, расшифрованы или уточнены на природных объектах их кристаллические структуры, измерены показатели преломления.

2. Впервые получены гексагональные твердые растворы ряда $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Vi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$, где $x = 0, 0.25, 0.50, 0.60, 0.65, 0.70, 0.75, 0.85, 1.0$, гомогенные в широком интервале составов. В области $x = 0.65 \div 0.70$ наблюдается фазовый переход с сокращением элементарной ячейки. Определены кристаллические структуры $\text{BaVi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Sr}_{0.30}\text{Ba}_{0.70}\text{Vi}_2\text{O}(\text{VO}_3)_2$ в сокращенной относительно

$\text{SrBi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ ячейке с расщеплением позиций. Все три позиции катионов расщеплены, в каждой позиции расщепление проявляется своеобразно. Для образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2\text{O}(\text{BO}_3)_2$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.65, 0.7, 1.0$) выявлена резкая анизотропия термического расширения. Расположение треугольников BO_3 в плоскости ab в структуре обуславливает анизотропию термического расширения.

3. Методами кристаллизации из расплава получено новое химическое соединение $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и новые твердые растворы $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ – $\text{Ba}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ ($x_{\text{Ba}} = 0.0, 0.5, 1.0$). Расшифрованы кристаллические структуры $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ и $\text{Sr}_{1.35}\text{Ba}_{1.65}\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$. Исследовано термическое поведение твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$; анизотропия зависит от преимущественной ориентировки треугольников BO_3 . Соединение $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ при оптимальной концентрации допирования Eu^{3+} , по замещению Bi , сопоставимо по люминесцентным свойствам с $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и превосходит Y_2O_3 .

4. С целью более полного понимания природы расщепления атомных позиций, дан анализ структур новых минералов и твердых растворов с расщепленными позициями. В ивсите позиция, заселенная одним типом атомов (Na), не расщепилась. Однако добавление к натрию калия в райтите и озераваите приводит к расщеплению вследствие существенного различия катионов Na^+ и K^+ в размерах. Стимулом к расщеплению является также наличие в электронной конфигурации одного из атомов неподеленной стереоактивной электронной пары, как в неполновалентном катионе Bi^{3+} боратных твердых растворов в сочетании с крупным ионом Ba^{2+} сферической конфигурации инертного газа. При близости размеров катионов Bi^{3+} и Sr^{2+} в борате $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ расщепление не наблюдается, с внедрением в твердые растворы $\text{Sr}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$ бария позиции расщепляются.

То есть, во всех изученных в данной работе случаях расщепляются позиции, заселенные атомами, которые значительно различаются по размеру или по форме, причем размерный фактор, видимо, преобладает.

Рассмотрен вопрос, считаются ли кристаллические вещества – минералы и синтетические твердые растворы, существующие до расщепления позиций некоторых атомов и после расщепления, различными фазами: твердыми растворами, химическими соединениями, полиморфными модификациями. Важно также, принадлежат ли они одному или разным структурным типам. Первым условием отнесения вещества к данному структурному типу является одинаковая симметрия (пространственная группа), которая в общем случае может изменяться в результате расщепления. Второе условие – заполнение атомами одних и тех же правильных систем точек (одинаковая кристаллохимическая формула) – нарушается, поскольку вместо каждой позиции металла образуется «гроздь» подпозиций. И, наконец, третье условие – сходный мотив структуры – также, видимо, нарушается, хотя ответ на этот субъективный вопрос можно оставить на усмотрение исследователя.

На основании определения кристаллических структур в работе с привлечением литературных данных делается вывод, что, поскольку исходная фаза и фаза после расщепления характеризуются индивидуальными свойствами – симметрией, перечнем заполненных позиций, степенью их заполнения, параметрами смещения, длинами и углами химических связей и т. п., то эти твердые растворы могут, в принципе, рассматриваться как самостоятельные полиморфные модификации. И чем больше структур с расщеплением может быть выведено из исходной структуры твердого раствора, тем большим окажется разнообразие полиморфных модификаций с расщеплением. Но такой подход является, скорее, взглядом в будущее.

В любом случае, распределение разных атомов по различным подпозициям кристаллической структуры высокотемпературного твердого раствора при его охлаждении, является одной из форм упорядочения твердых растворов. Более детальный анализ природы и причин расщеплений позволяет повышать вероятность их предсказания и обнаружения.

Основные результаты изложены в следующих публикациях

Статьи в журналах из списка ВАК:

1. **Шаблинский А.П.**, Дроздова И.А., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Получение и исследование стеклокерамики в системе $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38, № 6. С. 886–889.
2. Филатов С. К., Карпов Г. А., **Шаблинский А.П.**, Кривовичев С.В., Вергасова Л. П. Антонов А. В. Ивсит – новый минерал вулканических эгсгальций // *Доклады академии наук*. 2016. Т. 468, № 6. С. 690–693.
3. Бубнова Р.С., **Шаблинский А.П.**, Волков С.Н., Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Уголков В.Л. Кристаллические структуры и термическое расширение твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42, № 4. С. 469–482.
4. Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., **Shablinskii A.P.**, Belousova O.L., Firsova V.A. Thermal expansion and structural complexity of strontium borates // *Structural chemistry*. 2016. Vol. 26. P. 1663–1671.
5. Филатов С.К., **Шаблинский А.П.**, Волков С.Н., Бубнов Р.С. Формы упорядочения твердых растворов при понижении температуры // *Журнал структурной химии*. 2017. Т. 58, № 1. С. 142–165.

