

УДК 548.33+551.2.02

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛЕВОШПАТОВЫХ МИНЕРАЛАХ С ТОПОЛОГИЕЙ ПАРАЦЕЛЬЗИАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

Л.А. Горелова

*Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, Россия*

Минералы семейства полевого шпата слагают до 60 % объема земной коры. Исследование стабильности полевых шпатов в экстремальных условиях (при высоких давлениях и/или температурах) позволяет лучше понять многие процессы, происходящие при ее погружении в процессах субдукции и коллизии. В работе приведены новые данные о высокотемпературном поведении парацельзиана (по результатам высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции) и проведен сравнительный анализ поведения минералов семейства полевых шпатов с топологией парацельзиана (ПШТП) (7 минералов: 3 боросиликата, 2 алюмосиликата, 2 бериллофосфата) при изменении температуры и давления.

Высокотемпературные исследования пяти минералов ПШТП (данбурит, малеевит, пековит, парацельзиан, слаусонит) показали, что все они стабильны до 800 °С и выше. При этом лишь парацельзиан претерпевает полиморфный переход (при 930 °С), в то время как остальные минералы разлагаются или аморфизируются. Структурные деформации этих минералов показывают разную степень анизотропии при нагреве, однако среднее объемное термическое расширение одинаково для всех них ($\alpha_V = 23 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Высокотемпературные исследования шести минералов ПШТП (данбурит, малеевит, пековит, парацельзиан, слаусонит, херлбатит) показали, что при сжатии они претерпевают фазовые переходы с постепенным увеличением координационного числа каркасообразующих катионов (от 4 до 5–6). Формирование необычных структурных единиц (например, пятикоординированных полиэдров) может оказывать влияние на концентрирование и процессы транспортировки элементов, что нужно учитывать при интерпретации геохимических и геофизических данных.

Исследования показали, что диапазон стабильности кристаллической структуры исследованных минералов при высоких давлениях сильно зависит от химического состава каркаса: алюмосиликаты наименее стабильны и претерпевают фазовые переходы при давлениях ниже 6 ГПа; боросиликаты сохраняют свою исходную структуру до ~20 ГПа; бериллофосфаты не претерпевают фазовых превращений до 75 ГПа. Показано, что путь преобразования изоструктурных соединений зависит как от каркасообразующих, так и внекаркасных катионов, что вызывает сложности с предсказанием их поведения в экстремальных условиях.

Полевой шпат, парацельзиан, высокие давления, высокие температуры, фазовый переход, стабильность

PHASE TRANSFORMATIONS IN FELDSPAR GROUP MINERALS WITH PARACELSIAN TOPOLOGY UNDER HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE

L.A. Gorelova

Feldspar group minerals (feldspars) form up to 60 vol.% of the Earth's crust. The knowledge of their stability under extreme conditions (high-pressure and high-temperature) allow to better understand the processes, that occur in the subduction and collision processes. This review focuses on the behavior of feldspars with paracelsian topology (seven mineral species: three borosilicates, two aluminosilicates and two beryllphosphates) at elevated temperatures and pressures. Partly, new data on high-temperature behavior of paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (based on in situ high-temperature powder X-ray diffraction) provided.

The high-temperature studies of 5 feldspar minerals with paracelsian topology (danburite, maleevite, pekovite, paracelsian, slawsonite) revealed that all of them are stable at least up to 800 °C. Among all of them only paracelsian undergoes polymorphic transition (at 930 °C), whereas all other minerals decompose or amorphisize. The structural deformations of these minerals demonstrate the different anisotropy degree upon heating, whereas the average volume expansion is similar for all of them ($\alpha_V = 23 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

High-pressure behavior was studied for six of seven minerals with paracelsian topology (danburite, maleevite, pekovite, paracelsian, slawsonite, hurlbutite). The studied minerals undergo transformations with the stepwise increasing of coordination number of frame-forming cations from 4 to 5 and 6 upon compression. The discovering of unusual structural units under extreme conditions (e.g., fivefold-coordinated polyhedral) can influence on the concentration and transport processes of trace elements that should be taken into account when interpreting geochemical and geophysical data.

The crystal structure stability range of studied minerals highly depends on the chemical composition of frame-forming cations: aluminosilicates are the least stable and undergo the phase transitions below 6 GPa; borosilicates preserve their initial crystal structure up to ~20 GPa; beryllium phosphates do not undergo phase

transformations up to 75 GPa. It has been shown that transformations pathway of isostructural compounds highly depends on the chemical composition of both extraframework and frame-forming cations that involves the difficulties with predictions of their behavior under extreme conditions.

Feldspar, paracelsian, high pressure, high temperature, phase transition, stability

ВВЕДЕНИЕ

Полевые шпаты являются одними из наиболее распространенных минералов земной коры, в связи с чем исследованию их химического состава, кристаллической структуры, а также стабильности при различных условиях посвящено большое количество работ. Результаты этих исследований обобщены в крупных монографиях и справочниках, среди которых стоит упомянуть несколько классических работ: [Smith, Brown, 1988; Parsons, 1994; Deer et al., 2001; Бокий, Боруцкий, 2003]. Несмотря на то, что полевые шпаты изучены достаточно подробно, интерес к ним не угасает и сегодня, что подтверждается, например, совсем недавними обзорами [Krivovichev, 2020; Henderson, 2021]. Однако стоит отметить, что абсолютное большинство таких работ посвящено изучению щелочных полевых шпатов и плагиоклазов.

Согласно обзору С.В. Кривовичева [Krivovichev, 2020], на сегодняшний день известно 29 минеральных видов, которые могут быть отнесены к семейству полевого шпата, хотя структуры некоторых из них сильно отличаются от структур «классических» полевых шпатов. Кристаллические структуры всех наиболее распространенных полевых шпатов, а также некоторых более редких, относятся к топологии собственно полевого шпата. Помимо этой топологии существуют еще четыре других, а именно: парацельзиана, святославита, дмиштейнбергита и голландита, причем две последние отличаются от собственно полевошпатовой значительно: дмиштейнбергитовые минералы являются слоистыми, а структуры голландитовых, хоть и являются каркасными, образованы октаэдрами SiO_6 . Кристаллические структуры минералов с топологиями полевого шпата, парацельзиана и святославита образованы тетраэдрами, которые, соединяясь через вершины, образуют каркасы.

Существуют два основных подхода к описанию кристаллических структур полевых шпатов с топологиями полевого шпата и парацельзиана (см. например, [Smith, Rinaldi, 1962; Smith, 1978]): в основе структуры лежат соединенные между собой слои из четырех- и восьмиугольных колец тетраэдров TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Be}, \text{P}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{As}$) (рис. 1, а); «коленчатые» (crankshaft) цепи из тетраэдров TO_4 (рис. 1, б, в). Разница в каркасах заключается в различном типе сочленения «коленчатых» цепей между собой, что приводит к тому, что структуры с топологией парацельзиана являются гибкими, а собственно полевошпатовые — жесткими [Krivovichev, 2020].

В настоящей работе приведены новые данные по исследованию термических деформаций парацельзиана (в дополнительных материалах), а также обобщены результаты исследований минералов семейства полевого шпата с топологией парацельзиана (ПШТП) при экстремальных условиях (высоких температурах и/или давлениях), показаны диапазоны стабильности фаз различного состава, зависимость пути трансформации кристаллической структуры от химического состава и исходной геометрии.

ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Как было отмечено ранее, минералы ПШТП в большинстве своем являются довольно редкими. Некоторые из них (малеевит, пековит и стронциохерлбатит) на настоящий момент известны лишь в

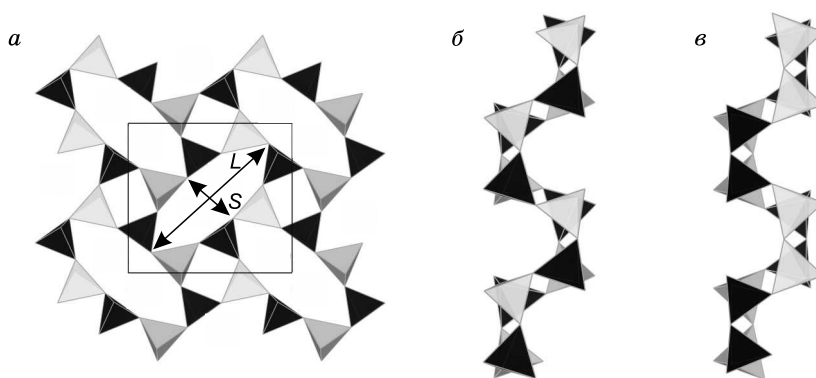


Рис. 1. Кристаллическая структура минералов семейства полевого шпата с топологией парацельзиана:

слой из четверных и восьмиугольных колец тетраэдров TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Be}, \text{P}$) (а); «коленчатая цепь» из тетраэдров TO_4 ($T = \text{Si}, \text{B}$) (б) и тетраэдров TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Be}, \text{P}$) (в). Серый и черный цвет координационных полиэдров показывают разные типы атомов T .

