

ОБЗОРЫ

УДК 548.3

**КРИСТАЛЛОГРАФИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ
БЕЗВОДНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ
И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ****М.Г. Кржижановская¹, Р.С. Бубнова^{1,2}, С.К. Филатов¹**¹ Санкт-Петербургский государственный университет² Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург

E-mail: krzhizhanovskaya@mail.ru

Статья поступила 13 февраля 2014 г.

Приведен краткий обзор кристаллических структур и термического поведения безводных боратосиликатов щелочных и щелочноземельных металлов. В силикоборатах ($B/Si > 1$) встречаются атомы бора в треугольной и тетраэдрической координациях, как и в боратах; в двух из трех известных силикоборатов обнаружены уникальные слоистый и цепочечный полианионы. Известные боросиликаты ($B/Si \leq 1$) являются каркасными, каркасы образованы тетраэдрически координированными атомами бора и кремния; некоторые боросиликаты принадлежат известным структурным типам алюмосиликатов, другие лишь структурно подобны им и модификациям кремнезема, их тетраэдрические каркасы топологически идентичны каркасам алюмосиликатов и SiO_2 . Исключение составляют боросиликаты $Li_4V_4Si_8O_{24}$ и лисицынит $KBSi_2O_6$, формирующие оригинальные каркасы. В соответствии с близостью химического состава и общностью кристаллического строения, термическое поведение боросиликатов оказывается близким к поведению алюмосиликатов и силикатов, при этом температуры образования, полиморфных превращений, плавления боросиликатов существенно ниже.

Ключевые слова: боратосиликаты, кристаллохимия, полиморфизм, термическое расширение.

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликатные материалы долгое время исследовались в связи с их склонностью к стеклообразованию и многочисленными уникальными свойствами получаемых из них стекол. По сравнению с силикатными стеклами боросиликатные стекла обладают более высокой химической и термической стойкостью, что позволяет применять их повсеместно: от изготовления бытовой посуды вплоть до захоронения высокорadioактивных отходов [1, 2 и др.]. Кристаллические боросиликаты менее исследованы.

Кристаллохимия и систематика природных и синтетических боросиликатов щелочных металлов изложены в монографии 2008 г. [3]. За прошедшее время расширилась кристаллохимия боросиликатов щелочноземельных металлов — обнаружены новые цепочечный и слоистый полианионы [4, 5]. По данным базы ICSD 2012/2, два десятка структур безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов составляют порядка одной трети всех известных природных и синтетических боросиликатов, т.е. являются представительной частью данного класса соединений. Известны два подхода к систематике этих соединений. Боратосиликаты рассматриваются как отдельный сет или отряд среди борсодержащих силикатов [6, 7]. В систематике боратов [8] силикобораты выделены в отдельный сет боратов со смешанными

анионами, в этом сете выделяются силикобораты, т.е. бораты, содержащие подчиненные количества кремния, и боросиликаты, содержащие подчиненные количества бора. В минералогической классификации Штрунца—Никеля [9] силикобораты относятся к различным классам соединений: силикобораты рассматриваются в классе боратов, в то время как боросиликаты — в силикатах (подкласс силикатов с дополнительными анионами).

Кристаллохимически силикобораты близки боратам — атомы бора могут иметь треугольную и тетраэдрическую координации в одной структуре, атомы кремния — тетраэдрическую координацию, т. е. в силикоборатах существует два типа анионных полиэдров — треугольники и тетраэдры, как и в боратах. Треугольная координация бора в силикоборатах сохраняется приблизительно до соотношения $B:Si \geq 1$; например в минерале жадерите $LiNaSiB_3O_7(OH)$ соотношение $B:Si = 3$ (ICSD 2012/2, № 249311), в говлите $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$ $B:Si = 5$ (ICSD 2012/2, № 202665) и т.п. Исключение составляют фазы группы турмалина с идеализированной формулой $(X)(Y_3)(Z_6)Si_6O_{18}(BO_3)_3(W)_4$, в структуре которых содержатся атомы бора в тройной координации, хотя $B:Si = 0,5$. В последнее время вследствие уникальных структурно-чувствительных свойств боратов, кристаллохимия боратов, в том числе и термокристаллохимия, оказалась хорошо разработанной, в ее основе лежит существование одновременно атомов бора в треугольниках BO_3 и тетраэдрах BO_4 , которые, конденсируясь, формируют жесткие борокислородные группы, не меняющие конфигурацию и размеры от структуры к структуре и с повышением температуры [3, 10].

При соотношении $B:Si \leq 1$ атомы бора и кремния координированы тетраэдрически, например в стиллуэллите-(Ce) (stillwellite-(Ce)) $CeBSiO_5$ (№ 28026-ICSD), в $LiBSiO_4$ [11] и т.п. Можно говорить о структурной близости боросиликатов к силикатам и алюмосиликатам: атомы бора и кремния координированы четырьмя атомами кислорода или гидроксильными группами; конденсация боросиликатов подчиняется правилам конденсации силикатов — в большинстве структур боро- и кремнекислородные тетраэдры связаны между собой через вершины, образуя каркас, нередко проявляется статистическое распределение атомов бора и кремния в одной системе кристаллографически эквивалентных позиций. Довольно хорошо, особенно по сравнению с другими классами соединений, изучена сопоставительная (или динамическая, в отличие от статической или комнатной) кристаллохимия силикатов, включающая, прежде всего, кристаллохимию высоких температур и высоких давлений. Структурное родство боросиликатов с силикатами и алюмосиликатами обуславливает подход к описанию их структур. В алюмосиликатах, обедненных алюминием, с меняющимся соотношением $Al:Si$ от 1:1 до 1:12, атомы алюминия располагаются в тетраэдрах, как и атомы кремния. При замещении атомов Al^{3+} более мелкими атомами B^{3+} формируются структурно близкие боросиликаты, в которых атомы B^{3+} , подобно Si^{4+} , имеют только тетраэдрическую координацию.

Сравнительный анализ боросиликатов с борофосфатами, выполненный в [12], выявил их различие: отсутствие конденсации тетраэдров PO_4 через общие вершины в борофосфатах (встречаются только изолированные друг от друга тетраэдры PO_4), в то время как в боросиликатах тетраэдры SiO_4 нередко при конденсации оказываются связанными через общие вершины. В смешанных анионах центральная часть образована тетраэдрами малозарядных ионов (B^{3+}), в то время как декорирующие центральную часть тетраэдры заполнены более высоковалентными атомами (Si^{4+} , P^{5+}). Кремний в боросиликатах образует собственные постройки, вплоть до слоев и каркасов, т.е. склонность боросиликатов к полимеризации значительно выше, чем у борофосфатов. Этот вывод представляется естественным, он согласуется с обобщением, охватывающим все важнейшие кислородные соединения [13].

В данной статье рассмотрены результаты дальнейших сравнительных исследований боратосиликатов, а именно их строения и термического поведения — термического расширения, разложения и/или плавления.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРАТОСИЛИКАТОВ

Двенадцать известных структурных типов боратосиликатов разной размерности изображены на рис. 1. При описании кристаллических структур мы придерживались структурного подхода, располагаются структурные типы по мере возрастания размерности полианиона.

