

Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов

Е. В. Канева, О. Ю. Белозерова, Т. А. Радомская, Р. Ю. Шендрик

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: kev604@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г., принята к печати 22.03.2024 г.

Объект исследования. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз в Таджикистане, расположенного на южном склоне Алайского хребта и характеризующегося присутствием редких минеральных видов – боросиликатов и литиевых минералов. **Цель исследования.** Изучение термического поведения ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) методом высокотемпературной рентгенографии, определение для них температур фазовых переходов и расширения/сжатия параметров элементарной ячейки кристаллической структуры, а также расчет коэффициентов термического расширения. Сопоставление результатов с ранее опубликованными данными. **Материалы и методы.** Химический анализ проведен с использованием микроскопа TESCAN MIRA 3 (режим EDS) и электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230 (режим WDS). Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции получены на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker с использованием нагревательной камеры НТК16 в пределах температур от 30 до 750°C на воздухе. **Результаты.** Найдены значения коэффициентов теплового расширения для ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce). При нагревании ридмерджерита наблюдаются незначительные изменения параметров элементарной ячейки, при этом наименьшее расширение происходит вдоль оси *c*, а наибольшее – вдоль оси *a*. Объем элементарной ячейки при нагревании до 750°C увеличивается на 1.8%, а при охлаждении – возвращается к начальному значению. При нагревании стиллуэллита-(Ce) в интервале температур 400–450°C происходит фазовый переход, что подтверждают ранее зафиксированные значения температур. В результате эксперимента по нагреванию и последующему охлаждению образца значение объема и параметры элементарной ячейки не возвращаются к исходным значениям. **Выводы.** Изучены коэффициенты тензоров теплового расширения (α_{ij}) ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры с использованием высокотемпературных *in situ* экспериментов. Фазы обладают относительно низкими значениями параметров теплового расширения в сравнении с общими данными по полевым шпатам и боросиликатам, имеющимися в литературе. Полученные данные могут внести вклад в понимание термоупругого поведения данной группы минералов и их потенциальное применение в различных областях.

Ключевые слова: ридмерджерит, стиллуэллит-(Ce), боросиликат, щелочной массив, месторождение Дара-й-Пиоз, высокотемпературная рентгенография, термическое поведение

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005

Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates

Ekaterina V. Kaneva, Olga Yu. Belozerova, Tatiana A. Radomskaya, Roman Yu. Shendrik

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: kev604@mail.ru

Received 20.12.2023, accepted 22.03.2024

Research subject. Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were obtained from the rocks of the Dara-i-Pioz alkaline massif located on the southern slope of the Alai Range in Tajikistan, which is characterized by the presence of rare mineral species including borosilicates and lithium minerals. **Aim.** To investigate the thermal behavior of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) using high-temperature X-ray diffraction, including the determination of phase transition temperatures and expansion/compression of the unit cell parameters, as well as the calculation of thermal expansion coefficients.

Для цитирования: Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. (2024) Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов. *Литосфера*, 24(2), 326-340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>

For citation: Kaneva E.V., Belozerova O.Yu., Radomskaya T.A., Shendrik R.Yu. (2024) Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 326-340. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>

© Е.В. Канева, О.Ю. Белозерова, Т.А. Радомская, Р.Ю. Шендрик, 2024

Materials and methods. Chemical analysis was performed using a TESCAN MIRA 3 microscope (EDS mode) and a JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer (WDS mode). High-temperature powder X-ray diffraction data were collected using a D8 ADVANCE Bruker diffractometer with an HTK16 heating chamber, covering temperatures from 30°C to 750°C in ambient air. **Results.** The thermal expansion coefficients of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were determined. Heating reedmergnerite resulted in slight changes in the unit cell parameters, with the parameter *c* experiencing the smallest change and the parameter *a* showing the greatest increase. The unit cell volume increased by 1.8% when heated to 750°C and returned to its initial value upon cooling. When stillwellite-(Ce) is heated in the temperature range of 400–450°C, a phase transition occurs, which is confirmed by previously recorded temperature values. The conducted heating and subsequent cooling experiments revealed that the volume and unit cell parameters of stillwellite-(Ce) did not fully revert to their original values. **Conclusions.** The coefficients of thermal expansion tensor (α_{ij}) of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were investigated as a function of temperature using high-temperature in-situ experiments. The phases exhibited relatively low values of thermal expansion parameters compared to the general data for feldspars and borosilicates obtained from literature. These findings contribute to the understanding of the thermoelastic behavior of this group of minerals and their potential applications in various fields.

Keywords: reedmergnerite, stillwellite-(Ce), borosilicate, alkaline massif, Dara-i-Pioz deposit, high-temperature X-ray diffraction, thermal behavior

Funding information

The study was performed by the governmental assignment in terms of Project 0284-2021-0005

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты имеют структурное сходство с алюмосиликатами. Процесс конденсации структурных единиц боросиликатов аналогичен конденсации силикатов. Некоторые позиций Si^{4+} в тетраэдрах замещаются трехвалентными центральными атомами. В алюмосиликатах такое замещение происходит атомами большего размера, тогда как в боросиликатах – атомами меньшего размера (по (Shannon, 1976): $R^{[4]\text{Si}^{4+}} = 0.26 \text{ \AA}$, $R^{[4]\text{Al}^{3+}} = 0.39 \text{ \AA}$, $R^{[4]\text{B}^{3+}} = 0.11 \text{ \AA}$). В большинстве структур тетраэдры кремния и бора связываются через свои вершины, образуя каркас. Атомы бора могут находиться в треугольной или тетраэдрической координации: при соотношении $\text{B} : \text{Si} \leq 1$ атомы бора и кремния имеют тетраэдрическую координацию; при соотношении $\text{B} : \text{Si} \geq 1$ в большинстве боросиликатов (за исключением турмалинов) выявляется преимущественно треугольная координация; однако, когда $\text{B} : \text{Si} > 1$, атомы бора могут находиться как в треугольном окружении, так и в тетраэдрическом (Кржижановская и др., 2014). Группы BO_3 , BO_4 и SiO_4 имеют заметную тенденцию к полимеризации в твердом состоянии (Hawthorne et al., 1996). Характер структурных единиц в боросиликатах ограничивается правилом суммы валентностей (Brown, 1981), поскольку связь между двумя различными типами оксоанионов может осуществляться или не осуществляться в зависимости от деталей локальной связи и валентности.

Минералы группы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных боросиликатов, образовавшиеся в щелочных породах, обладают рядом кристаллохимических особенностей, а также отличаются высокой термической и химической устой-

чивостью, что делает их ценными материалами для различных промышленных отраслей. В работе рассмотрены два редких минеральных вида – ридмерджернит и стиллуэллит-(Ce), найденные в щелочных породах месторождения Дара-й-Пиоз, Таджикистан (рис. 1). Изучение состава и свойств этих минералов имеет важное научное и практическое значение.

Ридмерджернит (NaBSi_3O_8) – редкий каркасный боросиликат, относящийся к группе полевых шпатов. Минерал впервые найден в округе Дюшен, штат Юта, США, и назван в честь Фрэнка С. Рида и Джона Л. Мерджернера, специалистов Геологической службы США (USGS) (Milton et al., 1955). В работах J.R. Clark и D.E. Appleman (1960), С. Milton с соавторами (1955, 1960) дано описание кристаллической структуры, физических и химических особенностей ридмерджернита. В 1967 г. сообщено о находке ридмерджернита на массиве Дара-й-Пиоз, Таджикистан (Дусматов и др., 1967), а в 1991 г. – на горе Аллуайв в Ловозёрском массиве (Хомяков, Рогачев, 1991; Grew et al., 1993). Недавно ридмерджернит обнаружен в большом количестве в позднепалеозойских отложениях щелочных озер в Джунгарской впадине, северо-запад Китая (Zhu et al., 2017; Zhang et al., 2018).