одном месторождении [Pautov et al., 2004; Rao et al., 2014], тогда как другие (например, данбурит) широко распространены и могут быть породообразующими.

Точный генезис малеевита $BaB_2Si_2O_8$ и пековита $SrB_2Si_2O_8$ не установлен. Оба минерала были найдены в окатанных глыбах кварца из морены ледника Дарай-Пиёз (Таджикистан), который содержит фрагменты щелочных пород и пегматитов верхней части массива Дарай-Пиёз [Pautov et al., 2004; Паутов и др., 2022]. Стронциохерлбатит $SrBe_2P_2O_8$ описан в гранитном пегматите Нанпинг (Nanping, Китай), в ассоциации с кварцем, альбитом, мусковитом, сподуменом и амблигонитом [Rao et al., 2014]. Кристаллы всех трех минералов не превышают 2 мм в диаметре и обычно образуют сростки с другими минералами, что дополнительно затрудняет их исследование.

Парацельзиан, слаусонит и херлбатит также встречаются довольно редко, но все же известны в нескольких разных месторождениях. Парацельзиан $BaAl_2Si_2O_8$ описан в руднике Бенальт (Уэльс, Великобритания) [Spencer, 1942] и в мраморных карьерах Пьемонта (Италия) [Tasconi, 1905], однако детальное описание находок отсутствует. Его стронциевый аналог — слаусонит $SrAl_2Si_2O_8$ и бериллофосфатный аналог — херлбатит $CaBe_2P_2O_8$ распространены чуть шире. Слаусонит был впервые описан в метаморфических породах штата Орегон (США) [Griffen et al., 1977], а позже найден в других месторождениях США, Испании, Японии, Чехии и Канады, но их описание практически отсутствует и опубликовано лишь в виде сообщений на различных конференциях. В соответствии с данными Д. Матюшека и Дж. Жирасека [Matysek, Jirasek, 2016], слаусонит обычно встречается в породах низких фаций метаморфизма. Херлбатит известен в нескольких месторождениях по всему миру (США, Швеции, Испании, Финляндии, Чехии и Китае), которые характеризуются высокими содержаниями Li и P [Grose, 1952]. Следует отметить, что генезис первой находки херлбатита до конца не известен, так как он был обнаружен не в коренном пегматите, однако принято считать, что он образуется на ранних стадиях образования гидротермальных жил [Grose, 1952].

Наиболее распространенным минералом среди полевых шпатов с топологией парацельзиана является данбурит $CaB_2Si_2O_8$, который не только встречается в большом количестве месторождений по всему миру, но также используется в качестве руды на бор [Ratkin et al., 2018]. Впервые данбурит был описан в [Shepard, 1839] и обычно встречается в известковых скарнах, а также гранитных пегматитах, мраморах, гидротермальных жилах и осадочных толщах [Grew, Anovitz, 1996].

СВЯЗЬ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Как было отмечено ранее, к минералам семейства полевого шпата с топологией парацельзиана относятся семь минеральных видов, три из которых являются боросиликатами (данбурит, пековит и малеевит), два — алюмосиликатами (слаусонит и парацельзиан) и два — бериллофосфатами (херлбатит и стронциохерлбатит). Интересно отметить, что в качестве внекаркасного катиона все минералы с топологией парацельзиана содержат только катионы щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba), тогда как минералы с полевошпатовой топологией могут содержать катионы щелочных, щелочноземельных металлов или даже катионные группировки (K, Na, Rb, Cs, Ba, NH_4). При этом среди синтетических аналогов полевых шпатов с топологией парацельзиана существуют соединения с топологией полевого шпата, содержащие в качестве внекаркасного катиона как щелочные элементы, так и катионные группировки ((NH_4) - и (H_2O) -группы) [Klaska, Jarchow, 1977; Kimata, 1993; Zabukovec-Logar et al., 2001; Tripathi, Parise, 2002; Liu et al., 2003; Qin et al., 2009; Dordevic, 2011; Boruntea et al., 2019]. Каркас всех таких соединений, за исключением $KBSi_3O_8$ [Kimata, 1993], состоит из комбинации типичных для природных соединений тетраэдров TO_4 ($T = Al, Si, P, Be, Zn, As$) с редкими GaO_4 и/или GeO_4 .

Топологическая симметрия парацельзианового каркаса — $Ccmm$ [Smith, 1978]. Однако симметрия реальных соединений ввиду того, что каркас образован двумя различными типами атомов, ниже [Krivovichev, 2020]. Минералы с топологией парацельзиана в зависимости от химического состава кристаллизуются в двух пространственных группах: $Pnma$ (боросиликаты) и $P2_1/c$ (алюмосиликаты и бериллофосфаты). Ромбическая группа ($Pnma$) предполагает необходимость соединения тетраэдров одного типа между собой ($BO_4 + BO_4/SiO_4 + SiO_4$) (см. рис. 1, б), тогда как в моноклинной симметрии ($P2_1/c$) тетраэдры чередуются (см. рис. 1, в).

Важно отметить, что все минералы ПШТП, за исключением самого распространенного из них — данбурита, кристаллизуются в природе с очень незначительным количеством примесей, т. е. обычно являются крайне стехиометричными. Так, например, малеевит и пековит, несмотря на то что обнаружены в одном месторождении, не образуют твердых растворов между собой [Pautov et al., 2004]. Согласно всем имеющимся в литературе химическим анализам малеевита [Pautov et al., 2004; Gorelova et al., 2020], в его состав никогда не входит Sr, однако он может содержать незначительные примеси Ca и Na, а также довольно значительные количества Pb, что характерно для минералов, найденных в Дарай-Пиёзском массиве [Pautov et al., 2004]. Л. Паутов с соавторами [Pautov et al., 2004] отмечают наличие зерен малеевита с высоким содержанием свинца, но их размер не позволяет провести детальные исследования для

установления отдельного минерального вида. Пековит же ни в одном из анализов не показывал наличия свинца, однако может содержать незначительные примеси Ca, Ba и Na [Gorelova et al., 2020].

Данбурит может содержать наибольшее разнообразие примесей среди всех минералов ПШТП: Al, Fe²⁺, Mn, Mg, Sr, Na, Be, K, Cu, Zn, REE, Pb и др. [Dana, 1892; Huong et al., 2016], однако даже общее содержание примесей не превышает 5 мас. %, т. е. формула минерала очень близка к идеальной.

Алюмосиликатные минералы, так же как их боросиликатные аналоги, практически не содержат примесей: слаусонит может содержать незначительное количество Ba [Tagai et al., 1995; Gorelova et al., 2021a] или Ca [Griffen et al., 1977]. Согласно данным Л. Спенсера [Spencer, 1942], парацельзиан может содержать следовые примеси Ti, Fe, Mn, Ca, Mg, Na и K, но более поздние исследования показывали лишь незначительные количества Na и K [Chiari et al., 1985; Gorelova et al., 2021a]. Интересно также отметить, что соединение состава CaAl₂Si₂O₈, хотя и имеет большое количество полиморфных модификаций [Gorelova et al., 2023b], не образует структуру с топологией парацельзиана ни в природных, ни в синтетических условиях.

Химический состав херлбатита изучен не очень подробно, первооткрыватель этого минерала упоминает Si, Al, Na и Sr в качестве примесей в следовых количествах [Mrose, 1952]. Стронциохерлбатит может содержать в качестве примесей Ba и Ca в довольно заметных количествах (до 3 мас. %) [Rao et al., 2014]. Эти же авторы отмечают, что собственно херлбатит может содержать до 10 мас. % SrO, т. е. для бериллофосфатных минералов ПШТП возможно формирование твердых растворов. Интересно отметить, что на настоящий момент неизвестно бариевого аналога херлбатита и стронциохерлбатита: синтетическое соединение BaBe₂P₂O₈ обладает слоистой структурой с топологией дмиштейнбергита. Однако известен свинцовый аналог херлбатита PbBe₂P₂O₈ [Dal Vo et al., 2014], не найденный на настоящий момент в природе.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

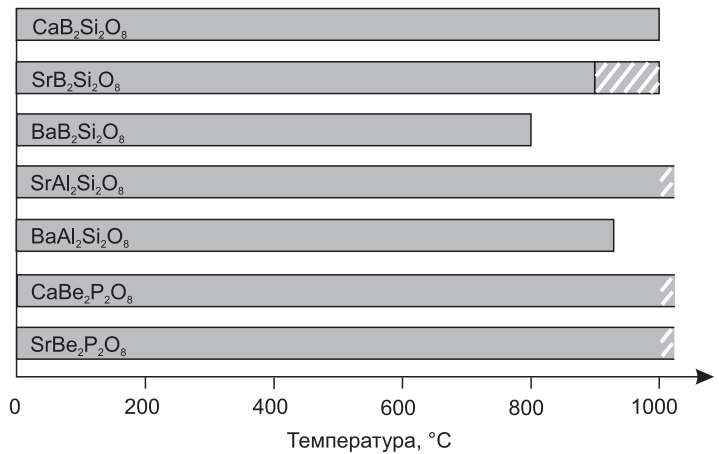
Эволюция поведения кристаллической структуры при изменении температуры при атмосферном давлении изучена для 5 из 7 минералов ПШТП (табл. 1), а именно парацельзиана (настоящая работа, дополнительные материалы https://sibran.ru/journals/Suppl_Gorelova_1_eng.pdf), слаусонита [Gorelova et al., 2021], данбурита, пековита и малеевита [Sugiyama, Takeuchi, 1985; Gorelova et al., 2012, 2015]. Другими словами, на настоящий момент изучены боро- и алюмосиликаты, тогда как оба бериллофосфата пока не изучены.