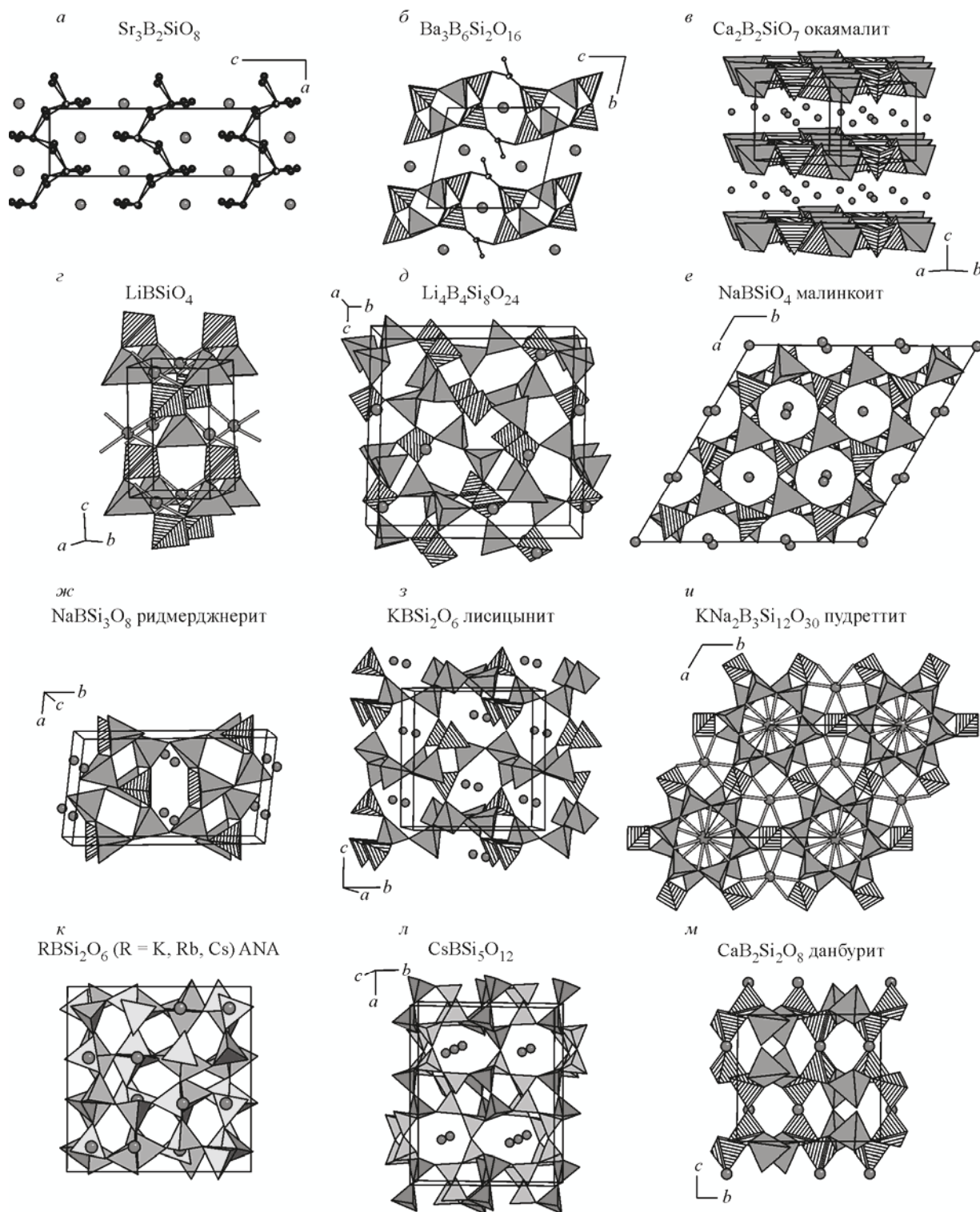


Рис. 1. Структурные типы щелочных и щелочноземельных боросиликатов (а—и) и силикоборатов (к—м) по данным базы ICSD 2012/2. Темные тетраэдр — Si, штрихованные — B, светлые без штриховки B,Si; сферы — щелочные и щелочноземельные катионы

1D и 2D силикобораты ($B/Si \geq 1$). Эти соединения относительно редки по сравнению с боросиликатами. В описываемых нами системах известно всего 4 соединения, структуры трех из них расшифрованы, в двух обнаружены уникальные полианионы. Синтетический силикоборат $Sr_3B_2SiO_8$, по данным [4], имеет минимальную размерность аниона, представляет собой псевдоцепочечную структуру, в которой зигзагообразные цепи образованы $(Si,B)-O$ полиэдрами со статистически распределенными в цепи кремнием и бором, имеющими сильно разупорядоченную координацию кислородом (см. рис. 1, *a*). Мостиковые атомы кислорода в цепи имеют неполную заселенность, поэтому соединение можно рассматривать и как псевдоостровное.

Силикоборат $Ba_3B_6Si_2O_{16}$ [5] имеет слоистую структуру, в которой 4 независимых полиэдра (идеализированно BO_3 , SiO_4 и 2 BO_4 полиэдра) заняты частично разупорядоченными атомами бора и кремния (см. рис. 1, *b*). Один из двух атомов бария расположен внутри слоя и второй между слоями.

Природный силикоборат окаямалит, $Ca_2B_2SiO_7$ [14] (см. рис. 1, *в*), по данным уточнения порошковых данных методом Ритвельда, изоструктурен слоистому гейлениту $Ca_2Al_2SiO_7$ (#160329—ICSD) и другим соединениям группы мелилита. Слои в структуре окаямалита состоят из тетраэдров SiO_4 и групп из сдвоенных тетраэдров B_2O_7 , кальций расположен между слоями. По данным [15], $Ca_2B_2SiO_7$ может быть получен при нагревании датолита.

3D боросиликаты ($B/Si \leq 1$). Все известные на данный момент природные и синтетические боросиликаты этой группы с соотношением $B/Si \leq 1$ являются каркасными (см. рис. 1, *г—м*). В каркасах тетраэдры, заполненные бором, кремнием или их смесью, соединяются через вершины в разнообразные кольца, образуя крупные полости, в которых располагаются щелочные или щелочноземельные катионы. Среди колец самыми распространенными являются 6-членные кольца, они присутствуют в структурах всех боросиликатов исследуемой группы. Следующими по распространенности являются 4-членные кольца ($Li_4B_4Si_8O_{24}$, $NaBSiO_4$, $MBSi_3O_8$ ($M = Na, K$), $MBSi_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs$), $NaKB_3Si_{12}O_{30}$, $CsBSi_5O_{12}$, $M(B+Si)_4O_8$ ($M = K, Ca, Sr, Ba$)), далее идут кольца из восьми ($NaBSiO_4$, $MBSi_3O_8$, $MBSi_2O_6$, $CsBSi_5O_{12}$, $M(B+Si)_4O_8$) и пяти ($Li_4B_4Si_8O_{24}$, лисицынит $KBSi_2O_6$, $CsBSi_5O_{12}$) тетраэдров. Боросиликаты ($B/Si \leq 1$), за исключением $Li_4B_4Si_8O_{24}$ и лисицынита $KBSi_2O_6$, структурно подобны алюмосиликатам и модификациям кремнезема: $LiBSiO_4$ относится к оригинальному структурному типу, хотя имеет каркас типа кристобалита [11], каркасы моноклинной [16] и гексагональной [17] модификаций $NaBSiO_4$ идентичны тридимитовому каркасу, соединения $MBSi_3O_8$ ($M = Na$ [18], K [19]) изоструктурны полевым шпатам, пудреттит $NaKB_3Si_{12}O_{30}$ [20] подобен оссумилиту, $MBSi_2O_6$ ($M = K$ [21, 22], Rb [22, 23], Cs [24]) принадлежат типу ANA (анальцим) с топологически идентичным каркасом — 4 разных структурных типа, $CsBSi_5O_{12}$ [25] изоструктурен $CsAlSi_5O_{12}$, соединения $M(B+Si)_4O_8$ ($M = K$ [26], Ca [27], Sr [28], Ba [28]) подобны парацельзиану $BaAl_2Si_2O_8$.

3D боросиликаты представлены в основном двумя группами каркасных боросиликатов $M(B+Si)_4O_8$ и $MBSi_2O_6$. Первая группа, в основе строения фаз которой лежат топологически идентичные каркасы, в свою очередь делится на фазы $MBSi_3O_8$ ($M = Na, K$) полевошпатового строения (моноклинная и триклинная симметрия) и $M(B+Si)_4O_8$ ($M = K, Ca, Sr, Ba$) — группа данбурита (ромбическая симметрия). $MBSi_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs$) кристаллизуются в структурном типе анальцима ANA.