Тезисы конференций:

1. Волков С.Н., Бубнова Р.С., **Шаблинский А.П.**, Кржижановская М.Г., Уголков В.Л., Филатов С.К. // Novel borate $BaBi_2B_2O_7$ and $(Sr,Ba)Bi_2B_2O_7$ solid solutions. Тез. докл. XVII Межд. конф. по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, СПб, СПбГУ, 20–24 июня 2011. С. 215–216.
2. **Шаблинский А.П.**, Бубнова Р.С., Филатов С.К., Волков С.Н., Уголков В.Л., Кржижановская М.Г., Дроздова И.А. Синтез и изучение стеклокерамики и твердых растворов в системе $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // *Международная научная*

конференция //«Наноструктурные материалы – 2012: Россия – Украина – Беларусь».

3. **Шаблинский А.П.**, Бубнова Р.С., Волков С.Н., Кржижановская М.Г., Филатов С.К., Уголков В.Л. Терморентгенографическое исследование ряда $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // Школа-семинар для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-2)». Екатеринбург, 9–12 октября 2012. С. 41–43 (*устный доклад*).

4. **Шаблинский А.П.**, Волков С.Н., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Уголков В.Л., Кржижановской М.Г., Дроздовой И.А. Изучение кристаллов и стекол новых твердых растворов в ряду $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // XIII Всероссийская молодежная научная конференция ИХС РАН.

5. **Шаблинский А.П.**, Волков С. Н., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Уголков В.Л., Кржижановская М.Г., Дроздова И.А. Изоморфизм и термическое расширение новых кристаллов и стеклокерамики в системе $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // Годичное собрание РМО и Федоровская сессия 2012, 9–11 октября 2012. Санкт-Петербург. С. 494–495.

6. **Шаблинский А.П.**, Волков С.Н., Дроздова И.А., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. Твердые растворы и стеклокерамика ряда $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // IV Всероссийская молодежная научная конференция //«Минералы: строение, свойства, методы исследования» Екатеринбург, 15–18 октября 2012. С. 263 (*устный доклад*).

7. **Шаблинский А. П.**, Бубнова Р.С., Волков С. Н., Кржижановская М. Г., Филатов С.К. Кристаллическая структура $BaVi_2B_2O_7$ и термическое расширение ряда твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, 17–21 июня 2013. С. 169.

8. Филатов С. К., Волков С.Н., Бубнова Р. С., **Шаблинский А. П.** Наследование структурных особенностей кристаллических фаз от высоких температур // VII Национальная кристаллохимическая конференция, Суздаль, Там же. С. 54.

9. **Шаблинский А.П.**, Дроздова И.А., Бубнова Р.С. Стеклокерамика на основе твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xVi_2B_2O_7$ // Российская конференция с международным участием: Стекло: наука и практика. Санкт-Петербург 6–8 ноября 2013. С. 189.

10. **Шаблинский А.П.** Новые твердые растворы $Sr_{3-x}Ba_xVi_2B_4O_{12}$: синтез и кристаллическая структура // Тез. докл. XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». Санкт-Петербург. 2014. С. 258–259 (*устный доклад*).

11. **Шаблинский А.П.**, Волков С.Н., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Дроздова И.А. Ряд твердых растворов $Sr_{3-x}Ba_xVi_2B_4O_{12}$ и соединение $SrBiVO_4$: синтез и кристаллическая структура // Тез. докл. Всерос. молодежн. научн. конф.

«Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, 17–19 октября 2014. С. 91 (*устный доклад*).

12. **Шаблинский А.П.**, Филатов С.К., Карпов Г.А., Вергасова Л. П., Кривовичев С.В., Антонов А. В. Ивсит – новый минерал вулканических эгсгальций (полуостров Камчатка) // Тез. докл. международного совещания: «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Екатеринбург, 13–15 октября 2014. С. 41 (*устный доклад*).

13. **Шаблинский А.П.**, Бубнова Р.С., Филатов С.К. Изосимметричный переход и термическое расширение твердых растворов $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // Материалы XIV молодежной конференции ИХС РАН. 2013. С. 68 (*устный доклад*).

14. **Shablinskii A.P.**, Bubnova R.S., Volkov S.N., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Drozdova I.A. $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ solid solutions (crystal and glass-ceramics) // Abstr. Borate Phosphate 2014. Pardubize, Czech Republic. 30 June–4 July 2014.

15. **Shablinskii A.P.**, Bubnova R.S., Volkov S.N., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Drozdova I.A. Crystal structures and glass-ceramics of solid solutions $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // Abstr. International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-18). Saint Petersburg, Russia. 9–13 June 2014. P. 265.

16. **Shablinskii A.P.**, Bubnova R.S., Volkov S.N., Ugolkov V.L., Drozdova I.A., Krzhizhanovskaya M.G. Novel solid solutions and glass-ceramics in the system of $Sr_{1-x}Ba_xBi_2B_2O_7$ // Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. (EMC2012). Frankfurt (Main), Germany. 2–6 September 2012. Vol. 1, EMC2012–601, 2012. P. 601.

Список цитированной литературы

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. – Ленинград: Недра, 1990.

Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature borate crystal chemistry // Z. Kristallogr. – 2013. – Vol. 228. – P. 395–428.

Volkov S.N., Bubnova R.S., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Synthesis, crystal structure and thermal expansion of a novel borate, $Ba_3Bi_2(BO_3)_4$ // Z. Kristallogr. – 2013. – Vol. 228. – P. 436–443.

Yania H. B., Nilges T., Rodewald U. C., Pottgen R. New arsenates (V) $NaKAl_2O[AsO_4]_2$ and $Na_2KAl_3[AsO_4]_4$ // Mat. Res. Bull. – 2010. – Vol. 45. – P. 2017–2023.