Все исследованные минералы являются довольно стабильными и не претерпевают фазовых преобразований до температур 800—1000 °С в зависимости от химического состава (рис. 2). Наименее стабильными оказываются минералы, содержащие самый крупный внекаркасный катион (Ba), т. е. малеевит и парацельзиан, которые начинают разлагаться при температурах ~800 и ~930 °С соответственно ([Gorelova et al., 2015] и доп. материалы). Малеевит разлагается с образованием фазы Ba₃B₆Si₂O₁₆, кото-

Таблица 1. Коэффициент термического расширения ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) минералов группы полевого шпата с топологией парацельзиана вдоль главных осей тензора термического расширения, а также вдоль основных кристаллографических осей при различных температурах

Минерал	Формула, пр. гр.	T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\mu(\alpha_{33}^{\wedge}c)$	α_a	α_b	α_c	α_β	α_γ	Ссылка
Парацельзиан	BaAl ₂ B ₂ O ₈ , P2 ₁ /c	30	8	1	8	44	8	1	8	0	18	[Данная работа]
		900	15	-1	14	31	15	-1	14	-1	28	
		30—900	12	0	11	34	12	0	11	0	23	
Слаусонит	SrAl ₂ B ₂ O ₈ , P2 ₁ /c	30	6	2	8	22	7	2	8	1	17	Вычислено по данным [Gorelova et al., 2021b]
		900	12	4	13	35	12	3	13	1	28	
		30—900	9	3	11	28	10	3	11	1	23	
Данбурит	CaB ₂ B ₂ O ₈ , Pnma	30	6	4	6	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	16	[Sugiyama, Takeuchi, 1985; Gorelova et al., 2015]
		900	10	6	10	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	26	
		30—900	9	6	9	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	24	
Пековит	SrB ₂ B ₂ O ₈ , Pnma	30	6	6	3	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	15	[Gorelova et al., 2012, 2015]
		900	11	9	5	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	25	
		30—900	9	8	4	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	21	
Малеевит	BaB ₂ B ₂ O ₈ , Pnma	30—900	16	5	5	—	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	—	26	[Gorelova et al., 2015]
<среднее> ₅											23	

Рис. 2. Стабильность минералов семейства полевого шпата с топологией парацельзиана при высоких температурах.



рая согласно исследованиям системы BaO—B₂O₃—SiO₂ [Levin, Ugrinic, 1953], является единственной стабильной фазой данной системы при стандартных условиях. Парацельзиан же, как было описано выше, при повышении температуры не разлагается, а претерпевает полиморфный переход с понижением симметрии от $P2_1/c$ до $I2/c$ и образованием термодинамически устойчивой при стандартных условиях модификации — цельзиана, т. е. полевого шпата с топологией собственно полевого шпата.

Термическое поведение пековита было исследовано лишь до 900 °C [Gorelova et al., 2012, 2015]. В указанном диапазоне температур пековит не претерпевает никаких фазовых превращений. Есть основания полагать, что он начинает разлагаться с образованием SrSiO₃ при температурах 900—1000 °C: для исследования [Gorelova et al., 2012, 2015] был использован синтетический аналог пековита, полученный методом твердофазного синтеза (900 °C/127 ч), который содержал незначительную примесь SrSiO₃, тогда как повышение температуры термообработки до 1000 °C привело к увеличению количества примесной фазы [Gorelova et al., 2015]. Кальциевый же минерал, данбурит, по-видимому, является наиболее стабильным среди боросиликатов и разлагается лишь при ~1000 °C с образованием аналогов кристобалита и волластонита, а также газообразного B₂O₃ [Brun, Ghose, 1964]. Данные о поведении стронциевого аналога парацельзиана, минерала слаусонита, при изменении температуры разнятся. Согласно данным [Tagai et al., 1995; Tasaryova et al., 2014], слаусонит претерпевает полиморфный переход при 320 °C, а, согласно [Vambauer, Nager, 1981; McCauley, 2000], структурные преобразования происходят при 500 или 600 °C. При этом наличие фазовых переходов при температурах выше 500 °C не подтверждаются данными дифференциального термического анализа [Tagai et al., 1995]. Наши недавние исследования показывают отсутствие каких-либо структурных изменений минимум до 1000 °C [Gorelova et al., 2021б].

Хотя прямых данных о стабильности бериллофосфатных членов группы полевого шпата с топологией парацельзиана (херлбатита и стронциохерлбатита) при изменении температуры нет, исходя из того, что их синтетические аналоги были получены методом твердофазного синтеза при температуре 1000 °C [Dal Vo et al., 2014], можно предположить, что они стабильны минимум до этой температуры. Вторым косвенным признаком их стабильности при температурах выше 700 °C является формирование синтетического аналога херлбатита при разложении гидроксилгердерита Ca₂Be₂P₂O₈(OH)₂ [Gorelova et al., 2023а].

Таким образом, термическая стабильность минералов ПШТП в большой степени зависит от размера внекаркасного катиона. Хотя состав каркаса является менее значимым, можно отметить, что бериллофосфатный каркас оказывается стабильным до более высоких температур в сравнении с алюмо- и боросиликатным, последний из которых является наименее стабильным в данном ряду. Ранее было отмечено, что образование твердых растворов не очень характерно для минералов ПШТП, но наличие изоморфных примесей может значительно влиять на диапазон стабильности минералов.

ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

Деформации кристаллической структуры данбурита при изменении температуры (и атмосферном давлении) впервые были изучены методом монокристаллической рентгеновской дифракции [Sugiyama, Takeuchi, 1985]. Авторы указанной работы показали, что наибольшие изменения в структуре происходят из-за сильного удлинения одной из связей В—О внутри тетраэдра BO₄, несмотря на то, что обычно тетраэдры принято рассматривать как жесткие структурные единицы [Dove et al., 1993, 2000]. Позднее термическое поведение данбурита и его Sr и Ca аналогов было исследовано методом порошковой рентгеновской дифракции [Gorelova et al., 2015]. Согласно данному исследованию, анизотропия термического расширения увеличивается с увеличением размера внекаркасного катиона ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min} \sim 1.5$ для данбурита (Ca), ~ 2.1 для пековита (Sr) и ~ 3.3 для малеевита (Ba)), тогда как среднее объемное термическое расширение практически не изменяется. При этом направление максимального и минимального расширения находятся в плоскости слоя, образованного 4- и 8-членными кольцами TO₄ тетраэдров (T = Si, B). Было выдвинуто предположение, что оно связано с так называемым шарнирным механизмом деформа-

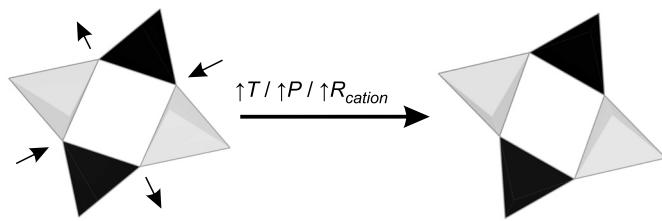


Рис. 3. Деформации четверного кольца тетраэдров при изменении температуры (T), давления (P) или размера внекаркасного катиона (R_{cation}).

Серый и черный цвет координационных полиэдров показывают разные типы атомов T ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Be}, \text{P}$).

ций кристаллической структуры [Sleight, 1995], где в качестве шарнира выступает четверное кольцо из TO_4 тетраэдров ($T = \text{Si}, \text{B}$) (рис. 3).

Деформации алюмосиликатных членов ПШТП (парацельзиана и слаусонита [данная работа; Gorelova et al., 20216]) при изменении температуры очень похожи на описанные выше деформации боросиликатов и объясняются теми же механизмами, но степень анизотропии выше: $\alpha_{\max}/\alpha_{\min} \sim 3.9$ для слаусонита (Sr) и ~ 12.0 для парацельзиана (Ba) (см. табл. 1), что, по-видимому, объясняется более низкой симметрией. Такая существенная разница в анизотропии термического расширения парацельзиана в сравнении с другими минералами аналогичной топологии может быть связана с «подготовкой» структуры к полиморфному преобразованию по аналогии со слоистыми боросиликатными минералами [Krzyszhanovskaya et al., 2018].