Группа боросиликатов $MBSi_3O_8$ ($M = Na, K$), кристаллизующихся со структурой полевого шпата, представлена тремя разновидностями, различающимися распределением бора и кремния по тетраэдрам и/или симметрией (рис. 2). Природный боросиликат ридмерджерит (reedmergnerite) $NaBSi_3O_8$ (триклинная, $C-1$) [18] (см. рис. 2, *a*) и синтетический низкотемпературный боросиликат $NaBSi_3O_8$ [18] характеризуются полным (или близким к полному) упорядочением бора и кремния по тетраэдрическим позициям. Синтетический высокотемпературный боросиликат $NaBSi_3O_8$ (триклинная, $C-1$) [18] (см. рис. 2, *b*) имеет каркас, в котором две позиции практически полностью заняты кремнием (доля Si 0,95 и 0,98), одна обогащена бором (доля B 0,8) и последняя содержит 0,86 Si . Каркас $KBSi_3O_8$ (моноклинная, $C2/m$) [19]

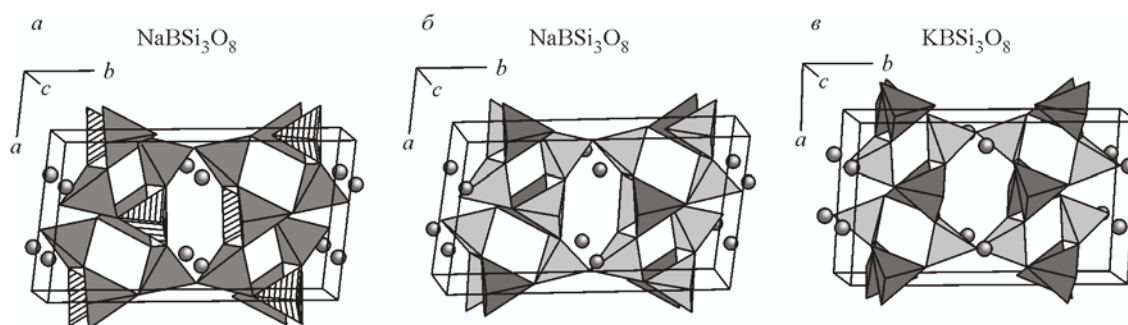


Рис. 2. Разновидности боросиликатов со структурой полевого шпата

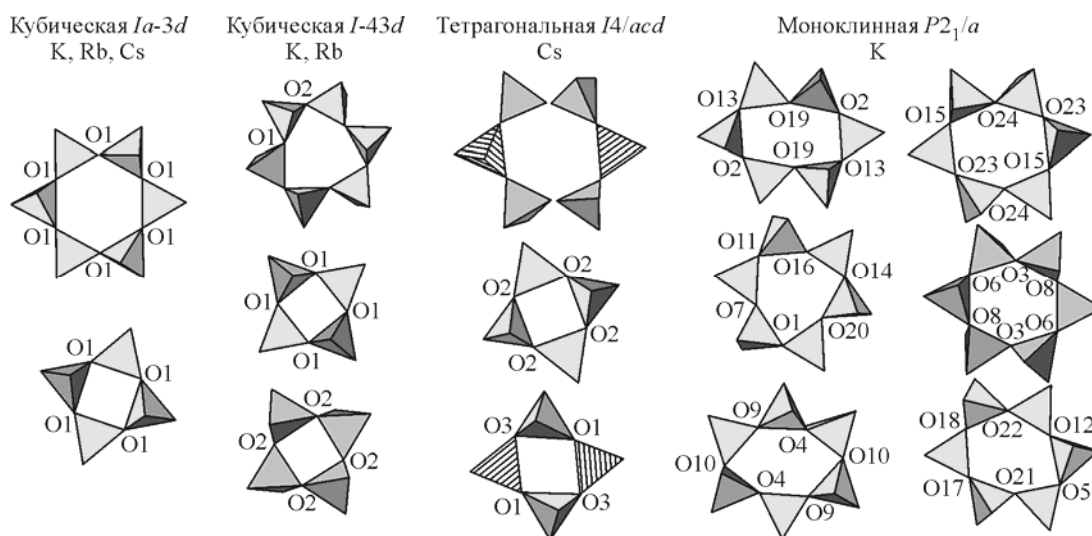


Рис. 3. Разновидности боролейцитов—борополлуцитов

(см. рис. 2, в) содержит две неэквивалентные тетраэдрические позиции, одна из которых обогащена кремнием, а другая содержит бор и кремний приблизительно в равных пропорциях.

По данным разных авторов [18, 19], боросиликаты полевошпатового строения могут быть получены исключительно с использованием гидротермального синтеза.

Группа боросиликатов $M(B+Si)_4O_8$ ($M = K, Ca, Sr, Ba$) содержит 4 ромбических изоструктурных соединения, кристаллизующихся с каркасом, топологически идентичным парацельзиану $BaAl_2Si_2O_8$. Щелочноземельные представители этой группы встречаются в природе в виде минералов данбурит $CaB_2Si_2O_6$ [27], пековит $SrB_2Si_2O_6$ [28] и малеевит $BaB_2Si_2O_6$ [28]. Трехмерные каркасы образованы 4-, 6- и 8-членными кольцами. Кристаллохимической особенностью этих каркасов, по-видимому, можно считать уникальную схему распределения атомов бора и кремния, при которой три из пяти независимых атомов кислорода являются мостиковыми в димерах $SiBO_7$, один в Si_2O_7 и один в B_2O_7 , в отличие, например, от анортита $CaAl_2Si_2O_6$ или парацельзиана $BaAl_2Si_2O_8$, где полностью реализовано чередование тетраэдров BO_4 и SiO_4 в соответствии с правилом Левенштейна [29]. Соединение $KBSi_3O_8$ синтезировано в работе [26] в гидротермальных условиях. В его каркасе, изоструктурном данбуритовому, один из двух независимых тетраэдров практически полностью заполнен кремнием, а во втором бор и кремний находятся приблизительно в равных долях, подобно тому, как это выполнялось в полевошпатовой структуре $KBSi_3O_8$ [19]. Таким образом, в обеих модификациях $KBSi_3O_8$ наблюдается нарушение правила Левенштейна.

Группа боросиликатов $MBSi_2O_6$ ($M = K, Rb, Cs$), принадлежащих структурному типу ANA (analcime), содержит 7 представителей, относящихся к одному из четырех возможных типов симметрии — структурных типов (рис. 3), и является, по-видимому, самой представительной группой в ряду щелочных боросиликатов. Синтетические соединения с формулами

KBSi_2O_6 и CsBSi_2O_6 иногда условно в литературе называют боролейцитом и борополлуцитом соответственно. В природе встречается только минерал кирхгоффит/Kirchhoffite [30] — тетрагональная модификация CsBSi_2O_6 (единственная из боросиликатов фаза АНА-типа, демонстрирующая упорядоченное распределение В и Si по тетраэдрам). Самую высокую кубическую симметрию ($Ia-3d$) имеет синтетический борополлуцит CsBSi_2O_6 [31, 24] (см. рис. 3, а) и высокотемпературные модификации боролейцитов калия [32] и рубидия [33]. В $Ia-3d$ каркасе, имеющем одну позицию для атомов О (общая позиция $O1\ 96h$) и одну Si/В (частная позиция $48g$), формируется по одному независимому 4-, 6- и 8-членному кольцу. Кольца образуют полости разного размера и каналы вдоль направления $[111]$, в которых располагаются щелочные катионы. Низкотемпературные модификации KBSi_2O_6 и RbBSi_2O_6 также кристаллизуются в кубической симметрии, но имеют нецентросимметричную пространственной группе $I-43d$. В связи с понижением симметрии, в структуре появляются две неэквивалентные позиции атомов кислорода и два типа четверных колец (см. рис. 3). Наиболее низкосимметричная моноклинная модификация ($P2_1/a$), полученная методом гидротермального синтеза в работах [34, 35], содержит 4 независимых позиции атомов К, 12 тетраэдрических позиций со статистически распределенными бором и кремнием и 24 позиции для атомов кислорода. В связи с этим количество независимых колец в структуре также увеличивается: на рис. 3 приведены шесть типов 6-членных колец моноклинной модификации боролейцита.

В группе АНА-типа модификация $I-43d$ известна лишь для боросиликатов. Самая высокосимметричная кубическая $Ia-3d$ структура борополлуцита является структурным аналогом высокотемпературных модификаций лейцита и поллуцита, а кирхгоффит изоструктурен их низкотемпературным тетрагональным формам. Моноклинная форма ($P2_1/a$) боролейцита, по видимому, является наиболее близкой по строению к моноклинным дегидратированным [36 и др.] и Ag-замещенной [37] формам анальцимов.