Боросиликат стиллуэллит-(Ce), CeBSiO_5 , впервые описан в провинции Квинсленд, Австралия (McAndrew, Scott, 1955) и назван в честь Фрэнка Лесли Стиллиуэлла, австралийского минералога и исследователя Антарктики. Суффикс -(Ce) добавлен к названию в 1987 г. в целях соответствия правилу Левинсона для соединений с доминантным содержанием одного редкоземельного элемента над другими (Levinson, 1966), в данном случае церия. Аналитические данные стиллуэллита-(Ce) из мас-

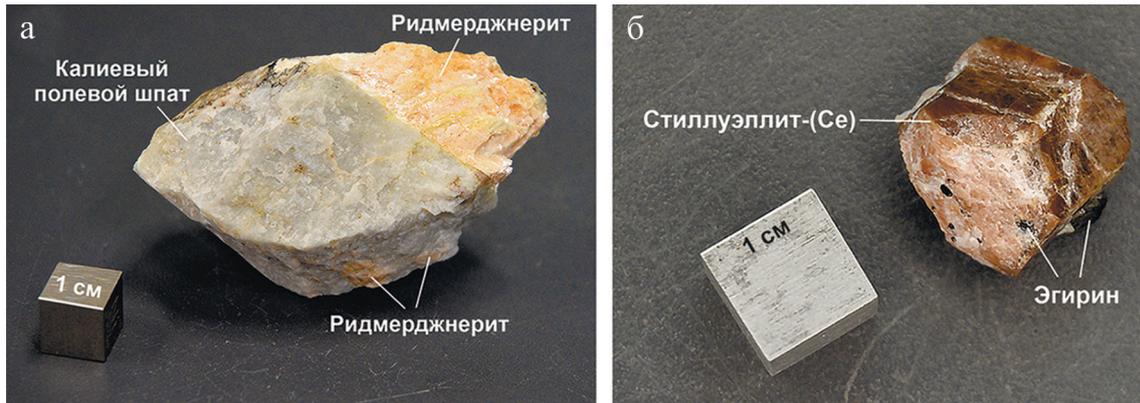


Рис. 1. Исследуемые образцы ридмерджнерита (а) и стиллуэллита-(Ce) (б) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан.

Fig. 1. Studied samples of reedmergnerite (a) and stillwellite-(Ce) (б) from the alkaline rocks of the Dara-i-Pioz massif, Tajikistan.

сива Дара-й-Пиоз, Таджикистан, и из Инаглинского массива, Якутия, Россия, проведенные В.Д. Дусматовым с коллегами (1963), и из Лангесундфиорда, Норвегия, опубликованные в работе (Neumann et al., 1966), подтвердили результаты исследования австралийского образца минерала. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) определена А.А. Воронковым и Ю.А. Пятенко (Vorontsov, Pyatenko, 1967). В 1974 г. стиллуэллит-(Ce) найден на Сыннырском массиве, Северное Прибайкалье (Хомяков, Прощенко, 1974). Последующая находка стиллуэллита-(Ce) в выбросах влк. Вико на западной его границе, недалеко от Ветраллы, к северу от Рима, дала возможность П. Бёрнсу с коллегами в 1993 г. (Burns et al., 1993) более точно охарактеризовать структуру и химический состав минерала.

Особые свойства боросиликатов определяют их ценность для использования в качестве оптических материалов. В частности, борсодержащие соединения, активированные ионами редкоземельных элементов, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет (Karthikeyani et al., 2020). Широкая область составов стеклообразования и легко управляемые физические и химические свойства сделали боросиликатные стекла незаменимыми в различных областях применения: от бытовой и лабораторной посуды до ионных проводников и биомедицинских имплантатов для костной пластики и тканевой инженерии (Brow, Schmitt, 2009; Rahman et al., 2011; Lv et al., 2022). Соединения стиллуэллитового типа активно синтезируются, изучаются и применяются в разных областях материаловедения в качестве стеклокерамики с сегнетоэлектрическими свойствами (см., например, (Lotarev et al., 2019; Krzhizhanovskaya et al., 2023)) и люминофо-

ров (Juwhari, White, 2010). Отмечен потенциал использования ридмерджнерита в качестве оптических компонентов в терагерцевой спектроскопии (Tostanoski et al., 2022).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ридмерджнерит и стиллуэллит-(Ce), используемые для данного исследования, взяты из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан. Массив щелочных пород Дара-й-Пиоз площадью около 18 км² находится в верховье р. Дара-й-Пиоз в приводораздельной части южного склона Алайского хребта (бассейн р. Сурхоб) (Файзиев, 2007). Он расположен на пересечении Зеравшанского, Алайского и Туркестанского хребтов и приурочен к Зеравшано-Алайскому краевому разлому. В плане массив немного вытянут в северо-западном направлении, на севере прорывая известково-сланцевые отложения силурийского периода, а на юге – известково-кремнистые отложения с прослоями конгломератов и эффузивов каменноугольной системы. Щелочной массив характеризуется структурой, близкой к кольцевой с асимметричной восточной частью, возраст пород массива составляет от 180 до 150 млн лет (Файзиев, 2007). Обогащенность бором и литием выражается в распространении В-аналога альбита – ридмерджнерита – и присутствии целого ряда боросиликатов (стиллуэллит, лейкофенит, тяньшанит, таджикит, калькибоборосилит, гиалотекит и др.) и литиевых минералов (полилитионит, тайниолит, согдианит, файзиевита, сугилит, нептунит и др) (Файзиев, 2007).

Химические анализы проводились на образцах минералов, залитых эпоксидной смолой, отполированных и покрытых углеродным напылением. Данные получены с помощью микроскопа TESCAN

MIRA 3 (режим EDS) и электронного микроспектроскопического анализатора JEOL JXA-8230 (режим WDS). TЕСSCAN MIRA 3 работал при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов 1 нА. Результаты сравнивались с эталонными стандартами простых соединений и металлов для большинства элементов. JXA-8230 работал при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка электронов 5 нА с диаметром ≈ 10 мкм и времени счета импульсов 40 с. Используемые стандарты для основных и второстепенных компонентов: F-флогопит (Si, Al, K, Mg), диоксид (Ca), альбит (Na), Mn-гранатовый родонит (Mn), пироп (Fe).

Данные порошковой рентгеновской дифракции получены с применением дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного скintillationным детектором, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 90°, использован $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг–Брентано с плоским образцом. Экспериментальные условия: 40 кВ, 40 мА, время экспозиции 2 с, размер шага $0.01^\circ 2\theta$. Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Уточнение параметров элементарной ячейки образцов методом Ритвельда осуществлялось в программе TOPAS 4.2 (Bruker AXS, 2008). Уточнения имели относительно низкие R-факторы (5.4 и 6.1%).

Данные высокотемпературной порошковой дифракции рентгеновских лучей исследуемых образцов получены на воздухе с помощью дифрактометра D8 ADVANCE Bruker и нагревательной камеры НТК16. Для изучения температурного поведения образцов порошка применены следующие условия эксперимента: дифрактограммы сняты в диапазоне между 10 и 60° 2θ с размером шага $2\theta-0.02^\circ$ и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева до 750°C и последующего охлаждения составлял 50°C/мин с дискретными ступенями 50°C.

Уточнение параметров элементарной ячейки выполнялось с помощью программного пакета TOPAS 4.2 (Bruker AXS, 2008) методом Ритвельда с использованием функции псевдо-Войта. Для аппроксимации фона использован полином Чебышева 6-й степени. Для уточнения параметров за основу взяты структурная модель ридмерджерита, представленная М. Флитом (Fleet, 1992), и модель стиллуэллита-(Ce), уточненная П. Бёрнсом с коллегами (Burns et al., 1993). Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2015). Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры аппроксимирована полиномами 5-й степени.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОВЕДЕНИИ ИССЛЕДУЕМЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

Т.Р. Hackwell и R.J. Angel (1992) провели изучение параметров ячейки образцов альбита, ридмерджерита, анортита и данбурита методом рентгеновской дифракции на порошке и показали, что аналог с В-катионом менее сжимаем, чем структура с Al-катионом. В альбите и ридмерджерите значения углов $\langle T-O-T \rangle$ (T – тетраэдр) сходны, поэтому различия в сжимаемости должны быть обусловлены различиями в силе связывания $\langle B-O-Si \rangle$ по сравнению с $\langle Al-O-Si \rangle$, так как окружение (ионами натрия) в обеих структурах идентично. В работе R.T. Downs с соавторами (1999) изучалось влияние М-катиона на связи $\langle T-O-T \rangle$ и состава T -катиона путем изучения и сравнения механизмов сжатия ридмерджерита (NaBSi_3O_8) с “низким” альбитом ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и микроклином (KAlSi_3O_8) при высоком давлении.