Как было указано выше, увеличение размера внекаркасного катиона ведет к увеличению степени анизотропии термического расширения, что подтверждается на примере боро- и алюмосиликатов. Замена одного из каркасообразующих катионов (B (0.11 Å) на Al (0.39 Å)) при одинаковом внекаркасном катионе приводит к аналогичным изменениям (см. табл. 1), что уже было отмечено для пековита и слаусонита [Gorelova et al., 2015, 20216]. Интересно отметить, что вне зависимости от состава каркаса величина среднего объемного расширения для всех минералов ПШТП остается неизменной: $\langle \alpha_V \rangle = 23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (см. табл. 1), это свидетельствует о том, что основной причиной, определяющей термическое поведение, является не химический состав соединения, а тип его кристаллической структуры.

Таким образом, принципиальное поведение соединения в первую очередь определяет топология каркаса. Следующим по важности фактором стабильности будет выступать внекаркасный катион и лишь на последнем — тип каркасообразующего катиона. Эта информация может помочь в интерпретации данных термического поведения изоструктурных соединений переменного состава.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Эволюция поведения кристаллических структур при высоком давлении (и комнатной температуре) изучена для всех рассматриваемых минералов ПШТП за исключением стронциохерлбатита [Pakhomova et al., 2017, 2019; Gorelova et al., 2019, 2020, 2021a].

Согласно классической кристаллохимии силикатов, основной структурной единицей таких соединений при обычных условиях является тетраэдр SiO_4 , а при повышенных давлениях — октаэдр SiO_6 [Finger, Hazen, 2000]. При этом тетраэдр SiO_4 обычно рассматривается как жесткая, практически несжимаемая структурная единица, а структурные преобразования по большей части объясняются изменениями углов между тетраэдрами [Dove et al., 1993, 2000; Palmer et al., 1997]. Аналогичные утверждения обычно распространяются и на структурно-подобные силикатам соединения — алюмо-, боро-, берилло- силикаты и т. п. Эти утверждения действительно верны для большинства соединений при давлениях до 10 ГПа [Angel, 1994; Downs et al., 1999; Angel et al., 2012; Mookherjee et al., 2016]. Недавние исследования [Pakhomova et al., 2020] показывают, что при более высоких давлениях тетраэдры TO_4 могут претерпевать довольно сильные искажения, что в итоге приводит к увеличению координационного числа и образованию полиэдров TO_5 и / или TO_6 . Таким образом, уже в верхней мантии Земли кристаллические структуры минералов могут содержать нетипичные координационные группировки, что будет сказываться на геохимическом цикле элементов и их перераспределении.

Механизм деформации кристаллических структур всех исследованных минералов ПШТП при сравнительно низких давлениях одинаков: увеличение давления вызывает удлинение восьмичленного кольца, численно определяемое увеличением отношения его длинной (L) и короткой (S) диагоналей (табл. 2). В результате этого в структурах данбурита, парацельзиана, слаусонита и херлбатита один или несколько атомов T ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{Be}, \text{P}$) смещаются таким образом, что дополнительный пятый атом кислорода входит в его координационную сферу (рис. 4). Поэтому, атом T увеличивает свое координационное число до пяти и приобретает тригонально-димирамидальную геометрию (см. рис. 4, 5, а). При этом сочленение пятикоординированных полиэдров может быть двух видов: соединенные по вершинам полиэдры TO_5 образуют цепи (см. рис. 5, в), а если соединение полиэдров TO_5 происходит по ребру, то образуются димеры T_2O_8 (см. рис. 5, б).

Таблица 2.

**Количественная характеристика деформаций восьмерного кольца
в структурах минералов семейства полевого шпата с топологией парацельзиана
при изменении химического состава, температуры и давления**

Диагональ	20 °C/ 0.0001 ГПа	900 °C/ 0.0001 ГПа	20 °C/ X^* , ГПа	ΔT	ΔP	Ссылка
<i>Парацельзиан BaAl₂Si₂O₈</i>						
L1 (длинная)	9.686(4)	—	9.619(6)	—	-0.067	[Gorelova et al., 2019]
S1 (короткая)	3.616(4)	—	3.457(6)	—	-0.159	
L2 (длинная)	9.672(4)	—	9.613(5)	—	-0.059	
S2 (короткая)	3.625(4)	—	3.463(5)	—	-0.162	
L1/S1	2.68	—	2.78	—	—	
L2/S2	2.67	—	2.78	—	—	
<i>Слаусонит SrAl₂Si₂O₈</i>						
L1 (длинная)	9.676(6)	9.672(9)	9.61(6)	-0.004	-0.066	[Gorelova et al., 2020, 2021b]
S1 (короткая)	3.426(6)	3.465(9)	3.16(6)	0.039	-0.266	
L2 (длинная)	9.665(6)	9.657(8)	9.53(5)	-0.008	-0.135	
S2 (короткая)	3.423(6)	3.463(8)	3.23(5)	0.040	-0.193	
L1/S1	2.82	2.79	3.04	—	—	
L2/S2	2.82	2.79	2.95	—	—	
<i>Данбурит CaB₂Si₂O₈</i>						
L (длинная)	8.796(1)	8.819(4)	8.333(2)	0.023	-0.462	[Sugiyama, Takeushi, 1985; Gorelova et al., 2015, 2020; Pakhomova et al., 2017]
S (короткая)	3.185(1)	3.229(4)	2.540(2)	0.044	-0.647	
L/S	2.76	2.73	3.28	—	—	
<i>Пековит SrB₂Si₂O₈</i>						
L (длинная)	8.772(3)	—	8.396(8)	—	-0.376	[Gorelova et al., 2020]
S (короткая)	3.380(3)	—	2.631(8)	—	-0.749	
L/S	2.60	—	3.19	—	—	
<i>Малеевит BaB₂Si₂O₈</i>						
L (длинная)	8.627(3)	—	8.29(3)	—	-0.337	[Gorelova et al., 2020]
S (короткая)	3.605(3)	—	2.45(3)	—	-1.155	
L/S	2.39	—	3.38	—	—	
<i>Херлбатит CaBe₂P₂O₈</i>						
L1 (длинная)	8.999(16)	—	8.172(6)	—	-0.827	[Bakakin et al., 1974; Pakhomova et al., 2019]
S1 (короткая)	3.312(16)	—	2.388(7)	—	-0.924	
L2 (длинная)	8.941(16)	—	8.081(6)	—	-0.860	
S2 (короткая)	3.317(16)	—	2.443(7)	—	-0.874	
L1/S1	2.72	—	3.42	—	—	
L2/S2	2.70	—	3.31	—	—	
<i>Стронциохерлбатит SrBe₂P₂O₈</i>						
L1 (длинная)	9.012(6)	—	—	—	—	[Rao et al., 2014]
S1 (короткая)	3.428(4)	—	—	—	—	
L2 (длинная)	8.993(6)	—	—	—	—	
S2 (короткая)	3.476(4)	—	—	—	—	
L1/S1	2.63	—	—	—	—	
L2/S2	2.59	—	—	—	—	

Примечание. X^* , ГПа — последнее измеренное давление перед фазовым переходом: 3, 6, 22, 18, 36, 67 ГПа для парацельзиана, слаусонита, данбурита, пековита, малеевита и херлбатита соответственно. L и S – длинная и короткая диагонали восьмерного кольца соответственно (см. рис. 1).

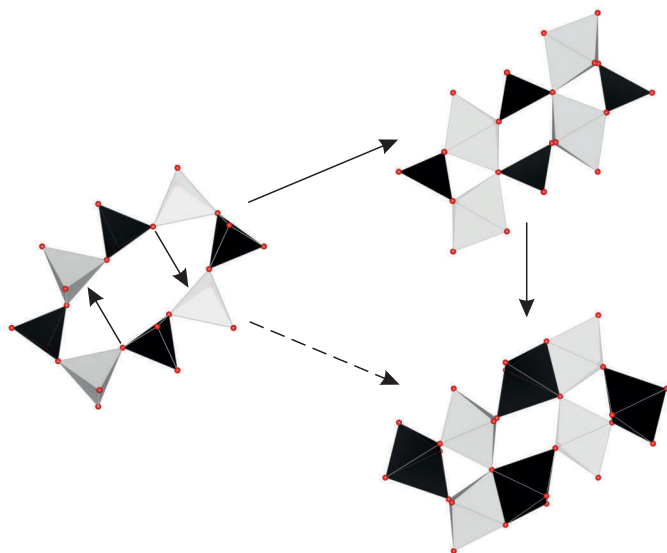


Рис. 4. Схема трансформации восьмерного кольца тетраэдров при повышении давления с образованием одного или двух типов полиэдров TO_5 ($T = Si, Al, Be, P$).

Серый и черный цвет координационных полиэдров показывают разные типы атомов T , красные сферы — атомы кислорода здесь и далее.