ХИМИЧЕСКИЕ (КОМПОЗИЦИОННЫЕ) И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЦЕПОЧЕЧНЫХ И СЛОИСТЫХ БОРАТОСИЛИКАТОВ

Фазообразование. 1D и 2D боратосиликаты щелочноземельных металлов формируются методом твердофазных реакций с образованием на начальных этапах промежуточных фаз, сначала образуются бораты, на следующей стадии — более тугоплавкие силикаты и затем боратосиликаты [4, 5]. Формирование $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердых растворов на его основе $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ показано на примере образования $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ в процессе ступенчатого твердофазного синтеза (рис. 4, а): при $900\text{ }^\circ\text{C}/3\text{ ч}$ первыми образуются как промежуточные продукты бораты $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, также заметны следы Sr_2SiO_4 ; выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ появляются следы $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$; длительная выдержка при $900\text{ }^\circ\text{C}/72\text{ ч}$ показывает, что искомая фаза начинает формироваться при этой температуре. На первой стадии появления ее дифракционные пики сдвинуты относительно значений 2θ , вычисленных по структурным данным. При дальнейшей термообработке пики смешаются в сторону уменьшения углов (см. рис. 4, а), что свидетельствует об увеличении параметров ячейки, т.е. постепенном увеличении содержания кремнезема в составе силикобората. После обжига при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ параметры ячейки не изменяются. Данное предположение подтверждается существованием твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ ($x = 0-0,86$), полученных вдоль псевдобинарного сечения $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5-\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ как кристаллизацией из расплава, так и методом твердофазных реакций в [38].

На диаграмме $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [39] борат $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ является ближайшим соседом боросиликата $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, их кристаллические структуры схожи (см. рис. 4, в). Структура $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ [40] (моноклинная группа $P2_1/c$) состоит из изолированных диортогрупп B_2O_5 из двух треугольников, связанных через вершины (см. рис. 4, в, слева). По сравнению с $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$, борат $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ имеет в 2 раза больший объем благодаря удвоенному параметру a ($a \rightarrow 2b$ на рис. 4, в). Замещение бора на кремний сопровождается внедрением дополнительных атомов кислорода между димерами B_2O_5 (см. рис. 4, в), в результате чего образуются псевдоцепочки в твердых растворах $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$. Параметры ячейки закономерно уменьшаются с уменьшением количества SiO_2

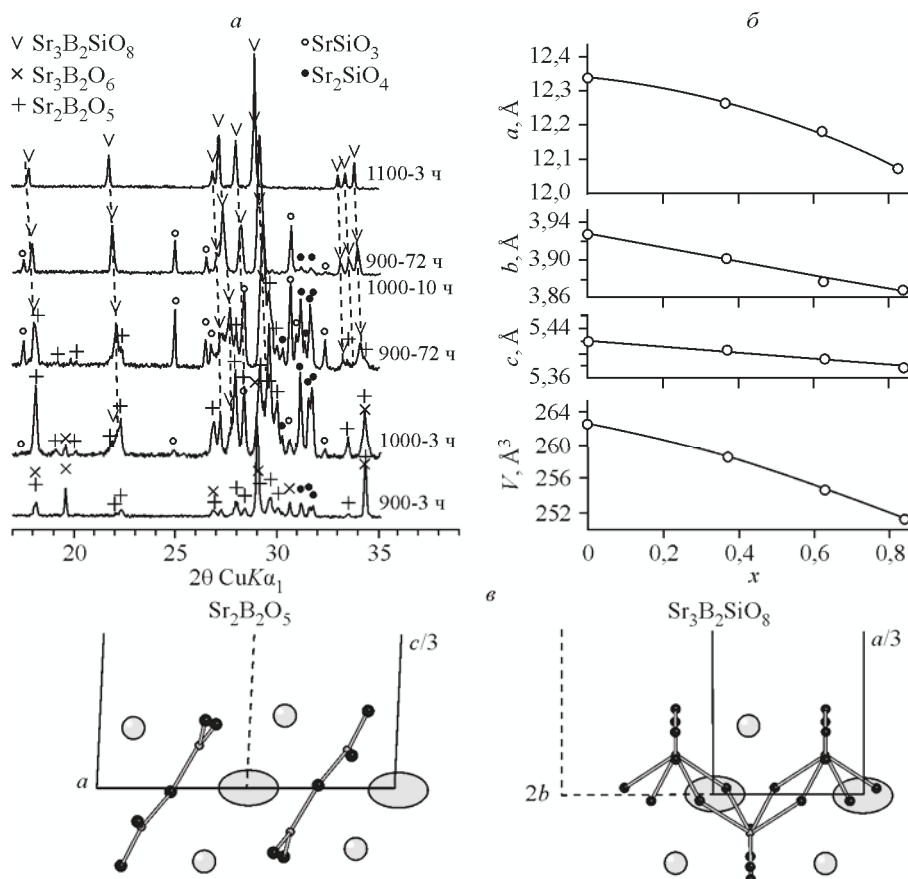


Рис. 4. Образование $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердых растворов на его основе: изменение дифракционной картины стехиометрической смеси $3\text{SrO} \times 1\text{B}_2\text{O}_3 \times 1\text{SiO}_2$ ($\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$) в зависимости от термообработки ($^\circ\text{C}/\text{ч}$) (а); параметры ячейки твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ (б); сопоставление фрагментов структур $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ и $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [4] (в)

(см. рис. 4, б). Фазовый переход твердых растворов $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x} \leftrightarrow \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, происходящий через узкую область несмесимости вблизи $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, обусловлен различием в симметрии. Силикобораты $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и твердые растворы на его основе $\text{Sr}_{3-x}\text{B}_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{8-3x}$ стабильны выше 800°C , при отжиге $800^\circ\text{C}/172 \text{ ч}$ они распадаются на бораты и силикаты стронция [38].

Соединение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, являющееся единственной стабильной фазой в системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [41], формируется аналогично в процессе твердофазного синтеза [5]: сначала кристаллизуются бораты как промежуточные продукты, и снова параметры ячейки $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ возрастают с увеличением времени или температуры обжига, что может свидетельствовать о постепенном вхождении кремния в структуру силикатобората.

Термическое расширение. Оба соединения, $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, изученные методом терморентгенографии, характеризуются анизотропией теплового расширения (рис. 5). Главные значения тензора термического расширения для Sr-силикобората $\alpha_a = -1$, $\alpha_b = 23$, $\alpha_c = 14$ и $\alpha_V = 36$ при 25°C ; $\alpha_a = -1$, $\alpha_b = 23$, $\alpha_c = 5$ и $\alpha_V = 27 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при 600°C [4]; для $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ $\alpha_{11} = 8$, $\alpha_{22} = 15$, $\alpha_{33} = 8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [5], при этом средние линейные коэффициенты $\langle \alpha \rangle$ 12 (Sr) и 10 (Ba) $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ близки $\langle \alpha \rangle$ боратов (14 (Sr) и 10 (Ba) $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [3, 10].

Принимая во внимание цепочечный и слоистый характер структур $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ и $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (см. рис. 1, а и б соответственно), естественно ожидать типичного расширения с минимумом вдоль цепочки в случае Sr и максимумом вдоль нормали к слоям для Ba силикобората. Однако в обоих случаях реализуются иные типы механизма расширения.

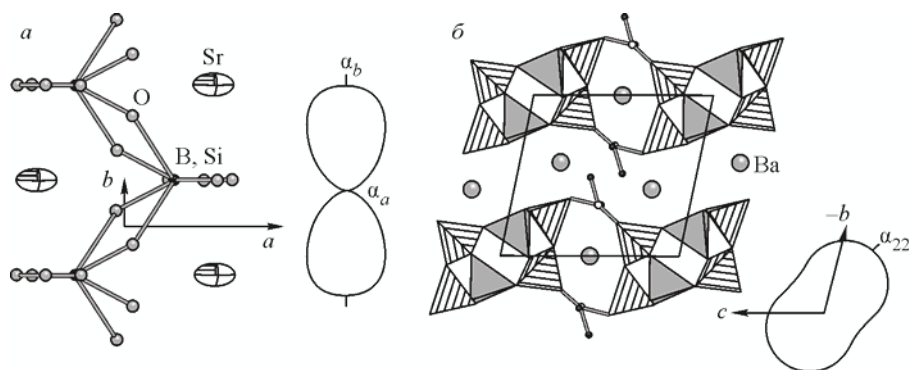


Рис. 5. Фигура тензора термического расширения α в сопоставлении со структурой $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ [4] (а) и $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ [5] (б)

Структура $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ деформируется по типу шарнира — резко расширяется в направлении зигзагообразных псевдоцепочек [010] и сжимается вдоль [100] (см. рис. 5, а), при этом происходит частичное распрямление зигзага цепей [4].