В целом результаты показали, что искажение углов $\langle T-O-T \rangle$ контролирует сжатие этих структур, но налагаемые ограничения искажения сильно зависят от химического состава тетраэдрических катионов и связи их с внекаркасными катионами. Притом, когда ионные радиусы тетраэдрических катионов существенно различаются, могут быть обнаружены более низкие значения углов $\langle T-O-T \rangle$ (Gatta, 2010). В случае “низкого” альбита и микроклина наблюдалось влияние внекаркасных катионов и различий в их окружении и связывании на механизмы сжатия (Downs et al., 1999). Таким образом, в структурах полевошпатового типа тетраэдрические катионы могут значительно влиять на модуль сжимаемости, тогда как внекаркасные катионы влияют на механизм сжатия.

Относительная нечувствительность анизотропии деформаций, вызванных изменением объема, к искажениям тетраэдров также означает, что каркасные модели структур, содержащие неискаженные тетраэдры, можно использовать для прогнозирования анизотропии при условии, что параметры искажения тетраэдров не меняются (Angel et al., 2013).

Ридмерджерит при нагревании до 730°C не испытывал фазовых превращений, а при температурах выше указанной начинал разлагаться с образованием кварца, плавление минерала происходило при 918°C (Derkacheva et al., 2017). E. Derkacheva с соавторами (Derkacheva et al., 2017) сообщили, что с повышением температуры параметры a , b и c элементарной ячейки ридмерджерита незначительно увеличиваются, тогда как углы α , β и γ уменьшаются.

Согласно литературным данным (Burns et al., 1993; Krzhizhanovskaya et al., 2023), при нагревании выше 400°C стиллуэллит-(Ce) претерпева-

ет фазовый переход $P3_1 \leftrightarrow P3_2$, а при температуре выше 950°C минерал разлагается. Исследования, выполненные в работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), показали, что в интервале температур от -180 до 400°C положение одного из атомов кислорода в тетраэдре VO_4 кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce) расщеплено на две подпозиции – каждая с заселенностью 50%. Для области температур $\approx 400\text{--}480^\circ\text{C}$ характерно промежуточное состояние, когда структура стиллуэллита-(Ce) сжимается в плоскости (001), перпендикулярной винтовой оси. При более высоких температурах позиции кислорода VO_4 -тетраэдра упорядочиваются. Промежуточное состояние и отрицательный характер теплового расширения в плоскости (001) в природном стиллуэллите-(Ce) (Krzhizhanovskaya et al., 2023) и структурах стиллуэллитового типа (например, синтетических соединениях LaBSiO_5 , LaBGeO_5 и PrBGeO_5 (Belokoneva et al., 1996, 1997, 1998)) связывают с полиморфным фазовым переходом из пространственной группы $P3_1$ в $P3_2$. Механизм разупорядочения–упорядочения в природном стиллуэллите-(Ce) имеет обратимый характер при охлаждении (Krzhizhanovskaya et al., 2023). Со-

отношение значений параметров a/c является чувствительной характеристикой фазового перехода в структурном типе стиллуэллита (Belokoneva et al., 1996, 1997, 1998). При температуре свыше 400°C М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2023) отмечали значительное замедление термического расширения размеров REE-полиэдра и объясняли его частичным окислением церия – основного редкоземельного элемента химического состава стиллуэллита-(Ce). М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2024) показали, что температура перехода от разупорядочения к упорядочению в структурах стиллуэллитового типа состава LnBSiO_5 значительно возрастает с уменьшением размера лантаноида от $\approx 150^\circ\text{C}$ для LaBSiO_5 до $\approx 910^\circ\text{C}$ для NdBSiO_5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе химического исследования получены средние содержания компонентов состава изучаемых минералов, представленные в табл. 1. При пересчете результатов химического исследования на $O = 8$ и 5 формульных единиц для рид-

Таблица 1. Кристаллографические и физические данные, полученные для порошковых образцов в результате рентгенодифракционного исследования, и химический состав (мас. %) исследуемых образцов ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce)

Table 1. Crystallographic and physical data obtained for powder samples through X-ray diffraction analysis, and the chemical composition (wt %) of the studied samples of reedmergerite and stillwellite-(Ce)

Показатель	Ридмерджерит		Стиллуэллит-(Ce)		
	Триклинная		Тригональная		
Симметрия	Триклинная		Тригональная		
Пр. гр.	C-1		$P3_1$		
$a, b, c, \text{Å}$	7.838(3), 12.369(3), 6.805(3)		6.847(3), 6.847(3), 6.699(3)		
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	93.303(4), 116.350(4), 92.065(3)		90, 90, 120		
$V, \text{Å}^3$	588.74(8)		272.00(7)		
$D_x, \text{г/см}^3$	2.776(5)		4.744(4)		
$R_{wp}, \%$	4.02		3.85		
Оксиды	1	2	1	2	3
B_2O_3	14.6(5)	14.8(6)	13.8(8)	12.6(8)	13.2(7)
Na_2O	10.4(3)	10.6(4)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al_2O_3	0.02(2)	0.02(2)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SiO_2	74.6(4)	74.2(7)	22.5(4)	23.0(2)	22.8(1)
Ce_2O_3	Н. о.	Н. о.	32.7(4)	33.3(2)	34.3(2)
La_2O_3	Н. о.	Н. о.	22.0(4)	22.0(2)	17.6(1)
Pr_2O_3	Н. о.	Н. о.	2.1(2)	2.2(2)	2.6(1)
Nd_2O_3	Н. о.	Н. о.	6.0(3)	6.3(1)	8.8(1)
Sm_2O_3	Н. о.	Н. о.	0.5(2)	0.4(3)	0.9(1)
Сумма	99.62	99.62	99.6	99.8	100.2

Примечание. Н. о. – не определялось.

Note. Н. о. – it was not determined.

мерджерита и стиллуэллита-(Ce) формулы образцов минералов будут иметь вид $Na_{0.82}B_{1.02}Si_{3.02}O_8$ и $(Ce_{0.53}La_{0.34}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Sm_{0.01})B_{0.98}Si_{0.99}O_5$ соответственно.

Ридмерджерит ($NaBSi_3O_8$) изоструктурен альбиту ($NaAlSi_3O_8$) и имеет триклинную симметрию (уточненные параметры элементарной ячейки даны в табл. 1). Трехмерный тетраэдрический каркас структуры минерала построен из четверных колец тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и B. В полостях каркаса локализуются атомы натрия.

Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) содержит спиралеобразные цепочки тетраэдров (BO_4), связанные общими вершинами. Эти цепочки обрамлены тетраэдрами (SiO_4), которые имеют два общих угла с соседними тетраэдрами (BO_4). Крупные ионы REE, координированные девятью атомами кислорода, связываются в полиэдриче-

ские цепочки. Стиллуэллит-(Ce) имеет тригональную симметрию, пространственная группа – $P3_1$ (см. табл. 1).