Хотя малеевит и пековит являются полными аналогами данбурита и отличаются лишь размером внекаркасного катиона (Ba (1.38 Å) — в малеевите, Sr (1.21 Å) — в пековите, Ca (1.06 Å) — в данбурите [Shannon, 1976]), образования пятикоординированного кремния в них не происходит [Gorelova et al., 2020]. Так, пековит претерпевает изосимметричный фазовый переход типа смещения при давлении выше 23 ГПа, тогда как у малеевита «промежуточная» модификация отсутствует полностью (рис. 6). Очевидно, что различия в поведении связаны с особенностями внекаркасного катиона, который существенно влияет на механизм полиморфных превращений.

Также интересно отметить, что для описанных боросиликатов характерно увеличение стабильности структуры по мере увеличения размера внекаркасного катиона (Ca→Sr→Ba), что противоречит традиционным представлениям о поведении структурно идентичных соединений при повышении давления [Neuhaus, 1964].

В зависимости от химического состава каркаса (боро-, алюмосиликаты, бериллофосфаты) путь трансформации минералов ПШТП также несколько различается. В результате реконструктивного фазового перехода боросиликаты вне зависимости от внекаркасного катиона при давлении выше 32 ГПа образуют плотноупакованную каркасную триклинную структуру (пространственная группа $P\bar{1}$) (рис. 6), состоящую из цепочек октаэдров SiO_6 (рис. 7, а) и неизменившихся при увеличении давления димеров B_2O_7 (см. рис. 7, б) [Pakhomova et al., 2017; Gorelova et al., 2020]. При дальнейшем повышении давления все три минерала аморфизуются. Интересно отметить, что эксперименты по декомпрессии, проведенные для малеевита и пековита, показывают несколько различные результаты [Gorelova et al., 2020]. Высокобарическая модификация пековита при декомпрессии сохраняется до ~12 ГПа, после чего кристалл практически полностью аморфизуется. В случае же малеевита постепенное уменьшение давления приводит к восстановлению дальнего порядка и образованию, по-видимому, еще двух полиморфных модификаций, структуры которых неизвестны.

Поведение алюмосиликатных минералов сильно зависит от внекаркасного катиона: слаусонит (Sr) не претерпевает реконструктивных фазовых переходов, а аморфизуется при давлении выше 29 ГПа [Gorelova et al., 2021a]. Реконструктивный полиморфный переход в парацельзиане $BaAl_2Si_2O_8$ при 28.5 ГПа, сопровождающийся повышением симметрии, так же как и в случае с боросиликатами, приводит к образованию плотноупакованной структуры, состоящей из октаэдров SiO_6 и AlO_6 (см. рис. 6, 8) [Gorelova et al., 2019]. При этом важно отметить, что в отличие от боросиликатов, где октаэдры SiO_6 соединялись с тетраэдрами BO_4 через вершины, в парацельзиане полиэдры разных типов (Si или Al)

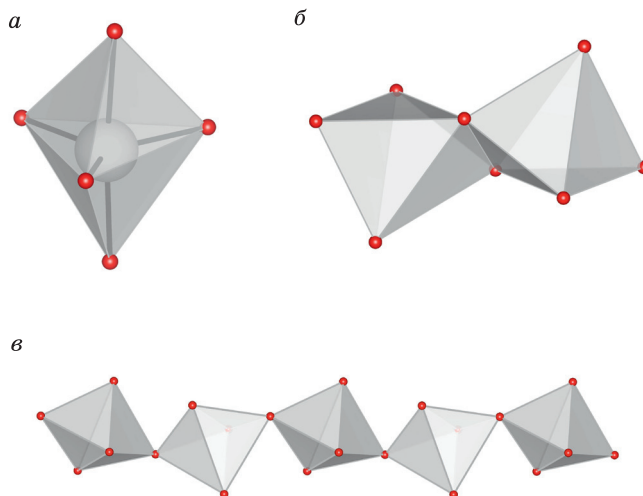


Рис. 5. Структурные единицы кристаллической структуры полевых шпатов с топологией парацельзиана при повышенном давлении:

тригональная дипирамида TO_3 ($T = Si, Al, Be, P$) (а); димер T_2O_8 (б); цепочка из соединенных по вершинам полиэдров TO_3 (в).

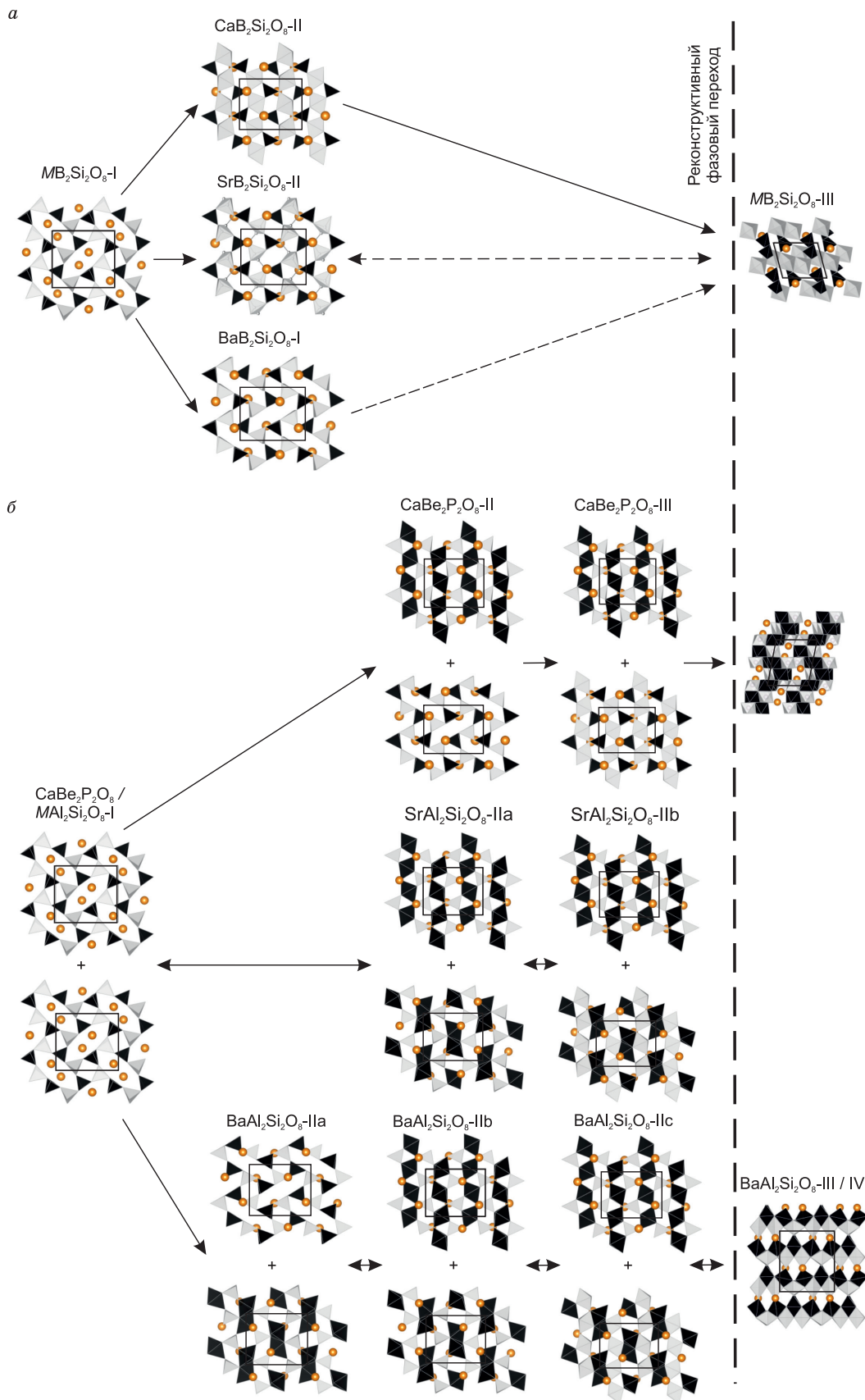


Рис. 6. Схемы преобразования минералов семейства полевого шпата с топологией парцельзиана в условиях высокого давления:

a — ромбические минералы группы данбурита; *b* — моноклинные парцельзиан, слаусонит и херлбатит.

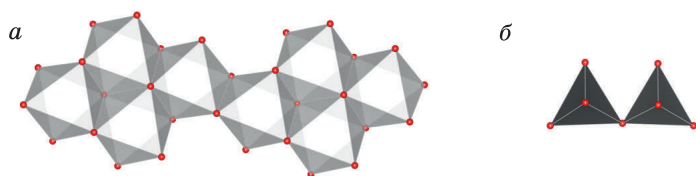


Рис. 7. Фрагменты кристаллической структуры боросиликатных членов ПШП $MB_2Si_2O_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$) после реконструктивного фазового перехода:

a — цепочка из октаэдров SiO_6 ; *b* — димер из тетраэдров BO_4 .