Максимальное расширение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ наблюдается приблизительно вдоль длинной диагонали параллелограмма bc (см. рис. 5, б) и минимальной вдоль короткой диагонали. Соответствие направлений минимального и максимального расширения диагоналям координатной плоскости может быть обусловлено так называемым сдвиговым характером термических деформаций [13, 42]. Резкое уменьшение угла α определяет анизотропию расширения в координатной плоскости bc ; следовательно, термические деформации этого триклинного соединения имеют псевдомоноклинный характер.

ХИМИЧЕСКИЕ (КОМПОЗИЦИОННЫЕ) И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КАРКАСНЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

Структурные преобразования твердых растворов боролейцитов-борополлуцитов при катионных замещениях K—Rb [22, 43], Rb—Cs [33, 44] и K—Cs [45, 46] исследовались нами в функции от химического состава и температуры: фазообразование, изоморфные замещения, полиморфные и иные фазовые переходы, термическое расширение фаз и твердофазное разложение с выделением летучих компонентов. Структурные преобразования при комнатной температуре изучены по данным метода Ритвельда, термические — методами терморентгенографии, ДСК и ТГ, отжига и закалки (нередко с уточнением кристаллической структуры после термообработки образца).

Фазообразование щелочных боролейцитов-борополлуцитов. Формирование твердых растворов боролейцитового строения наиболее подробно изучено на примере ряда KBSi_2O_6 — RbBSi_2O_6 в [22, 43]. При получении гомогенных твердых растворов методом твердофазных реакций, обедненных RbBSi_2O_6 , сначала кристаллизовался кварц, рентгеноаморфная фаза и фаза, подобная описанной в [47]; в образцах, обогащенных RbBSi_2O_6 , дополнительно появлялась боролейцитовая фаза, затем при более высокой температуре и более длительной выдержке формировались гомогенные твердые растворы [43]. Из стекла в интервале 700—900 °С на начальной стадии кристаллизуются двухфазные твердые растворы, один из которых относится к пр. гр. $I-43d$, другой к группе $Ia-3d$ [22]. На рис. 6 штриховыми линиями показано изменение параметров обоих твердых растворов, содержащихся в образцах после термообработки 900 °С/2 ч. Как с повышением температуры термообработки, так и с увеличением времени выдержки формируются гомогенные твердые растворы, относящиеся к пр. гр. $I-43d$ (см. рис. 6, сплошная линия [43]).

Структурные преобразования твердых растворов боролейцитов-борополлуцитов. Практически непрерывная изоморфная смешимость наблюдается при комнатной температуре в ряду KBSi_2O_6 — RbBSi_2O_6 [22, 43], поскольку оба крайних члена ряда имеют одинаковую кубическую симметрию $I-43d$. В рядах KBSi_2O_6 — CsBSi_2O_6 и RbBSi_2O_6 — CsBSi_2O_6 атомы калия

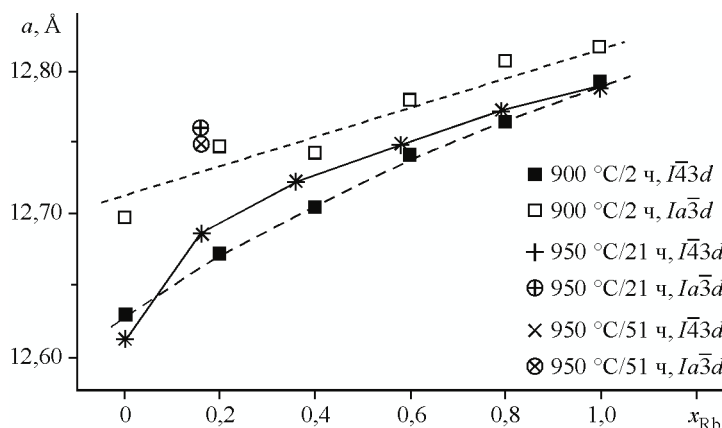


Рис. 6. Изменение параметра кристаллической решетки a двухфазных и однофазных твердых растворов $K_{1-x}Rb_xBSi_2O_6$, полученных кристаллизацией из стекла при $900\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ ч}$ и $900\text{ }^\circ\text{C}/51\text{ ч}$ соответственно [22]

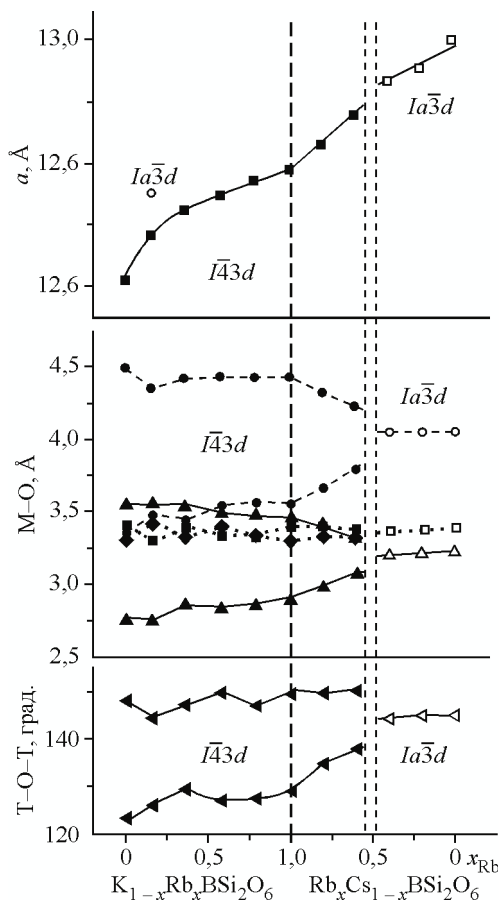


Рис. 7. Изменение структурных параметров в рядах $K_{1-x}Rb_xBSi_2O_6$ и $Rb_xCs_{1-x}BSi_2O_6$ [22]

и рубидия могут замещаться цезием в широком интервале составов, однако в каждом ряду происходит фазовый переход $I-43d \leftrightarrow Ia-3d$ через узкую область несмесимости при замещении $Rb \rightarrow Cs$ [33] (рис. 7) и $K \rightarrow Cs$ [43]. При замещении относительно мелкого катиона K^+ или Rb^+ более крупным Cs^+ кубическая решетка $I-43d$ (параметр ячейки a , расстояния $M-O$, углы между тетраэдрами) изменяется более интенсивно, в то время как структурные параметры фаз $Ia-3d$ меняются значительно слабее (см. рис. 7).

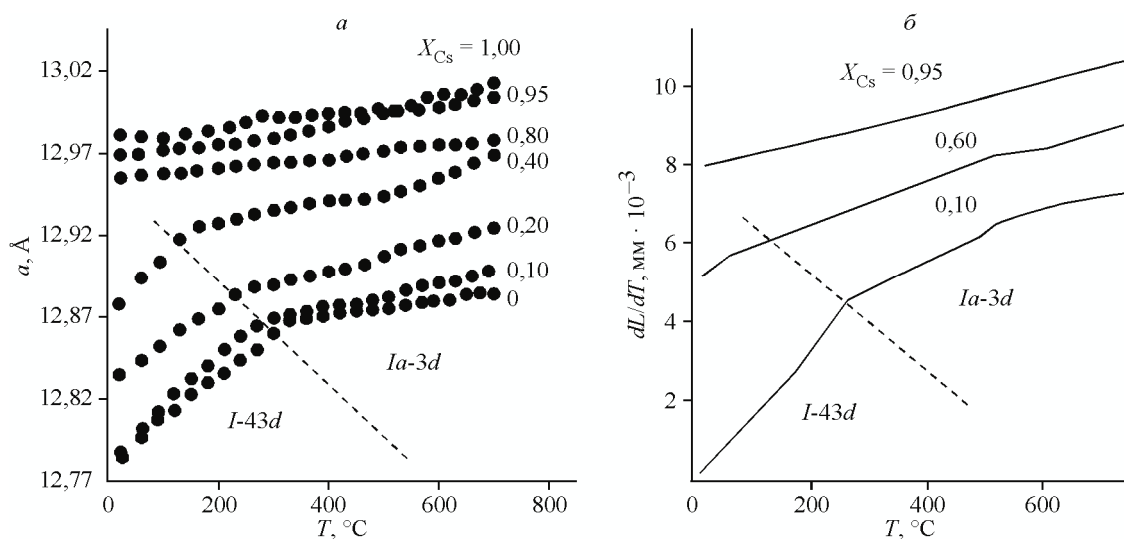


Рис. 8. Термическое расширение в ряду $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ по данным терморентгенографии (а) и дилатометрии (б)

