

БАТИСИТ ИЗ МАССИВА ИНАГЛИ, АЛДАН, РОССИЯ:  
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Габдрахманова Ф.А. (st014832@student.spbu.ru), Золотарёв А.А. мл.,  
Житова Е.С., Кржижановская М.Г., Золотарёв А.А.

Санкт-Петербургское отделение. Санкт-Петербургский государственный университет

BATISITE FROM INAGLI MASSIF, ALDAN, RUSSIA: CRYSTAL  
STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOUR

Gabdrakhmanova F.A., Zolotarev A.A. jr., Zhitova E.S., Krzhizhanovskaya  
M.G., Zolotarev A.A.

Saint-Petersburg branch. Saint-Petersburg State University

Батисит  $\text{Na}_2\text{BaTi}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}$  (Кравченко, Власова, 1959) является цепочечным титаносиликатом бария и натрия, который структурно и химически связан с щербаковитом  $\text{K}_2\text{NaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}(\text{OH})$  (Еськова, Казакова, 1954; Uvarova et al., 2003; Кривовичев и др., 2004) и нунканбахитом  $\text{KNaBaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$  (Uvarova, et al., 2010). Синтетические аналоги минералов группы щербаковита (батисита) вызывают повышенное внимание со стороны исследователей благодаря проявлению ими нелинейно-оптических свойств (Bloembergen, Pershan, 1962; Williams 1984, Gopalakrishnan et al., 1999; Lunkenheimer et al., 2014).

Выделяют две разновидности батисита: centrosymmetric (разупорядоченную), описываемую в рамках пространственной группы *Imma*, и non-centrosymmetric (упорядоченную), описываемую в рамках группы *Ima2*, что связано с различной укладкой цепочек  $\text{MO}_6$  в структуре: наличием или отсутствием полярности цепочек  $\text{MO}_6$  (Кривовичев и др., 2004).

Кристаллическая структура батисита из массива Инагли (Алдан, Россия) была уточнена нами до  $R_1=0.032$  в centrosymmetric пространственной группе *Imma*, параметры элементарной ячейки  $a = 8.0921(5)$ ,  $b = 10.4751(7)$ ,  $c = 13.9054(9)$  Å,  $V = 1178.70(13)$  Å<sup>3</sup>. Основываясь на данных уточнения кристаллической структуры и данных химического состава, а также учитывая суммы валентных связей в структуре и данные ИК-спектроскопии, была рассчитана следующая кристаллохимическая формула батисита:



Основу структуры батисита (Никитин, Белов, 1962) составляют два типа цепочек, вытянутых вдоль оси *a* и образующих трехмерный каркас. Кремнекислородные цепочки, имеют периодичность 4. Октаэдры  $\text{MO}_6$  образуют второй тип цепочек, где позицию *M* доминантно занимает Ti. При этом надо отметить, что позиция *M* расщеплена так же, как и одна из позиций кислорода (вне зависимости от используемой модели уточнения – в пр. гр.

*Imta* или пр. гр. *Ima2*). В каркасе присутствуют пустоты, в которых располагаются катионы Na, Ba и K.

Высокотемпературные исследования образцов батисита показали устойчивость минерала примерно до температуры 950 °С. В интервале температур 25-950 °С минерал испытывает анизотропное расширение с максимальным увеличением вдоль  $MO_6$  цепочек (коэффициенты теплового расширения вдоль главных кристаллографических осей:  $\alpha_a = 13,1 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = 8,5 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = 9,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для диапазона температур 25-500 °С и  $\alpha_a = 23,5 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_b = 8,6 \times 10^{-6}$ ,  $\alpha_c = 7,2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  для диапазона температур 500-900 °С). При достижении температуры 1000 °С из структуры батисита  $Na_2BaTi_2Si_4O_{14}$  выходит Na, и образуется фресноит  $Ba_2TiSi_2O_7O$ , что хорошо согласуется с литературными данными о высокотемпературном характере генезиса (синтеза) фресноита (Moore, Louisnathan, 1969; Blasse, 1968; Robbins, 1970). Кроме того, в структуре фресноита Ti имеет нехарактерную пятерную координацию, что также служит подтверждением высокотемпературного характера генезиса фресноита (Bobovich, 1963; Bobovich, Petrovskii, 1963).

*Данная работа поддержана Грантами Президента РФ для научных школ НШ-10005.2016.5 и молодых кандидатов наук МК-3296.2015.5. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ РДМИ Научного парка СПбГУ.*

*Еськова Е.М., Казакова М.Е. Щербаковит-новый минерал // Докл. АН СССР. 1954. Т. 99. с. 837-840.*

*Кравченко С.М., Власова Е.В. О редкометальной минерализации, связанной с нефелиновыми сиенитами щелочной провинции Центрального Алдана // Докл. АН СССР. 1959. Т. 128. № 5. с. 1046-1049.*

*Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Топология и симметрия титаносиликатного каркаса в кристаллической структуре щербаковита,  $Na(K,Ba)_2(Ti,Nb)_2O_2(Si_4O_{12})$  // ЗВМО. 2004. №3. с. 55-63.*

*Никитин А.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура батисита  $Na_2BaTi_2Si_4O_{14} = Na_2BaTi_2O_2[Si_4O_{12}]$  // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. с. 1401-1403.*

*Blasse C. Fluorescence of compounds with fresnoite ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) structure // Inorg Nucl Chem. 1968. 30. p. 2283-2284.*

*Bloembergen N., Pershan P.S. Light waves at the boundary of nonlinear media // Phys Rev. 1962. 128. p. 606-622.*

*Bobovich Ya.S. Spectroscopic study of the coordination state of titanium in some glass-like substances // Optika i Spektroskopia. 1963. 14. p. 647-654.*

*Bobovich Ya.S., Petrovskii G.T. The state of titanium in products of complete crystallization in several systems // Zhur Strukt Khim. 1963. 4. p. 765-768.*

*Gopalakrishnan J., Ramesha K., Rangan K.K., Pandey S. In search of inorganic nonlinear optical materials for second harmonic generation // J Solid State Chem. 1999. 148. p. 75-80.*

*Lunkenheimer P., Krohns S., Gemander F., Schmahl W.W., Loidl A. Dielectric Characterization of a Nonlinear Optical Material // Sci Rep. 2014. 4. p. 1-5.*

*Moore P.B., Louisnathan S.J. The crystal structure of fresnoite,  $Ba_2(TiO)Si_2O_7$  // Z Kristallogr. 1969. 130. p. 438-448.*

*Robbins C.R. Synthesis and growth of fresnoite ( $Ba_2TiSi_2O_8$ ) from a  $TiO_2$  flux and its relation to the system  $BaTiO_3-SiO_2$  // J Res Natl Stand. Sec A. 1970. 74A (2). p. 229-232.*

*Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C.* The crystal chemistry of shcherbakovite from the Khibina massif, Kola Peninsula, Russia // *The Canadian Mineralogist*. 2003. V. 41. p. 1193-1201.

*Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H., Pekov I.V., Zadov A.E.* Noonkanbahite,  $\text{BaKNaTi}_2(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{O}_2$ , a new mineral species: description and crystal structure // *Mineralogical Magazine*. 2010. V. 74. p. 441-450.

*Williams D.J.* Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities // *Angew Chem Int Ed Engl*. 1984. 23. p. 690–703.