имеют исключительно реберный тип сочленения. При давлениях выше 32 ГПа парацельзиан аморфизуется. Таким образом, для алюмосиликатов со структурой типа парацельзиана, как и для аналогичных боросиликатов, стабильность кристаллической структуры при давлении увеличивается по мере увеличения размера внекаркасного катиона. Однако важно отметить, что в отличие от боросиликатных аналогов, реконструктивные переходы в обоих алюмосиликатах являются обратимыми [Gorelova et al., 2019, 2021a].

Реконструктивное преобразование бериллофосфата (херлбатита), так же как и в случае боросиликатов, приводит к понижению симметрии до триклинной [Pakhomova et al., 2019], но мотив структуры принципиально отличается. Кристаллическая структура херлбатита-IV состоит из атомов T ($T = Be, P$) в исключительно шестерной координации. Октаэдры PO_6 образуют сложные слои, в которых часть октаэдров имеет реберное сочленение, тогда как другая часть — соединяется между собой через вершины (см. рис. 6, 9).

Важно отметить, что несмотря на то, что механизм деформаций одинаковый, образование пяти и шестикоординированных полиэдров происходит при существенно различных давлениях: алюмосиликаты претерпевают фазовые переходы при давлениях около 6 ГПа, боросиликаты — выше 20 ГПа, а бериллофосфат — выше 70 ГПа [Gorelova et al., 2021b]. А. Пахомова с соавторами [Pakhomova et al., 2020] предполагают, что большая сжимаемость тетраэдров AlO_4 и, как следствие, увеличение координационного числа Al при более низких давлениях в сравнении с тетраэдрами SiO_4 объясняется их более низким ионным потенциалом (отношение ионного заряда к ионному радиусу [Shannon, 1976]): 7.7 для Al^{3+} и 15.4 для Si^{4+} . Аналогичным образом можно объяснить тот факт, что в боросиликатах не происходит увеличения координационного числа бора (ионный потенциал для $B^{3+} = 27.3$). Однако бериллофосфатный минерал херлбатит, как было отмечено ранее, претерпевает первый фазовый переход при значительно более высоком давлении (> 75 ГПа) [Pakhomova et al., 2019], тогда как ионные потенциалы $Be^{2+} = 7.4$ и $P^{5+} = 16.1$ очень близки к ионным потенциалам Al и Si соответственно. Следовательно, необходимы другие механизмы для объяснения причин подобного разнообразия полиморфных модификаций в изоструктурных модификациях.

На основании полученных результатов было показано, что среди изоструктурных минералов в условиях высоких давлений (и комнатной температуре) наиболее стабильными оказываются бериллофосфаты, тогда как боро- и алюмосиликаты претерпевают фазовые превращения при существенно более низких давлениях [Gorelova et al., 2021b]. Этот факт был недавно подтвержден на примере слоистых

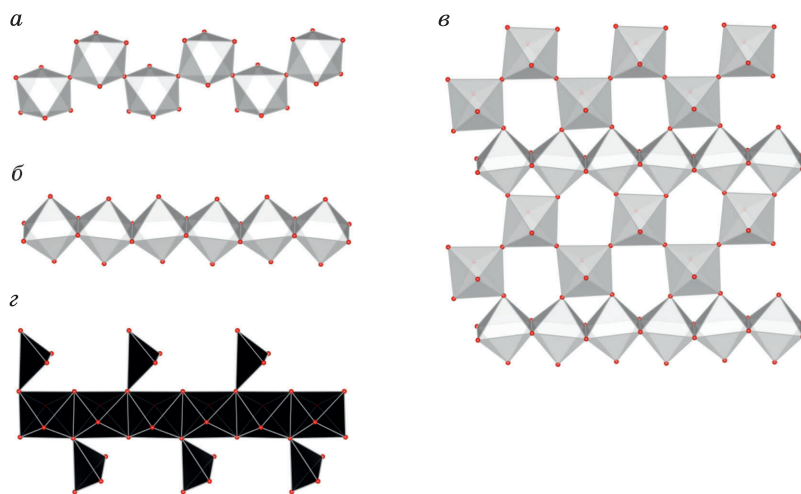


Рис. 8. Фрагменты кристаллической структуры парацельзиана после реконструктивного фазового перехода:

a, б — цепочки (фрагменты слоя), *в* — слой из октаэдров SiO_6 , *г* — цепочка из октаэдров AlO_6 и искаженных тетраэдров AlO_4 .

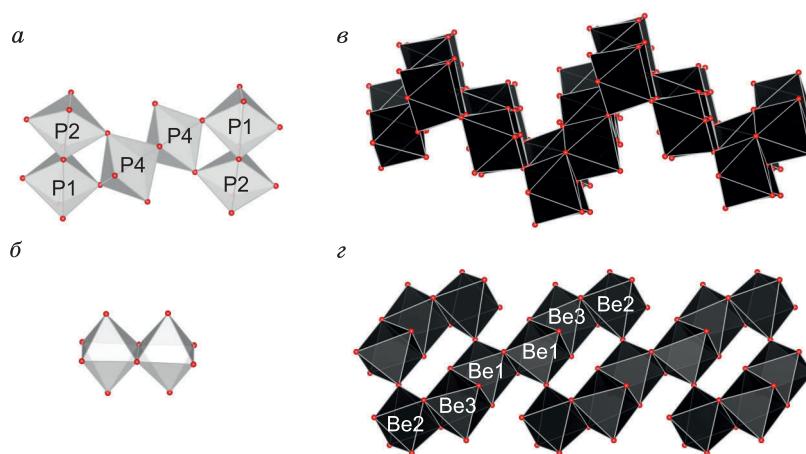


Рис. 9. Фрагменты кристаллической структуры херлбатита после реконструктивного фазового перехода:

a — «кластер» из октаэдров PO_6 , *б* — димер из октаэдров PO_6 , *в* — слой из октаэдров BeO_6 , *г* — цепочка из октаэдров BeO_6 .

минералов группы гадолинита [Gorelova et al., 2023a]. Также стоит упомянуть, что традиционные представления о том, что увеличение размера катиона уменьшает стабильность структуры при высоких давлениях [Neuhaus, 1964], не работают для структур типа полевого шпата с топологией парацельзиана, что было показано на примере боро- и алюмосиликатов, а значит, аналогичного поведения можно ожидать и от бериллофосфатов.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИЭДРОВ TO_5 ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Причины, по которым тетраэдры в силикатах и силикатоподобных соединениях чаще всего преобразуются сразу в октаэдры, минуя пятикоординированное состояние, до конца не ясны. Ф. Либав [Liebau, 1984] объяснял отсутствие группировок SiO_5 ионным характером химических связей в силикатах. Принято считать, что ионные оксидные соединения имеют тенденцию к образованию плотнейших упаковок из атомов кислорода, пустоты между которыми заполняют катионы. Даже при обычных условиях существует много соединений, в том числе силикатов, кристаллические структуры которых могут быть описаны как искаженные гексагональные (ГПУ) или кубические (КПУ) плотнейшие упаковки (например, атомы О в структурах рутила, корунда, шпинели, перовскита и т. д.). Однако структуры рассматриваемых в данной работе соединений при обычных условиях являются довольно «рыхлыми», но с увеличением давления они стремятся к плотнейшей упаковке, которая достигается лишь после реконструктивных фазовых переходов, сопровождающихся увеличением координационного числа до шести. Промежуточные же фазы, содержащие полиэдры TO_5 ($T = Si, Al, Be, P$), состоят из довольно сложного сочетания фрагментов ГПУ и КПУ, что приводит к образованию помимо обычных тетраэдрических и октаэдрических пустот, сложных пятивершинных.

Описанные выше результаты исследования ряда минералов ПШТП являются свидетельством того, что редкие для классической кристаллохимии координационные полиэдры (особенно SiO_5 , BeO_5 , PO_5) различных катионов могут быть не так редки, как было принято думать ранее. Они могут образовываться как промежуточная фаза между «рыхлыми» и «плотноупакованными» структурами. Полиэдры SiO_5 известны в высокобарических модификациях таких минералов и синтетических соединениях, как $CaSi_2O_5$ [Angel et al., 1996], брүстерит [Alberti et al., 1999], ортопироксен [Finkelstein et al., 2015], диопсид [Hu et al., 2017], коэсит [Vyukova et al., 2018], датолит [Gorelova et al., 2018], альбит [Pakhomova et al., 2020], ридмерджерит [Gorelova et al., 2022]. Полиэдры BeO_5 на сегодняшний день известны лишь в описанном в данной работе херлбатите, а PO_5 были получены также в высокобарической модификации $TiPO_4$ [Vyukov et al., 2016].