Высокотемпературное поведение кристаллической структуры ридмерджерита

Полученные нами результаты по нагреванию ридмерджерита подтверждают выводы работы (Derkacheva et al., 2017) о незначительном увеличении параметров элементарной ячейки a , b и c и уменьшении значений углов α , β и γ с повышением температуры (табл. 2). При этом нами отмечается, что наименьшие изменения с повышением температуры претерпевает параметр c , а наибольший рост значения демонстрирует параметр a (рис. 2). Углы α , β и γ уменьшаются на 0.27, 0.23 и 0.35% соответственно, что составляет 0.26–0.32°. Терми-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки изученного ридмерджерита в зависимости от температуры

Table 2. Unit cell parameters of the studied reedmergerite depending on temperature

$T, ^\circ C$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	$Rwp, \%$
30	7.836(2)	12.368(2)	6.808(3)	93.35(1)	116.36(1)	92.03(1)	588.82(8)	3.9
50	7.838(2)	12.366(2)	6.809(3)	93.34(1)	116.36(1)	92.00(1)	588.92(8)	3.8
100	7.844(2)	12.368(2)	6.809(2)	93.29(1)	116.36(1)	91.99(1)	589.56(8)	3.9
150	7.846(2)	12.371(2)	6.807(3)	93.32(1)	116.33(1)	91.97(1)	589.90(8)	3.9
200	7.856(3)	12.379(2)	6.808(3)	93.30(1)	116.33(1)	91.98(1)	591.08(8)	4.2
250	7.861(2)	12.377(2)	6.806(4)	93.24(1)	116.26(1)	92.01(1)	591.62(8)	4.1
300	7.868(2)	12.383(3)	6.806(4)	93.22(1)	116.29(1)	91.95(1)	592.30(9)	4.2
350	7.873(2)	12.389(3)	6.809(4)	93.22(1)	116.28(1)	91.93(1)	593.29(9)	4.3
400	7.876(3)	12.394(3)	6.810(3)	93.22(1)	116.26(1)	91.89(1)	594.08(9)	4.2
450	7.879(3)	12.399(3)	6.811(4)	93.21(1)	116.24(1)	91.85(1)	594.63(9)	4.2
500	7.883(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.19(1)	116.21(1)	91.85(1)	595.19(9)	4.1
550	7.892(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.20(1)	116.18(1)	91.81(1)	595.98(9)	4.1
600	7.897(3)	12.407(3)	6.812(4)	93.19(1)	116.17(1)	91.80(1)	596.97(9)	4.0
650	7.900(3)	12.411(3)	6.815(4)	93.12(1)	116.16(1)	91.79(1)	597.75(9)	4.1
700	7.911(3)	12.414(3)	6.813(4)	93.13(1)	116.14(1)	91.71(1)	598.73(9)	4.2
750	7.916(3)	12.418(3)	6.813(4)	93.09(1)	116.10(1)	91.71(1)	599.44(9)	4.3
700	7.921(3)	12.414(3)	6.809(4)	93.10(1)	116.13(1)	91.75(1)	599.12(9)	4.3
650	7.917(3)	12.411(3)	6.811(4)	93.07(1)	116.22(1)	91.82(1)	598.41(9)	4.2
600	7.912(3)	12.408(3)	6.810(4)	93.11(1)	116.23(1)	91.81(1)	597.67(9)	4.2
550	7.907(3)	12.402(3)	6.806(4)	93.13(1)	116.22(1)	91.81(1)	596.75(9)	4.1
500	7.897(3)	12.397(3)	6.808(3)	93.15(1)	116.25(1)	91.85(1)	595.62(9)	4.1
450	7.890(3)	12.394(3)	6.808(4)	93.15(1)	116.24(1)	91.90(1)	594.93(9)	4.1
400	7.887(3)	12.388(3)	6.810(3)	93.13(1)	116.30(1)	91.94(1)	594.35(9)	4.1
350	7.878(3)	12.389(3)	6.810(3)	93.21(1)	116.31(1)	91.91(1)	593.62(9)	4.1
300	7.871(3)	12.358(3)	6.807(3)	93.19(1)	116.30(1)	91.98(1)	592.62(9)	4.0
250	7.866(3)	12.383(3)	6.806(3)	93.21(1)	116.33(1)	91.99(1)	591.94(9)	4.1
200	7.861(3)	12.378(3)	6.804(3)	93.28(1)	116.32(1)	91.97(1)	591.11(9)	4.0
150	7.858(3)	12.375(3)	6.804(3)	93.26(1)	116.34(1)	92.00(1)	590.63(9)	4.0
100	7.852(3)	12.372(3)	6.804(3)	93.27(1)	116.36(1)	92.02(1)	589.88(9)	4.0
50	7.843(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.31(1)	116.37(1)	92.00(1)	588.88(9)	4.0
30	7.842(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.33(1)	116.39(1)	92.00(1)	588.79(9)	4.0

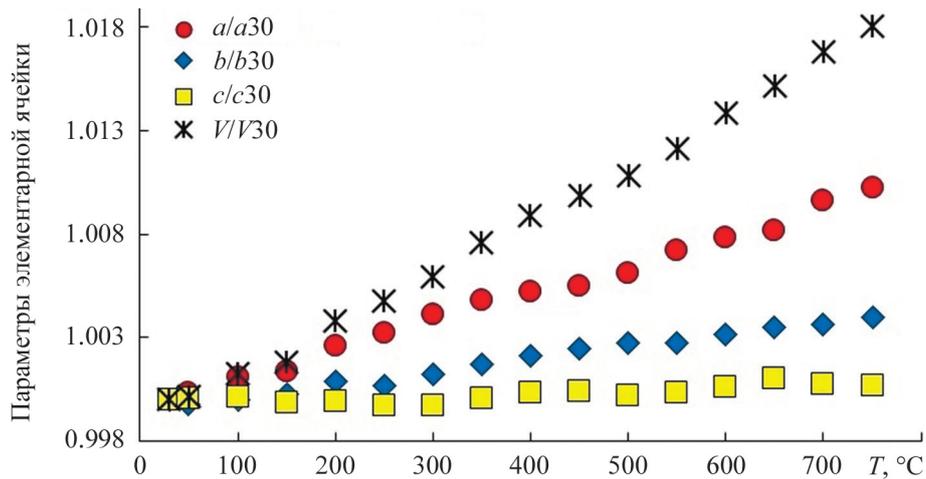


Рис. 2. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30°C) параметры элементарной ячейки для изученного ридмерджнерита в зависимости от температуры.

Показаны данные при нагревании.

Fig. 2. Normalized (relative to those measured at 30°C) unit cell parameters and volume for the studied reedmergnite as a function of temperature.

The data shown is for heating.

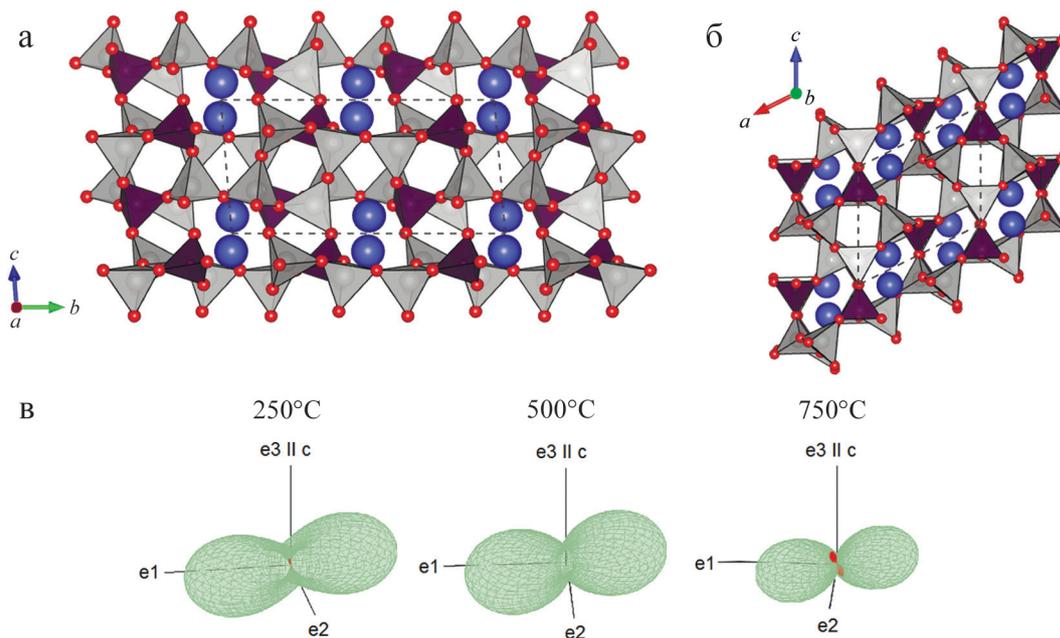


Рис. 3. Кристаллическая структура ридмерджнерита (Fleet, 1992) в проекции вдоль оси a (а), оси b (б) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (в).

Fig. 3. The crystal structure of reedmergnite (Fleet, 1992) in projection along the a -axis (а), b -axis (б) and the orientation of the thermal expansion/compression tensor figure relative to this projection (в).

ческое расширение ридмерджнерита является резко анизотропным (рис. 3): самым большим изменением характеризуется компонент α_{11} (Derkacheva et al., 2017). Коэффициенты теплового расшире-

ния, полученные для нашего образца, приведены в табл. 3.