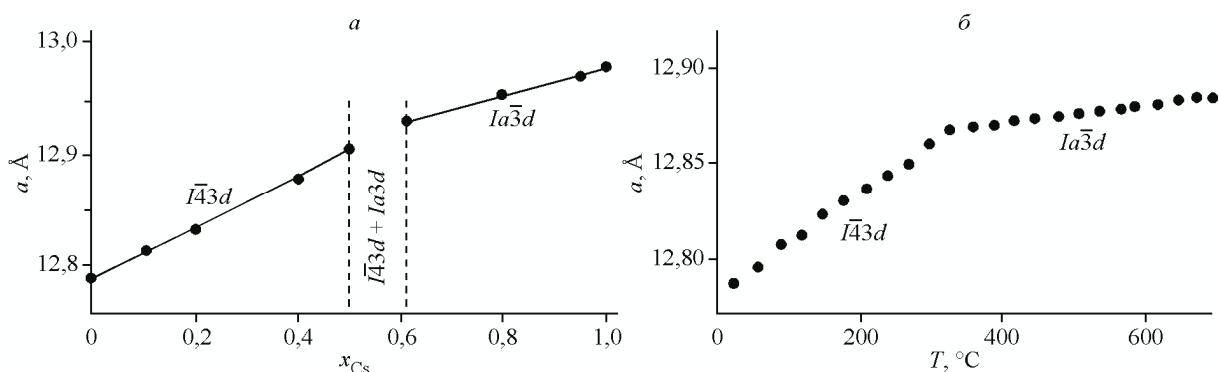


Рис. 9. Параметр ячейки $(\text{Rb,Cs})\text{BSi}_2\text{O}_6$ в зависимости от содержания Cs (а) и температуры по данным терморентгенографии (б)

Термическое поведение твердых растворов боролейцитов-борополлуцитов. Термические фазовые переходы $I-43d \leftrightarrow Ia-3d$ и расширение полиморфов крайних членов и твердых растворов в рядах $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ [43], $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ [33] и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ [45] исследовано методами терморентгенографии, термического анализа (ДСК и ТГ) и дилатометрии (см. таблицу). С повышением температуры в этих рядах низкотемпературная фаза $I-43d$ переходит в высокотемпературную $Ia-3d$: в твердых растворах $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ переход происходит во всем ряду, в рядах $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ (рис. 8) и $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ — только в образцах, обогащенных KBSi_2O_6 и RbBSi_2O_6 , которые кристаллизуются в низкотемпературной форме. Этот переход обратим, высокотемпературная форма не может быть получена закалкой. Температура перехода регистрируется по изменению наклона температурной зависимости параметра a — изменению величины коэффициента термического расширения (см. рис. 8).

По сравнению с природными лейцитом и поллуцитом, боролейцит и борополлуцит имеют более низкие температуры плавления, коэффициенты же термического расширения α у них сопоставимы (см. таблицу). Подобно алюмосиликатам, показано, что фазы $Ia-3d$, обогащенные цезием, демонстрируют в рядах $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ [43] и $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ [33] минимальное тепловое расширение (рис. 8 и 9, см. таблицу).

Путем варьирования химического состава были получены полтора десятка смешанных боролейцитов-борополлуцитов с разбросом значений α от близких к нулю до $25 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, результаты в основном приведены и обобщены в [3] (см. ссылки внутри). Параллельное опреде-

Значения среднего линейного коэффициента термического расширения ($\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и температуры плавления/распада ($^\circ\text{C}$) некоторых боросиликатов в сопоставлении с алюмосиликатами

Формула	$T = \text{B}$			$T = \text{Al}$		
	Сингония, пр. гр.	α	$T_{\text{пл./разл}}$	Сингония, пр. гр.	α	$T_{\text{пл./разл}}$
Тип ANA						
KTSi_2O_6	Кубич., <i>Ia-3d</i>	10 [3]	1115 [53]	Кубич., <i>Ia-3d</i>	12 [48]	1686 [57]
RbTSi_2O_6		5 [3]	1230 [53]		6 [48]	
CsTSi_2O_6		3 [3]	1130 [53]		3 [48]	
Тип CAS						
$\text{CsTSi}_5\text{O}_{12}$	Ромбич., <i>Ama2</i>	17 [25]	1100 расп. [25]	Ромбич., <i>Ama2</i>	21 [56]	>1420 [56]
Группа $M(\text{B}+\text{Si})_4\text{O}_8$						
NaTSi_3O_8	Трикл., <i>C-1</i>	9 [данная работа]	831 [52]	Трикл., <i>C-1</i>	10 [54]	1118 [52]
KTSi_3O_8	Монокл., <i>C2/m</i>	9 [19]	650 разл. 850 пл. [19]	Монокл., <i>C2/m</i>	7 [55]	1170 пл. [52]
$\text{CaT}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		7 [49]	1000 разл. [52]		Трикл.	5 [54]
$\text{SrT}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Ромбич., <i>Pnam</i>	7 [50]	900 разл. [50]	Монокл., <i>I2/c</i>	5 [54]	>1700 [52]
$\text{BaT}_2\text{Si}_2\text{O}_8$		9 [49]	900÷1000 пл. [49]		Монокл., <i>C2/m</i>	4 [54]
$\langle \text{MT}_x\text{Si}_y\text{O}_z \rangle$		8,4			8,7	

ление значений α с использованием двух методов: терморентгенографии на порошковых образцах и дилатометрии на прессованных таблетках — демонстрирует хорошую сходимость (см. рис. 8). Это позволяет утверждать, что термическое расширение атомной структуры в случае кубических фаз отражает расширение реального макрообъекта, приготовленного на их основе.

Структурное подобие. Рис. 9 демонстрирует подобие химических (композиционных) и термических деформаций боролейцитовой структуры: изменение параметра ячейки в исследованных рядах при замещении меньшего катиона на больший (см. рис. 9, а) и при увеличении температуры (см. рис. 9, б) выглядит практически идентично, что свидетельствует об аналогичном воздействии изменения температуры и химического состава.

ТВЕРДОФАЗНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БОРОСИЛИКАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Согласно ранним исследованиям, боролейцит стабилен до плавления при $1095 \text{ }^\circ\text{C}$ [58], борополлуцит до $1000\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, выше обнаруживались неполлуцитоподобные фазы [59]; также отмечалось существование неполлуцитоподобной фазы — ее высокотемпературного полиморфа (ICDD PDF-2, #37-1347). Позже были уточнены температуры стеклования и конгруэнтного плавления трех боросиликатов KBSi_2O_6 , RbBSi_2O_6 и CsBSi_2O_6 : $T_g = 635, 655$ и $645 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_m = 1115, 1230, 1130 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно [53]; упоминались также предварительные данные по перитектическому плавлению борополлуцита при $1160 \text{ }^\circ\text{C}$ с разложением на жидкость и соединение другой стехиометрии, обогащенное кремнием, которое плавится выше $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ([60] и ссылки в ней). Процессы стеклования, кристаллизации из стекла и плавления борополлуцитовой фазы также детально изучались для двух образцов стекол, составы которых ($13,9\text{Cs}_2\text{O}\cdot 16,0\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70,1\text{Si}_2\text{O}_6$ и $18,7\text{Cs}_2\text{O}\cdot 13,9\text{B}_2\text{O}_3\cdot 67,4\text{Si}_2\text{O}_6$) были близки к стехиометрии борополлуцита [47].