Интересным следствием появлением таких полиэдров в структуре минералов является их акустическая «заметность». Полиморфные модификации минералов, содержащие TO_5 полиэдры, оказываются существенно менее плотными в сравнении с обычными для высоких давлений структурами, содержащими октаэдрически координированные катионы, что в итоге приводит к существенному падению скоростей звука [Vyukova et al., 2018]. Другим следствием появления TO_5 полиэдров может быть распад твердых растворов, в связи с тем, что часть элементов не сможет находиться в пятикоординированных

полиэдрах. Например, смена координационного числа кальция с 6 на 8 приводит к тому, что одни образуют карбонат-магнезиальный изоморфный ряд (например, кальцит), а другие — нет (например, арагонит [Vereshchagin et al., 2021]). Аналогичным образом, вероятно, при формировании высокобарических полиморфов с необычными структурными группировками будет происходить кристаллохимическое фракционирование элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Существование структур, содержащих редкие координационные полиэдры, оказывает существенное влияние на плотность вещества, его упругую и пластическую деформацию, а значит и плотность погружаемой литосферной плиты и ее плавучесть в мантии Земли [Hu et al., 2017]. Согласно традиционным представлениям о составе нижних оболочек Земли, судьба большинства минералов земной коры состоит в том, чтобы распасться на плотные оксидные или перовскитоподобные фазы, что требует преодоления кинетических барьеров, а значит высоких температур. Однако существование фаз, содержащих полиэдры SiO_5 , указывает на альтернативные пути трансформации минералов в условиях высоких давлений и умеренных температур.

Автор выражает благодарность А.В. Касаткину за предоставление образца, к.г.-м.н. М.Г. Кржижановской (СПбГУ) за проведение терморентгенографического эксперимента парацельзиана, а также к.г.-м.н. О.С. Верещагину (СПбГУ) за плодотворную дискуссию и всестороннюю помощь при подготовке настоящей работы. Автор также благодарен д.г.-м.н. Ю.Н. Пальянову за предложение подготовить настоящий обзор и рецензентам — д.г.-м.н. А.Ф. Шацкому и анонимному рецензенту.

Рентгенодифракционные исследования при повышенных температурах проведены в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-77-10033).

Дополнительные материалы: https://sibran.ru/journals/Suppl_Gorelova_1_eng.pdf

ЛИТЕРАТУРА

Бокий Г.Б., Борущкий Б.Е. Минералы. Т. 5. Каркасные силикаты. Вып. 1: силикаты с разорванными каркасами, полевые шпаты. М., Наука, 2003, 583 с.

Паутов Л.А., Агаханов А.А., Пеков И.В., Карпенко В.Ю. О проблеме генезиса «кварцевых глыб» в Дарай-Пиезском щелочном массиве (Таджикистан) и концентрировании в них цезия // Записки РМО, 2022, т. 151, с. 102—122.

Alberti A., Sacerdoti M., Quartieri S., Vezzalini G. Heating-induced phase transformation in zeolite brewsterite: new 4- and 5-coordinated (Si,Al) sites // Phys. Chem. Miner., 1999, v. 26, p. 181—186.

Angel R.J. Feldspars and their reactions / Ed. I. Parsons. Netherlands, Springer, 1994, 680 p.

Angel R.J., Ross N.L., Seifert F., Fliervoet T.F. Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate // Nature, 1996, v. 384, p. 441—444.

Angel R.J., Sochalski-Kolbus L.M., Tribaudino M. Tilts and tetrahedra: the origin of the anisotropy of feldspars // Am. Mineral., 2012, v. 97, p. 765—778.

Bakakin V.V., Rylov G.M., Alekseev V.I. Refinement of the crystal structure of horlbathite $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ // Kristallografiya, 1974, v. 19, p. 1283—1285.

Bambauer H.U., Nager H.E. Gitterkonstanten und displazive Transformation synthetischer Erdalkalifeldspäte. I. System $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Neues Jahrb. Mineral. Abh., 1981, v. 141, p. 225—239.

Bokij G.B., Borutsky B.E. Minerals, v. 1. Framework silicates, Issue 1. Silicates with broken frameworks. Feldspars. Moscow, Nauka, 2003, 583 p.

Boruntea C.R., Vennestrøm P., Lundegaard L.F. K-paracelsian ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \times \text{H}_2\text{O}$) and identification of a simple building scheme of dense double-crankshaft zeolite topologies // IUCrJ, 2019, v. 6, p. 66—71.

Brun E., Ghose S. Nuclear magnetic resonance spectrum of ^{11}B and B–Si order in danburite, $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3031—3033.

Bykov M., Bykova E., Hanfland M., Liermann H.-P., Kremer R.K., Glaum R., Dubrovinsky L., van Smaalen S. High-pressure phase transformations in TiPO_4 : a route to pentacoordinated phosphorus // Angew. Chem., 2016, v. 55, p. 15053—15057.

Bykova E., Bykov M., Černok A., Tidholm J., Simak S.I., Hellman O., Belov M.P., Abrikosov I.A., Liermann H.-P., Hanfland M., Prakapenka V.B., Prescher C., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. Metastable silica high pressure polymorphs as structural proxies of deep Earth silicate melts // Nat. Commun., 2018, v. 9, p. 4789.

Chiari G., Gazzoni G., Craig J.R., Gibbs G.V., Louisnathan S.J. Two independent refinements of the structure of paracelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Am. Mineral., 1985, v. 70, p. 969—974.

- Dal Bo F., Hatert F., Baijot M.** Crystal chemistry of synthetic $M^{2+}Be_2P_2O_8$ ($M^{2+} = Ca, Sr, Pb, Ba$) // *Can. Mineral.*, 2014, v. 52, p. 337—350.
- Dana E.S.** Dana's system of mineralogy. New York, John Wiley & Sons, 1892, 1134 p.
- Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.** Rock-forming minerals, v. 4A. Framework silicates: feldspars. London, Geol. Soc., 2001, 973 p.
- Đorđević T.** $Ba(ZnAsO_4)_2 \times H_2O$, a non-centrosymmetric framework structure related to feldspar // *Eur. J. Mineral.*, 2011, v. 23, p. 437—447.
- Dove M.T., Cool T., Palmer D.C., Putnis A., Salje H., Winkler B.** On the role of Al–Si ordering in the cubic-tetragonal phase transitions of leucite // *Am. Mineral.*, 1993, v. 78, p. 486—492.
- Dove M.T., Pryde A.K.A., Keen D.A.** Phase transitions in tridymite studied using 'Rigid Unit Mode' theory, Reverse Monte Carlo methods and molecular dynamics simulations // *Mineral. Mag.*, 2000, v. 64, p. 267—283.
- Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T.** Compressibility mechanisms of alkali feldspars; new data from reedmergerite // *Am. Mineral.*, 1999, v. 84, p. 333—340.
- Finger L.W., Hazen R.M.** Systematics of high-pressure silicate structures // *Rev. Mineral. Geochem.*, 2000, v. 41, p. 123—155.
- Finkelstein G.J., Dera P.K., Duffy T.S.** Phase transitions in orthopyroxene (En_{90}) to 49 GPa from single-crystal X-ray diffraction // *Phys. Earth Planet. Inter.*, 2015, v. 244, p. 78—86.
- Gorelova L.A., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S.** Thermal expansion of borosilicate $SrB_2Si_2O_8$ // *Glass Phys. Chem.*, 2012, v. 38, p. 872—875.
- Gorelova L.A., Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S.** High-temperature behavior of danburite-like-borosilicates $MB_2Si_2O_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // *Phys. Chem. Glasses*, 2015, v. 56, p. 189—196.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Aprilis G., Dubrovinsky L.S., Krivovichev S.V.** Pentacoordinated silicon in the high-pressure modification of datolite, $CaBSiO_4(OH)$ // *Inorg. Chem. Front.*, 2018, v. 5, p. 1653—1660.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V.** High pressure phase transitions of paracelsian $BaAl_2Si_2O_8$ // *Sci. Rep.*, 2019, v. 9, p. 12652.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Winkler B., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S.** Pressure-induced phase transitions in danburite-type borosilicates // *J. Phys. Chem. C*, 2020, v. 124, p. 26048—26061.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V.** Crystal structure evolution of slawsonite $SrAl_2Si_2O_8$ and paracelsian $BaAl_2Si_2O_8$ upon compression and decompression // *J. Phys. Chem. C*, 2021a, v. 125, p. 13014—13023.
- Gorelova L., Vereshchagin O., Kasatkin A.** Thermal expansion and polymorphism of slawsonite $SrAl_2Si_2O_8$ // *Minerals*, 2021b, v. 11, p. 1150.
- Gorelova L., Pakhomova A., Aprilis G., Yin Y., Laniel D., Winkler B., Krivovichev S., Pekov I., Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L.** Edge-sharing BO_4 tetrahedra and penta-coordinated silicon in the high-pressure modification of $NaBSi_3O_8$ // *Inorg. Chem. Front.*, 2022, v. 9, p. 1735—1742.
- Gorelova L., Vereshchagin O., Aslandukov A., Aslandukova A., Spiridonova D., Krzhizhanovskaya M., Kasatkin A., Dubrovinsky L.** Hydroxylherderite ($Ca_2Be_2P_2O_8(OH)_2$) stability under extreme conditions (up to 750 °C / 100 GPa) // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2023a, v. 106, p. 2622—2634.
- Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Rassomakhin M.A.** $CaAl_2Si_2O_8$ polymorphs: Sensitive geothermometers and geospeedometers // *Geosci. Front.*, 2023b, v. 14, p. 101458.
- Griffen D.T., Ribbe P.H., Gibbs G.V.** The structure of slawsonite, a strontium analog of paracelsian // *Am. Mineral.*, 1977, v. 62, p. 31—35.
- Henderson M.B.** Composition, thermal expansion and phase transitions in framework silicates: revisitation and review of natural and synthetic analogues of nepheline-, feldspar- and leucite-mineral groups // *Solids*, 2021, v. 2, p. 1—49.
- Hu Y., Kiefer B., Bina C.R., Zhang D., Dera P.K.** High-pressure γ - $CaMgSi_2O_6$: does penta-coordinated silicon exist in the Earth's mantle? // *Geophys. Res. Lett.*, 2017, v. 44, p. 11340—11348.
- Huong L.T.-T., Otter L.M., Haeger T., Ullmann T., Hofmeister W., Weis U., Jochum K.P.** A new find of danburite in the Luc Ten mining area, Vietnam // *Gems Gemol.*, 2016, v. 52, p. 393—401.
- Kimata M.** Crystal structure of $KBSi_3O_8$ isostructural with danburite // *Mineral. Mag.*, 1993, v. 57, p. 157—164.
- Klaska R., Jarchow O.** $KGaGe_3O_8$, ein Paracelsian-Typ mit einwertigem Kation // *Naturwissenschaften*, 1977, v. 64, p. 92.