Объем элементарной ячейки при нагревании до 750°C увеличивается на 1.8%, при охлаждении же

Таблица 3. Коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого ридмерджерита в зависимости от температуры
 Table 3. Coefficients of the thermal expansion tensor (α_{ij}) of the studied reedmergerite as a function of temperature

T, °C	α_{11} , °C	α_{22} , °C	α_{33} , °C	α_{12} , °C	α_{13} , °C	α_{23} , °C	EV1	EV2	EV3	EV1 < e1	EV1 < e2	EV1 < e3	EV2 < e1	EV2 < e2	EV2 < e3
30	4.91×10 ⁻⁶	9.32×10 ⁻⁷	1.37×10 ⁻⁷	1.07×10 ⁻⁵	5.07×10 ⁻⁷	5.70×10 ⁻⁷	1.38×10 ⁻⁵	-7.92×10 ⁻⁶	9.68×10 ⁻⁸	39.84	129.68	92.95	50.34	39.69	91.39
50	9.67×10 ⁻⁶	2.05×10 ⁻⁶	-5.95×10 ⁻⁷	8.11×10 ⁻⁶	-3.48×10 ⁻⁷	1.86×10 ⁻⁶	1.49×10 ⁻⁵	-4.01×10 ⁻⁶	2.84×10 ⁻⁷	32.76	117.46	106.44	57.38	40.66	68.53
100	1.72×10 ⁻⁵	4.49×10 ⁻⁶	-1.52×10 ⁻⁶	4.25×10 ⁻⁶	-1.57×10 ⁻⁶	3.77×10 ⁻⁶	1.85×10 ⁻⁵	5.54×10 ⁻⁶	-3.86×10 ⁻⁶	16.62	103.72	80.79	73.43	33.50	118.20
150	2.00×10 ⁻⁵	6.39×10 ⁻⁶	-1.47×10 ⁻⁶	3.04×10 ⁻⁶	-1.82×10 ⁻⁶	4.28×10 ⁻⁶	2.07×10 ⁻⁵	7.94×10 ⁻⁶	-3.71×10 ⁻⁶	11.58	99.14	82.95	78.69	27.53	114.74
200	1.98×10 ⁻⁵	7.71×10 ⁻⁶	-8.04×10 ⁻⁷	3.46×10 ⁻⁶	-1.45×10 ⁻⁶	3.91×10 ⁻⁶	2.07×10 ⁻⁵	8.62×10 ⁻⁶	-2.64×10 ⁻⁶	14.62	102.87	83.19	75.42	27.40	112.66
250	1.80×10 ⁻⁵	8.47×10 ⁻⁶	1.74×10 ⁻⁷	4.66×10 ⁻⁶	-7.71×10 ⁻⁷	3.09×10 ⁻⁶	1.99×10 ⁻⁵	7.86×10 ⁻⁶	-1.13×10 ⁻⁶	22.50	111.22	82.85	67.55	31.59	111.01
300	1.58×10 ⁻⁵	8.70×10 ⁻⁶	1.22×10 ⁻⁶	6.00×10 ⁻⁶	-2.28×10 ⁻⁸	2.18×10 ⁻⁶	1.93×10 ⁻⁵	6.03×10 ⁻⁶	4.11×10 ⁻⁷	30.27	119.06	82.27	59.97	37.32	110.01
350	1.41×10 ⁻⁵	8.49×10 ⁻⁶	2.13×10 ⁻⁶	7.05×10 ⁻⁶	6.19×10 ⁻⁷	1.44×10 ⁻⁶	1.90×10 ⁻⁵	4.05×10 ⁻⁶	1.68×10 ⁻⁶	34.71	123.16	80.91	55.67	41.94	111.02
400	1.33×10 ⁻⁵	7.94×10 ⁻⁶	2.78×10 ⁻⁶	7.56×10 ⁻⁶	1.04×10 ⁻⁶	1.05×10 ⁻⁶	1.87×10 ⁻⁵	2.36×10 ⁻⁶	2.88×10 ⁻⁶	35.73	112.59	116.09	54.77	49.86	59.89
450	1.36×10 ⁻⁵	7.20×10 ⁻⁶	3.08×10 ⁻⁶	7.47×10 ⁻⁶	1.17×10 ⁻⁶	1.11×10 ⁻⁶	1.87×10 ⁻⁵	2.18×10 ⁻⁶	3.02×10 ⁻⁶	33.89	119.08	105.85	56.75	36.82	76.00
500	1.52×10 ⁻⁵	6.46×10 ⁻⁶	3.00×10 ⁻⁶	6.93×10 ⁻⁶	1.03×10 ⁻⁶	1.60×10 ⁻⁶	1.92×10 ⁻⁵	1.82×10 ⁻⁶	3.63×10 ⁻⁶	29.80	107.68	113.16	60.92	46.88	57.00
550	1.75×10 ⁻⁵	5.91×10 ⁻⁶	2.57×10 ⁻⁶	6.29×10 ⁻⁶	6.72×10 ⁻⁷	2.46×10 ⁻⁶	2.04×10 ⁻⁵	4.80×10 ⁻⁶	7.79×10 ⁻⁷	24.77	111.64	78.53	65.85	47.33	127.66
600	2.01×10 ⁻⁵	5.81×10 ⁻⁶	1.86×10 ⁻⁶	6.09×10 ⁻⁶	2.15×10 ⁻⁷	3.51×10 ⁻⁶	2.24×10 ⁻⁵	6.00×10 ⁻⁶	-6.74×10 ⁻⁷	21.32	108.95	80.61	69.11	43.18	125.74
650	2.19×10 ⁻⁵	6.41×10 ⁻⁶	1.02×10 ⁻⁶	7.06×10 ⁻⁶	-1.62×10 ⁻⁷	4.50×10 ⁻⁶	2.47×10 ⁻⁵	6.76×10 ⁻⁶	-2.16×10 ⁻⁶	22.24	109.72	80.13	68.10	42.60	124.39
700	2.17×10 ⁻⁵	8.01×10 ⁻⁶	2.31×10 ⁻⁷	1.01×10 ⁻⁵	-2.25×10 ⁻⁷	5.07×10 ⁻⁶	2.73×10 ⁻⁵	6.09×10 ⁻⁶	-3.41×10 ⁻⁶	29.18	115.36	76.53	61.28	47.57	124.07
750	1.82×10 ⁻⁵	1.09×10 ⁻⁵	-2.60×10 ⁻⁷	1.65×10 ⁻⁵	3.17×10 ⁻⁷	4.80×10 ⁻⁶	3.18×10 ⁻⁵	-5.09×10 ⁻⁶	2.18×10 ⁻⁶	39.74	116.74	117.00	50.88	49.61	64.75
T, °C	EV3 < e1	EV3 < e2	EV3 < e3	EV1 < a	EV1 < b	EV1 < c	EV2 < a	EV2 < b	EV2 < c	EV3 < a	EV3 < b	EV3 < c	EV3 < e1	EV3 < e2	EV3 < e3
30	86.84	90.82	3.26	48.43	124.46	119.31	54.55	35.83	94.52	86.84	90.82	3.26			
50	87.36	117.41	27.56	42.85	102.05	130.34	61.50	35.54	70.61	87.36	117.41	27.56			
100	91.23	60.10	29.93	29.75	115.70	103.96	77.24	35.15	122.12	91.23	60.10	29.93			
150	92.43	64.28	25.86	26.26	109.56	106.81	82.41	29.66	118.48	92.43	64.28	25.86			
200	91.12	66.26	23.77	28.84	112.22	107.42	79.21	28.80	116.35	91.12	66.26	23.77			
250	88.64	67.74	22.30	35.14	119.49	107.36	71.47	31.66	114.70	88.64	67.74	22.30			
300	86.60	68.72	21.57	41.57	126.60	106.93	64.00	36.51	113.72	86.60	68.72	21.57			
350	85.49	67.42	23.08	45.38	131.33	105.39	59.76	40.95	114.79	85.49	67.42	23.08			
400	84.79	131.37	41.85	46.54	92.99	136.38	58.86	45.23	60.89	84.79	131.37	41.85			
450	84.20	110.52	21.40	45.58	106.32	131.04	60.81	31.97	78.09	84.20	110.52	21.40			
500	84.06	131.59	42.21	42.88	88.81	132.85	64.93	42.50	58.25	84.06	131.59	42.21			
550	84.81	50.50	39.98	39.22	127.71	99.20	69.77	48.46	131.59	84.81	50.50	39.98			
600	85.95	52.96	37.33	36.40	123.86	101.79	72.92	44.48	129.51	85.95	52.96	37.33			
650	86.30	54.08	36.17	36.64	124.16	101.65	71.86	43.77	128.15	86.30	54.08	36.17			
700	85.25	53.05	37.36	41.63	130.49	98.10	65.07	48.26	128.01	85.25	53.05	37.36			
750	84.13	127.92	38.54	49.79	97.68	138.76	54.70	45.11	65.80	84.13	127.92	38.54			

до 30°C значение V возвращается к исходному (см. табл. 2, рис. 4). Механизм сжатия структуры ридмерджерита аналогичен сжатию “низкого” альбита, в котором сгибание угла $\langle T-O-T \rangle$ деформирует Na-содержащие зигзагообразные каналы (Downs et al., 1999).

