

ПЯТИКООДИНИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДАТОЛИТА
 $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$

Горелова Л.А. ¹(gorelova.ljudmila@gmail.com), Пахомова А.С. ²,
Кривовичев С.В. ^{1,3}, Дубровинский Л.С. ⁴, Априллис Г. ⁴

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург. ²Немецкий
электронный синхротрон (DESY), Гамбург, Германия. ³Кольский научный центр РАН,
Апатиты. ⁴Университет г. Байройт, Байройт, Германия

FIVEFOLD COORDINATED SILICON IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF
HIGH-PRESSURE MODIFICATION OF DATOLITE $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$

Gorelova L.A. ¹, Pakhomova A.S. ², Krivovichev S.V. ^{1,3}, Dubrovinsky L.S. ⁴,
Aprilliss G. ⁴

¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia. ² Deutsches Elektronen-Synchrotron
(DESY), Hamburg, Germany. ³ Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia;
⁴ University of Bayreuth, Bayreuth, Germany

Согласно традиционной кристаллохимии основной строительной единицей в структурах силикатов являются тетраэдры SiO_4 (при нормальных и близких к ним условиях) или октаэдры SiO_6 (при повышенных давлениях). В литературе описано незначительное количество исследований при высоких давлениях, в которых кремний координирован пятью атомами кислорода (Angeletal., 1996; Angel, 1997; Warrenetal., 1999; Schoenitzetal., 2001; Albertietal., 1999; Filkelsteinetal., 2015), причем предпочтительной координационной геометрией является тригонально-бипирамидальная.

Датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ относится к группе гадолинита. Основу его структуры составляют слои $[\text{BSiO}_4(\text{OH})]^{2-}$, образованные четырех- и шестичленными кольцами тетраэдров BO_4 и SiO_4 , соединенных по вершинам (Ito, Mori, 1953). Несмотря на то, что данный минерал широко распространен в природе и является рудой на бор, его поведение при повышенных температурах и давлениях изучено слабо. В литературе описана дегидратация датолита, изученная методом термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии в интервалах температур 20–900 °С (Perchiazzi et al., 2004). В работе (Tarney et al., 1973) указано на преобразование датолита в «боромеллит» при температуре 700 °С. Исследование датолита в водной среде при 250 °С и 5 ГПа методом Рамановской спектроскопии (Goryainov et al., 2015; Горяйнов и др., 2015) позволило выявить два полиморфных перехода (при 22 °С и 2 ГПа, а также при 90 °С и 5 ГПа), связанных с изменением водородных связей.

Поведение датолита при высоких давлениях (0–43 ГПа) исследовано *in situ* методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа с использованием алмазной наковальни на линии Extreme Conditions Beamline P02.2, PETRAIII (DESY, Hamburg), длина волны 0.2896 Å. Для исследования был использован природный

образец датолита ($0.010 \times 0.010 \times 0.005$ мм³) из месторождения на р. Авам (Красноярский край, Россия), предоставленный член-корр. РАН И.В. Пековым.

Исследования показали, что в интервале давлений 27–33 ГПа происходит полиморфный переход первого рода, сопровождающийся изменением топологии боросиликатного слоя. В структуре высокобарической модификации датолита слой состоит из четырех- и пятичленных колец, состоящих из тетраэдров BO_4 и тригональных дипирамид SiO_5 . В результате фазового перехода происходит сближение тетраэдров SiO_4 в восьмерном кольце и образование соединенных между собой по ребру тригональных бипирамид SiO_5 . Симметрия ($P2_1/c$) при данном переходе сохраняется.

Сжатие датолита происходит резко анизотропно: максимальное сжатие направлено вдоль оси b , то есть вдоль одного из направлений в плоскости слоя, тогда как между слоями сжатие минимально. Такое поведение датолита при повышенных давлениях хорошо согласуется с термическим расширением данного минерала.

Ранее пятикоординированный кремний был обнаружен при повышенном давлении в структуре безводного боросиликата данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Pakhomova et al., 2017). Таким образом, высокобарическая модификация датолита является вторым боросиликатом, содержащим кремний в пятерной координации

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 17-05-01027.

Горайнов С.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н. и др. Поведение датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ при высоких температурах и давлениях водной среды // Известия РАН Серия физическая. 2015. Т. 79. С. 880–883.

Alberti A., Sacerdoti M., Quartieri S. et al. Heating-induced phase transformation in zeolite brewsterite: new 4- and 5-coordinated (Si,Al) sites // Phys. Chem. Miner. 1999. Т. 26. С. 181–186.

Angel R.J. Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon calcium silicate, CaSi_2O_5 // Am. Mineral. 1997. Vol. 82. P. 836–839.

Angel R.J., Ross N.L., Seifert F., et al. Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate // Nature. 1996. Vol. 384. P. 441–443.

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. Vol. 244. P. 78–86.

Goryainov S.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N. et al. Raman study of datolite $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ at simultaneously high pressure and high temperature // J. Raman Spectrosc. 2015. Vol. 46. P. 177–181.

Ito T., Mori H. The crystal structure of datolite // Acta Cryst. 1953. Vol. 6. P. 24–32.

Pakhomova A., Bykova E., Bykov M., et al. Closer look into close packing: pentacoordinated silicon in the high-pressure polymorph of danburite // IUCrJ. (accepted)

Perchiazzi N., Gualtieri A.F., Merlino S., et al. The atomic structure of bakerite and its relationship to datolite // Am. Mineral. 2004. Vol. 89. P. 767–776.

Schoenitz M., Navrotsky A., Ross N., 2001. Enthalpy of formation of CaSi_2O_5 , a quenched high-pressure phase with pentacoordinate silicon. Phys. Chem. Minerals. 28, 57–60.

Tarney J., Nicol A.W., Marriner G.F. The thermal transformation of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, to boron-melilite // Mineral. Mag. 1973. Vol. 39. P. 158–175.

Warren M.C., Redfern A.T., Angel R. Change from sixfold to fivefold coordination of silicate polyhedra: Insights from first-principles calculations of CaSi_2O_5 // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 9149–9154.