- Krivovichev S.V.** Feldspar polymorphism: diversity, complexity, stability // *Zap. RMO*, 2020, v. 149, p. 16—66.
- Krzhizhanovskaya M.G., Gorelova L.A., Bubnova R.S., Pekov I.V., Krivovichev S.V.** High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ (datolite), $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ ('bakerite') and $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ (synthetic analogue of okayamalite) // *Phys. Chem. Miner.*, 2018, v. 45, p. 463—473.
- Levin E.M., Ugrinic G.M.** The system barium oxide—boric oxide—silica // *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 1953, v. 51, p. 37—56.
- Liebau F.** Pentacoordinated silicon intermediate states during silicate condensation and decondensation. Crystallographic support // *Inorg. Chim. Acta*, 1984, v. 89, p. 1—7.
- Liu Zh., Chen Zh., Weng L., Tu B., Zhao D.** Synthesis and structure of a new aluminum germanate molecular sieve KAlGe_3O_8 // *J. Fudan Univ. (Nat. Sci.)*, 2003, v. 42, p. 961—966.
- Matýšek D., Jirásek J.** Occurrences of slawsonite in rocks of the teschenite association in the Podbeskydí piedmont area (Czech Republic) and their petrological significance // *Can. Mineral.*, 2016, v. 54, p. 1129—1146.
- McCauley R.A.** Polymorphism and dielectric electric properties of Ba- and Sr-containing feldspars // *J. Mater. Sci.*, 2000, v. 35, p. 3939—3942.
- Mookherjee M., Mainprice D., Maheshwari K., Heinonen O., Patel D., Hariharan A.** Pressure induced elastic softening in framework aluminosilicate-albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) // *Sci. Rep.*, 2016, v. 6, p. 34815.
- Mrose M.E.** Hurlbutite, $\text{CaBe}_2(\text{PO}_4)_2$, a new mineral // *Am. Mineral.*, 1952, v. 37, p. 931—940.
- Neuhaus A.** Synthese, Strukturverhalten + Valenzzustände der anorganischen Materie im Bereich hoher + höchster Drucke // *Chimia*, 1964, v. 18, p. 93—103.
- Pakhomova A.S., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Gasharova B., Liermann H.P., Mezouar M., Gorelova L.A., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.** Closer look into close packing: pentacoordinated silicon in the high-pressure polymorph of danburite // *IUCrJ*, 2017, v. 4, p. 671—677.
- Pakhomova A., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Krivovichev S., Belov M.P., Abrikosov I.A., Dubrovinsky L.** Penta- and hexa-coordinated beryllium and phosphorus in high-pressure modifications of $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$ // *Nat. Commun.*, 2019, v. 10, p. 2800.
- Pakhomova A., Simonova D., Koemets I., Koemets E., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Fedotenko T., Prakapenka V., Dubrovinsky L.** Polymorphism of feldspars above 10 GPa // *Nat. Commun.*, 2020, v. 11, p. 2721.
- Palmer D.C., Dove M.T., Ibberson R.M., Powell B.M.** Structural behavior, crystal chemistry, and phase transitions in substituted leucite: High resolution neutron powder diffraction studies // *Am. Mineral.*, 1997, v. 82, p. 16—29.
- Parsons I.** Feldspars and their reactions. Dordrecht, Kluwer, 1994, 650 p.
- Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E., Hawthorne F.C.** Maleevite, $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, and pekovite, $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, new mineral species from the Dara-I-Pioz Alkaline Massif, northern Tajikistan: description and crystal structure // *Can. Mineral.*, 2004, v. 42, p. 107—119.
- Qin N., Kržmanc M.M., Meden A., Suvorov D.** Structural investigation of $\text{K}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_{2-x}\text{Ge}_{2+x}\text{O}_8$ solid solutions using the X-ray Rietveld method // *J. Solid State Chem.*, 2009, v. 182, p. 1666—1672.
- Rao C., Wang R., Hatert F., Gu X., Ottolini L., Hu H., Dong C., Dal Bo F., Baijot M.** Strontiohurlbutite, $\text{SrBe}_2(\text{PO}_4)_2$, a new mineral from Nanping No. 31 pegmatite, Fujian Province, Southeastern China // *Am. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 494—499.
- Ratkin V.V., Eliseeva O.A., Pandian M.S., Orekhov A.A., Mohapatra M., Vishnu Priya S.K.** Stages and formation conditions of productive mineral associations of the Dalnegorsk borosilicate deposit, Sikhote Alin // *Geol. Ore Deposits*, 2018, v. 60, p. 672—684.
- Shannon R.D.** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1976, v. 32, p. 751—767.
- Shepard C.U.** Notice of danburite, a new mineral species // *Am. J. Sci. Arts*, 1839, v. 35, p. 137—139.
- Sleight A.W.** Thermal contraction // *Endeavor*, 1995, v. 19, p. 64—68.
- Smith J.V.** Enumeration of 4-connected 3-dimensional nets and classification of framework silicates. II. Perpendicular and near-perpendicular linkages from 4.82, 3.122 and 4.6.12 nets // *Am. Mineral.*, 1978, v. 63, p. 960—969.
- Smith J.V., Brown W.L.** Feldspar minerals, v. 1. Crystal structures, physical, chemical and microstructural properties. Berlin—Heidelberg, Springer, 1988, 828 p.
- Smith J.V., Rinaldi F.** Framework structures formed from parallel four- and eight-membered rings // *Mineral. Mag.*, 1962, v. 33, p. 202—212.
- Spencer L.J.** Barium feldspars (celsian and paracelsian) from Wales // *Mineral. Mag.*, 1942, v. 26, p. 231—245.

- Sugiyama K., Takeuchi Y.** Unusual thermal expansion of a B–O bond in the structure of danburite $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // *Z. Kristallogr.*, 1985, v. 173, p. 293—304.
- Tacconi E.** Di un silicato di alluminio e bario dei calcefiri di Candoglia in valle del Toce // *Rend. R. Ist. Lombardo Sci. Lett. (Milano)*, 1905, v. 38, p. 636—643.
- Tagai T., Hoshi T., Suzuki M., Kato A., Matsubara S.** A new modification of slawsonite, $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // *Z. Kristallogr.*, 1995, v. 210, p. 741—745.
- Tasáryová Z., Frýda J., Janoušek V., Racek M.** Slawsonite-celsian-hyalophane assemblage from a picrite sill (Prague Basin, Czech Republic) // *Am. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 2272—2279.
- Tripathi A., Parise J.B.** Hydrothermal synthesis and structural characterization of the aluminogermanate analogues of JBW, montesommaite, analcime and paracelsian // *Microporous Mesoporous Mater.*, 2002, v. 52, p. 65—78.
- Vereshchagin O.S., Frank-Kamenetskaya O.V., Kuz'mina M.A., Chernyshova I.A., Shilovskikh V.V.** Effect of magnesium on monohydrocalcite formation and unit-cell parameters // *Am. Mineral.*, 2021, v. 106, p. 1294—1305.
- Zabukovec-Logar N., Mrak M., Kaučič V., Golobič A.** Synthesis and structures of two ammonium zinc gallophosphates: analcime and paracelsian analogs // *J. Solid State Chem.*, 2001, v. 156, p. 480—486.