Высокотемпературное поведение кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce)

Температурный интервал, в котором происходит фазовый переход в кристаллической структуре стиллуэллита-(Ce) (400–450°C), хорошо определяется на рис. 5, значения температур, полученные в

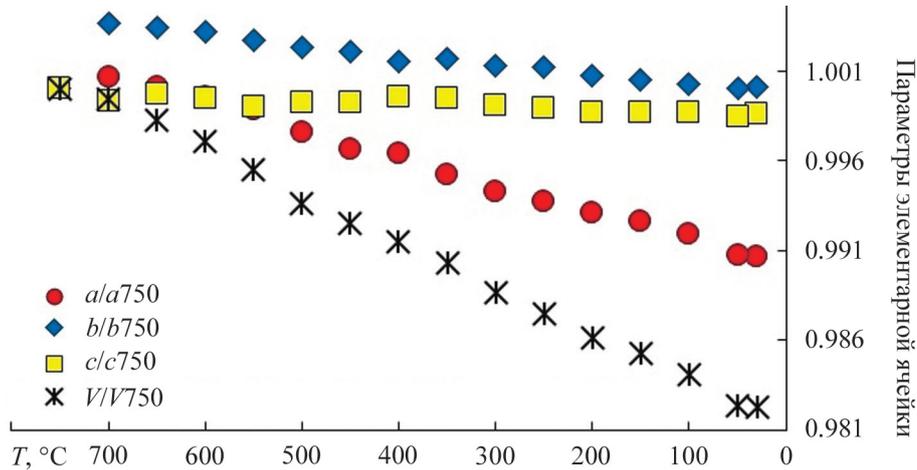


Рис. 4. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750°C) параметры элементарной ячейки для изученного ридмерджерита в зависимости от температуры.

Показаны данные при охлаждении.

Fig. 4. Normalized (relative to those measured at 750°C) unit cell parameters and volume for the studied reedmergerite as a function of temperature.

The data shown is for cooling.

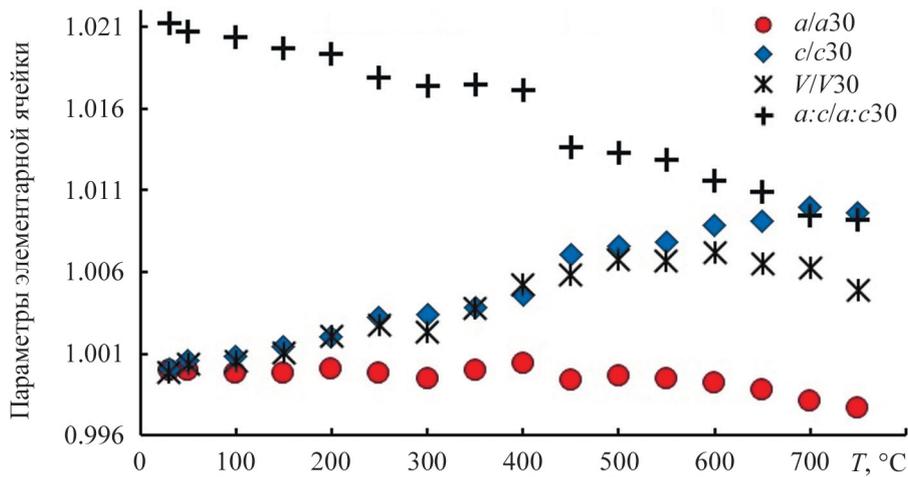


Рис. 5. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30°C) параметры элементарной ячейки и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры.

Показаны данные при нагревании.

Fig. 5. Normalized (relative to those measured at 30°C) unit cell parameters, volume, and the ratio of the a/c for the studied stilwellite-(Ce) as a function of temperature.

The data shown is for heating.

работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), подтверждаются. Постепенно увеличивающееся до 400°C значение параметра *a* резко снижается на 0.07% при 450°C, а величина параметра *c* увеличивается на 0.13% (см. рис. 5, табл. 4). Обратный полиморфный фазовый переход из пространственной группы *P3₁2* в *P3₁* происходит при охлаждении в интервале температур 450–350°C (рис. 6). При этом пара-

метр *a*, значение которого уменьшилось на 0.46% при охлаждении от 750 до 450°C, начинает увеличиваться, а тренд снижения значения параметра *c* остается неизменным.

В результате эксперимента по нагреванию и последующему охлаждению образца стиллуэллита-(Ce) параметры элементарной ячейки не возвращаются к своим исходным значениям: параметры *a* и

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры (при нагревании и охлаждении)

Table 4. Unit cell parameters and coefficients of the thermal expansion tensor (α_{ij}) of the studied stillwellite-(Ce) as a function of temperature (during heating and cooling)

<i>T</i> , °C	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>Rwp</i> , %	α_{11} , °C	α_{33} , °C
<i>Нагревание</i>						
30	6.847(4)	6.704(3)	272.2(1)	4.3	-2.698×10^{-6}	2.042×10^{-5}
50	6.847(4)	6.708(4)	272.3(1)	4.0	-2.166×10^{-6}	1.655×10^{-5}
100	6.846(4)	6.710(4)	272.3(1)	4.3	-1.038×10^{-6}	1.084×10^{-5}
150	6.846(5)	6.714(4)	272.5(1)	4.2	-2.169×10^{-7}	9.366×10^{-6}
200	6.847(5)	6.718(5)	272.8(2)	4.3	2.834×10^{-7}	1.060×10^{-5}
250	6.846(5)	6.725(6)	273.0(2)	4.5	4.537×10^{-7}	1.325×10^{-5}
300	6.844(5)	6.727(5)	272.8(2)	4.2	2.916×10^{-7}	1.623×10^{-5}
350	6.847(6)	6.730(5)	273.2(2)	4.4	-1.991×10^{-7}	1.874×10^{-5}
400	6.850(6)	6.735(6)	273.6(2)	4.3	-1.008×10^{-6}	2.019×10^{-5}
450	6.843(6)	6.751(6)	273.8(2)	4.4	-2.119×10^{-6}	2.024×10^{-5}
500	6.844(6)	6.755(5)	274.0(2)	4.6	-3.508×10^{-6}	1.877×10^{-5}
550	6.843(5)	6.757(5)	274.0(2)	4.4	-5.148×10^{-6}	1.593×10^{-5}
600	6.842(6)	6.763(6)	274.2(2)	4.9	-7.004×10^{-6}	1.207×10^{-5}
650	6.839(6)	6.765(6)	274.0(2)	4.7	-9.033×10^{-6}	7.789×10^{-6}
700	6.834(5)	6.771(6)	273.9(2)	4.2	-1.119×10^{-5}	3.913×10^{-6}
750	6.831(6)	6.769(5)	273.5(2)	4.4	-1.342×10^{-5}	1.502×10^{-6}
<i>Охлаждение</i>						
700	6.829(6)	6.764(5)	273.2(2)	5.1		
650	6.826(6)	6.764(5)	272.9(2)	5.4		
600	6.825(6)	6.759(5)	272.6(2)	5.6		
550	6.820(6)	6.756(5)	272.2(2)	5.9		
500	6.817(6)	6.755(5)	271.8(2)	5.4		
450	6.815(6)	6.750(5)	271.5(2)	4.8		
400	6.820(5)	6.741(6)	271.5(2)	4.7		
350	6.823(5)	6.733(6)	271.5(2)	4.8		
300	6.821(6)	6.727(5)	271.1(2)	4.9		
250	6.822(5)	6.720(5)	270.8(2)	5.0		
200	6.824(5)	6.715(5)	270.8(2)	5.1		
150	6.824(5)	6.707(6)	270.4(2)	5.1		
100	6.826(5)	6.702(5)	270.4(2)	5.6		
50	6.825(5)	6.690(5)	269.9(2)	5.3		
30	6.827(5)	6.686(4)	269.8(2)	4.9		

Примечание. Для тригональной кристаллографической системы $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $\alpha a = \alpha_{11}$, $\alpha b = \alpha_{11}$, $\alpha c = \alpha_{33}$.