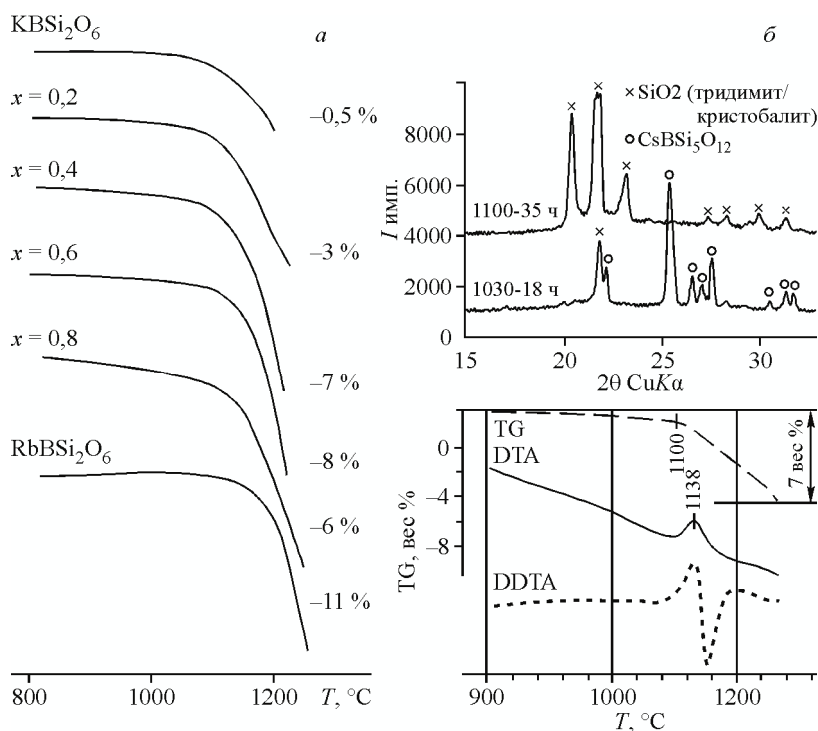


Рис. 10. Высокотемпературное разложение боросиликатов: потери массы в ряду KBSi_2O_6 — RbBSi_2O_6 по данным термогравиметрии [22] (а); разложение $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ по данным отжига и закалки и DTA и TG [25, 61] (б)

Температура плавления боросиликатов ниже, чем у алюмосиликатов (см. таблицу), например боролейцит KBSi_2O_6 плавится при $1115\text{ }^\circ\text{C}$, а лейцит KAlSi_2O_6 — при $1686\text{ }^\circ\text{C}$ [57].

Однако при исследовании термической стабильности борополлуцита CsBSi_2O_6 было обнаружено [24], что, в отличие от изоструктурных алюмосиликатов, борополлуцит разлагается в твердом состоянии с выделением газовой фазы выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и формированием цеолито-подобной фазы $\text{CAS CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, обогащенной кремнием (стехиометрия 1:1:10) [25, 61]. Открытие летучести, предположительно в виде MBO_2 ($M = \text{K, Rb и Cs}$), из кристаллического борополлуцита привело к выявлению разложения в твердой фазе с выделением газовой фазы (потери массы на рис. 10, а) в области температур, предшествующих плавлению, характерного для других смешанных боросиликатов боролейцитового и цеолитоподобного строения в рядах KBSi_2O_6 — RbBSi_2O_6 [22], RbBSi_2O_6 — CsBSi_2O_6 [33] и KBSi_2O_6 — CsBSi_2O_6 [24, 60]. На первой стадии разложения боролейцитов-борополлуцитов кристаллическая фаза сохраняется, хотя в результате выделения газовой фазы и соответственно изменения химического состава (уменьшение содержания щелочных катионов и бора) структура становится дефектной — образуются вакансии в нететраэдрической позиции; характерный признак деформации структуры — уменьшение параметра решетки. По данным уточнения серии структур твердых растворов $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ ($x_{\text{Cs}} = 0,3, 0,7$ и $1,0$) после термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ за 20—100 ч показано, что уменьшение параметра кубической ячейки лейцитоподобной фазы коррелирует с образованием вакансий в позиции щелочного катиона [60, 62]. Твердые растворы, обогащенные калием или рубидием, разлагаются одностадийно с формированием SiO_2 , в то время как фазы, обогащенные цезием ($x_{\text{Cs}} \geq 0,6$) — с образованием промежуточного цеолитоподобного боросиликата $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ [61, 62], который в свою очередь затем разлагается с образованием SiO_2 [25, 61]. На конечной стадии твердофазного разложения во всех рядах формируются модификации кремнезема SiO_2 — кристобалит и/или тридимит.

Цеолитоподобный боросиликат [25, 61] разлагается с потерей летучих компонентов сначала с формированием CsBSi_2O_6 , который в свою очередь разлагается по схеме, описанной выше. На рис. 10, б видно, что потери массы при прокаливании $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$ начинаются выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$,

кривая ДТА регистрирует метастабильное плавление при 1138 °С, в то время как в результате длительного обжига при 1100 °С наблюдается разложение с образованием SiO₂. Примечательно, что также с образованием боролейцита KBSi₂O₆ разлагается боросиликат KBSi₃O₈, полученный гидротермально [19].

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БОРОСИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ

В таблице приведены значения средних линейных коэффициентов термического расширения и температуры плавления/разложения для трех наиболее представительных типов боросиликатов (MBSi₃O₈, MB₂Si₂O₈ и MBSi₂O₆) в сопоставлении с данными структурно подобных им алюмосиликатов аналогичной стехиометрии. Характерное твердофазное разложение боросиликатов щелочных металлов (боролейцитов-борополлуцитов АНА-типа, боросиликата CAS-типа CsBSi₅O₁₂, полевошпатового боросиликата KBSi₃O₈), описанное ранее, до сих пор не обнаружено для алюмосиликатов.

Для изоструктурных боро- и алюмосиликатов можно отметить тенденцию незначительного увеличения среднего термического расширения при замене бора на кремний, высокотемпературная граница устойчивости боросиликатов на 300—400 °С ниже, чем алюмосиликатов. Среднее термическое расширение представителей группы данбурита MB₂Si₂O₈ (M = Ca, Sr, Ba) оказывается незначительно выше, чем значения для соединений типа полевых шпатов MAl₂Si₂O₈ (M = Ca, Sr, Ba), при этом верхний температурный предел существования последних значительно выше, что, по-видимому, может свидетельствовать о большей стабильности алюмосиликатов типа полевых шпатов MAl₂Si₂O₈ по сравнению с боросиликатами группы данбурита MB₂Si₂O₈.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Боросиликаты структурно подобны алюмосиликатам. Причина подобия очевидна — в обоих этих классах химических соединений часть четырехвалентного кремния замещается трехвалентными центральными атомами в тетраэдрах TO₄ (T = Si⁴⁺, Al³⁺, B³⁺). Но подобие это не полное, поскольку в алюмосиликатах кремний замещается атомами большего размера, а в боросиликатах — атомами меньшего размера. По этой причине на фоне общности кристаллического строения можно ожидать и существенного своеобразия кристаллических структур боросиликатов относительно их Al-аналогов.

Другое структурное отличие боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов от алюмосиликатов тех же металлов проявляется при условии B/Si > 1. Такой особенностью силикоборатов является возможность существования бора также в треугольной координации кислородом, при этом встречаются новые полианионы, в первую очередь, цепочка в Sr₃B₂SiO₈ и слои в Ba₃B₆Si₂O₁₆. Следует отметить, что оба этих уникальных силикобората формируются через образование промежуточных соединений — боратов и силикатов, построены из тетраэдров BO₄ и SiO₄.

Начиная с соотношения B/Si ≤ 1, в боросиликатах щелочных и щелочноземельных металлов бор присутствует только в тетраэдрической координации, как это наблюдается в слоистом окаямалите Ca₂B₂SiO₇, изоструктурном гейлениту Ca₂Al₂SiO₇, и в каркасных боролейцитах-борополлуцитах, фазах полевошпатовой стехиометрии, минералах группы данбурита и др. Некоторые из этих боросиликатов относятся к иным пространственным группам и/или имеют иное заполнение позиций, т.е. принадлежат неизвестным, относительно алюмосиликатов, структурным типам. Встречены среди боросиликатов и фазы оригинального строения, в частности боросиликат Li₄B₄Si₈O₂₄, минерал лисицынит боролейцитового состава KBSi₂O₆, LiBSiO₄ и др. Различие в размерах тетраэдров TO₄ (T = Si⁴⁺, Al³⁺, B³⁺) порождает разнообразие структур при топологической идентичности каркасов: в боросиликатах лейцитового строения обнаружена низкотемпературная полиморфная модификация I-43d (KBSi₂O₆ и RbBSi₂O₆), отсутствующая в алюмосиликатах. Показательна группа данбурита—пековита—малеевита, структурно близкая, но не изоструктурная парацельзиану BaAl₂Si₂O₈, и др.

В итоге анализ кристаллического строения боросиликатов позволяет выявить, вопреки традиционному представлению, 12 химических соединений, принадлежащих не встречающимся среди алюмосиликатов структурным типам.

Характерной чертой термического поведения боросиликатов щелочных металлов является их твердофазное разложение с выделением летучих компонентов (боратов) и формированием на конечной стадии модификаций кремнезема.