Note. For the trigonal crystallographic system, $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $\alpha a = \alpha_{11}$, $\alpha b = \alpha_{11}$, $\alpha c = \alpha_{33}$.

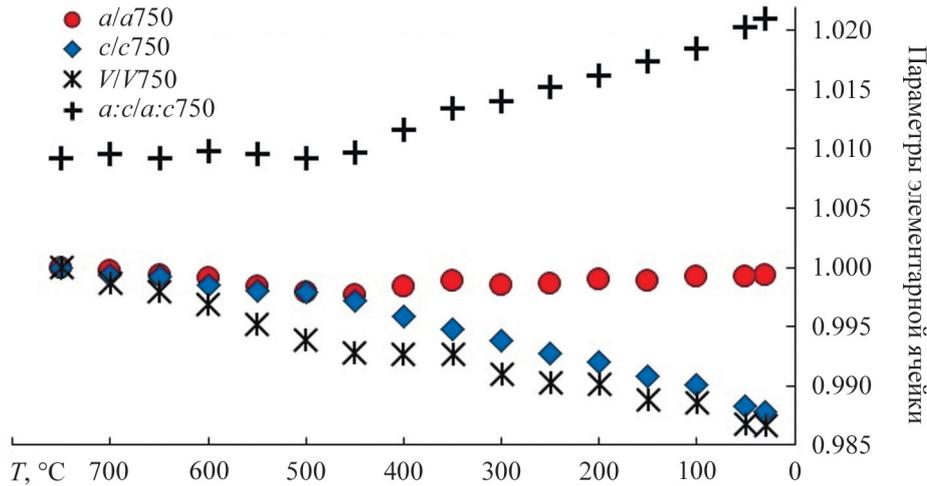


Рис. 6. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750°C) параметры элементарной ячейки и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры.

Показаны данные при охлаждении.

Fig. 6. Normalized (relative to those measured at 750°C) unit cell parameters, volume, and the ratio of the a/c for the studied stillwellite-(Ce) as a function of temperature.

The data shown is for cooling.

c уменьшаются на 0.29 и 0.27% соответственно, а объем элементарной ячейки после эксперимента составляет 99.15% от исходного.

Некоторые отличия термического поведения исследуемого нами образца стиллуэллита-(Ce) от результатов, представленных в работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), наблюдаются при нагревании свыше 600°C. При 700 и 750°C в исследуемом стиллуэллите-(Ce) изотропное сжатие характерно для направлений, перпендикулярных оси c (рис. 7), тогда как М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2023) сообщали о расширении вдоль оси c . Согласно (Krzhizhanovskaya et al., 2023), деформация структуры вдоль этого направления простирается бесконечных цепочек (параллельно оси винтовой оси) всегда положительная со слабовыраженной областью отрицательного теплового расширения в перпендикулярном направлении между 600 и 750°C. В нашем эксперименте указанное температурное сжатие начинается при температуре ≈ 400 – 450 °C, усиливается при 550°C и не прекращается до 750°C, сопровождаясь постепенным ослаблением процесса расширения вдоль c (см. рис. 7).

Настоящее исследование и работы, посвященные изучению минералов указанных структурных групп, дают ясное представление о том, что проявление тепловых характеристик зависит от условий нагрева. Различия в результатах двух проведенных исследований стиллуэллита-(Ce), возможно, могут быть обусловлены небольшими различиями в химическом составе изучаемых образцов, а также в

условиях проведения и обработки данных эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения термоупругого поведения порошкообразных образцов исследуемых ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан) охарактеризованы и сопоставлены с ранее опубликованными данными. В результате выполненных высокотемпературных *in situ* экспериментов установлены коэффициенты тензоров теплового расширения (α_{ij}) исследуемых образцов минералов в зависимости от температуры. Обе фазы, ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce), имеют относительно низкие значения параметров теплового расширения по сравнению с общими данными по полевым шпатам и боросиликатам, представленными в литературе. Специфика охарактеризованного высокотемпературного поведения основана на уникальных особенностях химического состава изученных соединений (в частности, состава каркасных и внекаркасных катионных позиций) и их кристаллических структур. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) содержат уникальные компоненты, такие как редкоземельные элементы или редкие металлы, а сами по себе кристаллические структуры боросиликатов являются уникальными, так как образуют сложные трехмерные сетки, в которых Si- и В-полиэдры соединены между собой. Эти структуры обладают

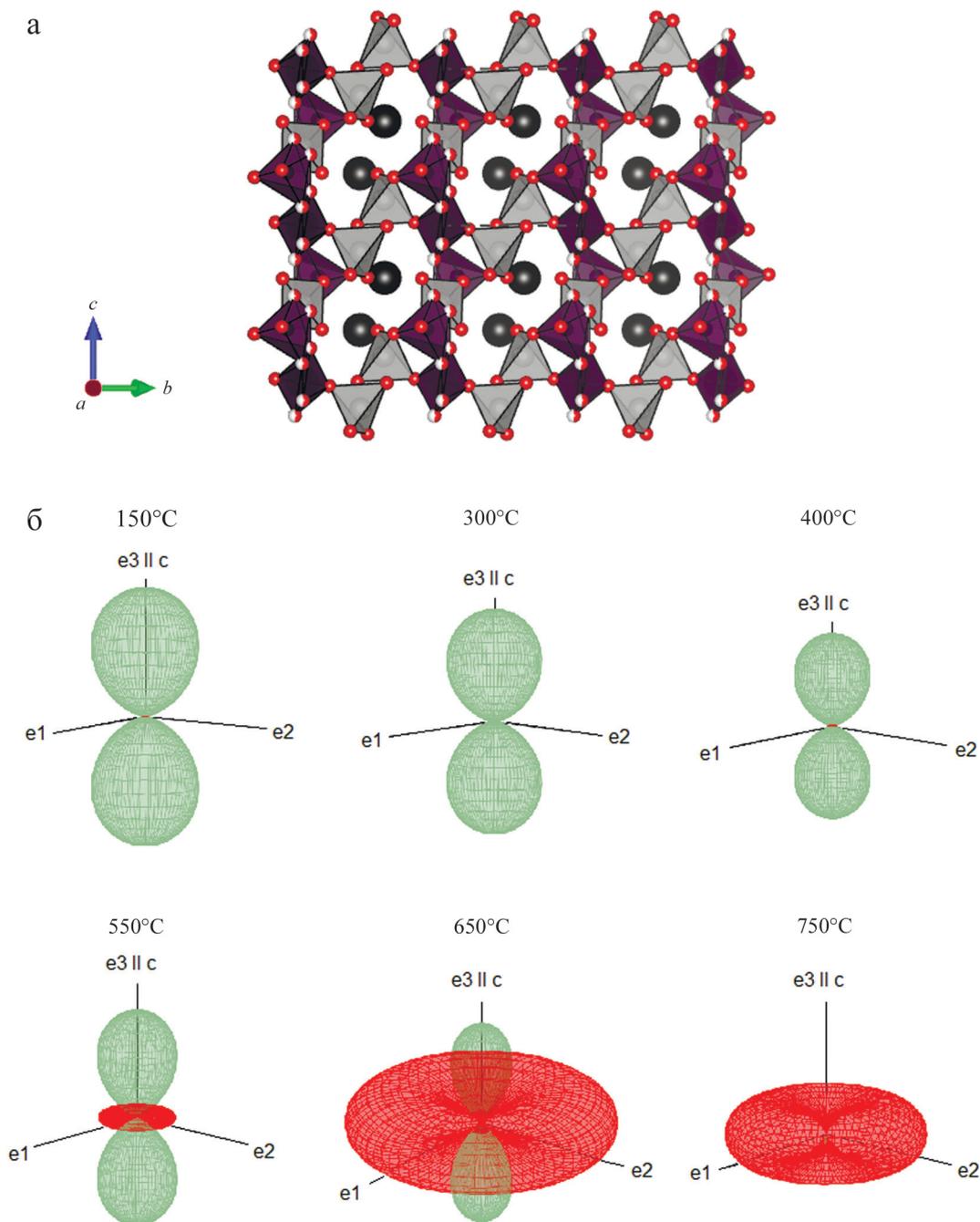


Рис. 7. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) (Burns et al., 1993) в проекции вдоль оси a (а) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (б).