Практически важным свойством боросиликатов является их рекордная, наряду с боратами, вязкость и потому склонность к стеклообразованию. На протяжении столетия широко используется боросиликатное стекло "пирекс" благодаря своему низкому термическому расширению, устойчивости к термошоку и удару, высокой химической стойкости. Лишь при температурах выше 700 °С на смену пирексу приходит дорогостоящее кварцевое стекло. Боросиликаты и их стекла обычно менее тугоплавки, чем алюмосиликаты, что снижает энергозатраты на их производство.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (12-03-00981-а). Рентгенографические исследования частично выполнены в ресурсном центре рентгенодифракционных методов исследования Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Cable M.* In: *Material Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials/ Eds. J. Zarzycki.* – Weinheim:Wiley-VCH, 2006. – Volume 9, P. 3 – 85.
2. *Weber W. J., Ewing R. C., Angell C. A. et al.* // *J. Mater. Res.* – 1997. – **12**, N 8. – P. 1947 – 1978.
3. *Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб.: Наука, 2008.
4. *Krzhizhanovskaya M., Gorelova L., Bubnova R. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2013. – **228**, N 10. – P. 544 – 549.
5. *Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Krivovichev S.V. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 2010. – **183**, N 10. – P. 2352 – 2357.
6. *Tennysen C.* // *Fortschr. Miner.* – 1963. – **41**, N 1. – P. 64 – 91.
7. *Бокий Г.Б., Кравченко В.Б.* // *Журн. структур. химии.* – 1966. – **7**, № 6. – С. 920 – 937.
8. *Hawthorne F. C., Burns P. S., Grice J. D.* // *Rev. Miner.* – 1996. – **33**. – P. 41 – 116.
9. *Strunz H., Nickel E.H.* *Strunz mineralogical tables.* // Germany. Stuttgart: Schweizerbart, 2001.
10. *Bubnova R., Filatov S.* // *Z. Kristallogr.* – 2013. – **228**, N 9. – P. 395 – 428.
11. *Parise J.B., Gier T.E.* // *Chem. Mater.* 1992. – **4**. – P. 1065 – 1067.
12. *Гурбанова О.А., Белоконова Е.Л.* // *Кристаллография.* – 2007. – **52**, № 4. – С. 651 – 660.
13. *Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия. – Л.: Недра, 1990.
14. *Giuli G., Bindi L., Bonazzi P.* // *Amer. Mineral.* – 2000. – **85**. – P. 1512 – 1515.
15. *Tarney J., Nicol A.W., Marriner G.F.* // *Mineral. Mag.* 1973. – **39**. – P. 158 – 175.
16. *Graetsch H. A., Schreyer W.* // *Canad. Mineral.* – 2005. – **43**. – P. 759 – 767.
17. *Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Khomyakov A.P.* // *Canad. Mineral.* – 2001. – **39**. – P. 159 – 169.
18. *Fleet M.E.* // *Amer. Mineral.* – 1992. – **77**, N 1/2. – P. 76 – 84.
19. *Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Depmeier W. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2012. – **227**, N 7. – P. 446 – 451.
20. *Grice J. D., Scott T., Van Velthuisen E. et al.* // *Canad. Mineral.* – 1987. – **25**. – P. 763 – 766.
21. *Ihara M, Kamei F.J.* // *Ceram. Soc. Jpn.* – 1980. – **88**. – P. 32 – 35.
22. *Filatov S.K., Paufler P., Georgievskaya M.I. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2011. – **226**, № 7. – P. 602 – 612.
23. *Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2003. – **29**, № 6. – С. 827 – 838.
24. *Bubnova R.S., Stepanov N.K., Levin A. A. et al.* // *Solid State Sci.* – 2004. – **6**. – P. 629 – 637
25. *Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Depmeier W. et al.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2008. – **116**, N 1/3. – P. 569 – 574.
26. *Kimata M.* // *Mineral. Mag.* – 1993. – **57**. – P. 157 – 164.
27. *Downs J.W., Jeffrey Swopel R.* // *J. Phys. Chem.* – 1992 – **96**. – P. 4834 – 4840.
28. *Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E. et al.* // *Canad. Mineral.* – 2004. – **42**. – P. 107 – 119.
29. *Loewenstein W.* // *Amer. Mineral.* – 1954. – **39**, N 1. – P. 92 – 96.
30. *Agakhanov A.A., Pautov L. A., Karpenko V.Yu. et al.* // *Canad. Mineral.* – 2012. – **50**. – P. 523 – 529.
31. *Richerson D.W., Hummel F.A.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1972. – **55**, N 5. – P. 269 – 273.

32. *Martucci A., Pecorari P., Cruciani G.D.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2011. – **142**. – P. 570 – 576 .
33. *Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. et al.* // *Cryst. Res. Technol.* – 2006. – **41**, N 3. – P. 285 – 292.
34. *Белоконева Е.Л., Димитров О.В., Стефанович С.Ю.* // *Кристаллография.* – 2010. – **55**, № 4. – С. 618 – 625.
35. *Derkacheva E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S.* // *Book of Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. Frankfurt am Main, 2012.* – **1**. – P. 618.
36. *Бакакин В.В., Алексеев В.И., Сереткин Ю.В. и др.* // *Докл. АН.* – 1994. – **339**, № 4. – С. 520 – 524.
37. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Belitsky I.A.* // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – **39**. – P. 265 – 273.
38. *Белоусова О.Л., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2012. – **38**, № 6. – С. 910 – 915.
39. *Baylor R., Brown J. J.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1976. – **59**, N 1/2. – P. 21 – 23.
40. *Lin Q.-S.; Cheng W.-D.; Chen J.-T. et al.* // *J. Solid State Chem.* – 1999. – **144**. – P. 30 – 34.
41. *Levin E.M., Ugrinc G.M.* // *J. Res. Natl. Bur. Standards.* – 1953. – **51**. – P. 37 – 39.
42. *Филатов С.К.* // *Кристаллография.* – 2011. – **56**. – С. 1019 – 1028.
43. *Георгиевская М.И., Бубнова Р.С., Филатов С. К. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2008. – **34**, № 4. – С. 568 – 577.
44. *Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Уголков В.Л. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2007. – **33**, № 3. – С. 242 – 249.
45. *Деркачева Е.С., Бубнова Р.С., Филатов С.К. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2010. – **36**, № 1. – С. 79 – 88.
46. *Кржижановская М.Г., Деркачева Е.С., Бубнова Р.С. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2011. – **37**, № 5. – С. 155 – 163.
47. *Hubner R., Belger A., Meyer D. C. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2002. – **217**. – P. 223 – 232.
48. *Palmer D.G., Dove M.T., Ibberson R.M. et al.* // *Amer. Mineral.* – 1997. – **82**, N 1/2. – P. 16 – 29.
49. *Gorelova L.A., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. et al.* // *Book of Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. Frankfurt am Main, 2012.* – **1**. – P. 559.
50. *Горелова Л.А., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С.* // *Физика и химия стекла.* – 2012. – **38**, № 6. – С. 872 – 875.
51. *Appleman D.E., Clark J.R.* // *Amer. Mineral.* – 1965. – **50**. – P. 1827 – 1850.
52. *Handbook of Physical Constants* / Eds. F. Birch, J. Frank Schairer, H.C. Spicer. – Baltimore: Waverly Press Inc., 1942.
53. *Polyakova I.G.* // *Phys. Chem. Glasses.* – 2000. – **41**, N 5. – P. 247 – 258.
54. *Hovis G.L., Medford A., ConLon M. et al.* // *Amer. Mineral.* – 2010. – **95**. – P. 1060 – 1068.
55. *Henderson C.M.B.* // *Contrib. Mineral. Petrol.* – 1979. – **70**. – P. 71 – 79.
56. *Fisch M., Armbruster T., Kolesov B.* // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**. – P. 423 – 431.
57. *Schairer J.F., Bowen N.L.* // *Amer. J. Sci.* – 1955. – **253**. – P. 681 – 746.
58. *Voldan J.* // *Silikaty.* – 1979. – **23**. – P. 133 – 135.
59. *Richerson D.W., Hummel F.A.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1972. – **55**, N 5. – P. 269 – 273.
60. *Деркачева Е.С., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2013. – **39**, № 5. – С. 71 – 76.
61. *Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. et al.* // *Z. Kristallogr.* – 2007. – **222**. – P. 83 – 88.
62. *Деркачева Е.С., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. и др.* // *Физика и химия стекла.* – 2012. – **38**, № 6. – С. 876 – 880.