Fig. 7. Crystal structure of stillwellite-(Ce) (Burns et al., 1993) in projection along the a -axis (a) and the orientation of the thermal expansion/compression tensor figure relative to this projection (b).

высокой степенью химической и термической стабильностью. Полученные результаты дополняют имеющиеся данные о термическом поведении ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) в условиях вы-

соких температур, а также могут быть важны для применения этих материалов в различных областях, включая электронику и разработку новых термохимически стабильных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дусматов В.Д., Ефимов А.Ф., Семенов Е.И. (1963) Первые находки стилвеллита в СССР. *Докл. Акад. наук СССР*, **153**(4), 913-915.
- Дусматов В.Д., Попова Н.А., Кабанова Л.К. (1967) О первой находке ридмерджерита в СССР. *Докл. Акад. наук Тадж. ССР*, **10**(10), 51-53.
- Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2014) Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов. *Журн. структурн. химии*, **55**, S163-S177.
- Файзиев А.Р. (2016) Сравнительная минералогическая характеристика щелочных массивов Дункельдык и Драи-Пиёз (Таджикистан). *Зап. Рос. минералог. об-ва*, **145**(2), 20-29.
- Хомяков А.П., Проценко Е.Г. (1974) Находка стилвеллита в щелочных пегматитах Сыннырского массива. *Новые данные о минералах СССР*, **23**, 229-230.
- Хомяков А.П., Рогачев Д.Л. (1991) Сирлезит и ридмерджерит из Ловозерского щелочного массива. *Изв. Акад. наук СССР. Сер. геол.*, (11), 149-152.
- Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. (2013) Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars. *Europ. J. Miner.*, **25**(4), 597-614.
- Appleman D.E., Clark J.R. (1965) Crystal structure of reedmergnerite, a boron albite, and its relation to feldspar crystal chemistry. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **50**(11-12), 1827-1850.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997) Structural aspects of the 530°C phase transition in LaBGeO₅. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1998) Structures and phase transitions of PrBGeO₅ in the temperature range 20–800°C. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. (1996) Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO₅, a synthetic analog of stillwellite. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **4**, 1097-1101.
- Brow R.K., Schmitt M.L. (2009) A survey of energy and environmental applications of glass. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **29**(7), 1193-1201.
- Brown I.D. (1981) The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and Bonding in Crystals II*. (Eds M. O'Keeffe, A. Navrotsky). N. Y.: Academic Press, 356 p.
- Bruker AXS. (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 72 p.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. (1993) The crystal structure of stillwellite. *Canad. Miner.*, **31**(1), 147-152.
- Clark J.R., Appleman D.E. (1960) Crystal structure refinement of reedmergnerite, the boron analog of albite. *Science*, **132**(3442), 1837-1838.
- Derkacheva E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. (2017) Thermal behavior of reedmergnerite NaBSi₃O₈ and searlesite NaBSi₂O₅(OH)₂. *Glass Phys. Chem.*, **43**(5), 459-463.
- Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Pre-witt C.T. (1999) Compressibility mechanisms of alkali feldspars: New data from reedmergnerite. *Amer. Miner.*, **84**(3), 333-340.
- Fleet M.E. (1992) Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi₃O₈). *Amer. Miner.*, **77**, 76-84.
- Gatta G.D. (2010) Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: evidence of anomalous inter-tetrahedral angles. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **128**(1-3), 78-84.
- Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., McGee J.J., Marquez N. (1993) Reedmergnerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan. *Europ. J. Miner.*, **5**, 971-984.
- Hackwell T.P., Angel R.J. (1992) The comparative compressibility of reedmergnerite, danburite and their aluminium analogues. *Europ. J. Mineral.*, **4**(6), 1221-1227.
- Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. (1996) The crystal chemistry of boron. *Rev. Miner. Geochem.*, **33**(1), 41-115.
- Juwhari H.K., White W.B. (2010) Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures. *Mater. Lett.*, **64**(15), 1751-1754.
- Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. (2020) Photo luminescence studies of stillwellite type Eu³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications. *Mater. Today: Proceed.*, **23**, 123-130.
- Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. (2023) Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO₅, a natural prototype for a family of NLO-active materials. *J. Solid State Chem.*, **318**, 123786.
- Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. (2024) The structural origin and boundaries of thermal transitions in stillwellite-type LnBSiO₅. *Optic. Mater.*, **147**, 114651.
- Langreiter T., Kahlenberg V. (2015) TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals*, **5**, 143-153.
- Levinson A.A. (1966) A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Miner.*, **51**, 152-158.
- Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. (2019) Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **516**, 1-8.
- Lv P., Wang C., Stevensson B., Yu Y., Wang T., Edén M. (2022) Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses. *Ceram. Int.*, **48**(13), 18094-18107.
- McAndrew J., Scott T.R. (1955) Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. *Nature*, **176**, 509-510.
- Milton C., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1955) New minerals, reedmergnerite (Na₂O·B₂O₃·6SiO₂) and eitelite (Na₂O·MgO·2CO₂) associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **40**, 326-327.
- Milton C., Chao E.C.T., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1960) Reedmergnerite, NaBSi₃O₈, the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **45**, 188-199.

- Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. (1966) Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **46**, 327-334.
- Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bone-wald L.F., Tomsia A.P. (2011) Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **7**(6), 2355-2373.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. (2022) Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **14**(2), 288-306.
- Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. (1967) X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $CeBO[SiO_4]$. *Sov. Phys. Cryst.*, **12**, 258-265.
- Zhang Z., Yuan X., Wang M., Zhou C., Tang Y., Chen X., Lin M., Cheng D. (2018) Alkaline-lacustrine deposition and paleoenvironmental evolution in Permian Fengcheng Formation at the Mahu sag, Junggar Basin, NW China. *Petrol. Explor. Dev.*, **45**, 1036-1049.
- Zhu S., Qin Y., Liu X., Wei C., Zhu X., Zhang W. (2017) Origin of dolomitic rocks in the lower Permian Fengcheng formation, Junggar Basin, China: evidence from petrology and geochemistry. *Miner. Petrol.*, **111**, 267-282.
- Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. (2013) Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars. *Europ. J. Miner.*, **25**(4), 597-614.
- Appleman D.E., Clark J.R. (1965) Crystal structure of reedmergerite, a boron albite, and its relation to feldspar crystal chemistry. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **50**(11-12), 1827-1850.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997) Structural aspects of the 530°C phase transition in $LaBGeO_5$. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1998) Structures and phase transitions of $PrBGeO_5$ in the temperature range 20–800°C. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. (1996) Crystal structure of a high-temperature modification of $LaBSiO_5$, a synthetic analog of stillwellite. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **4**, 1097-1101.
- Brow R.K., Schmitt M.L. (2009) A survey of energy and environmental applications of glass. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **29**(7), 1193-1201.
- Brown I.D. (1981) The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and Bonding in Crystals II*. (Eds M. O'Keeffe, A. Navrotsky). N. Y.: Academic Press, 356 p.
- Bruker AXS. (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 72 p.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. (1993) The crystal structure of stillwellite. *Canad. Miner.*, **31**(1), 147-152.
- Clark J.R., Appleman D.E. (1960) Crystal structure refinement of reedmergerite, the boron analog of albite. *Science*, **132**(3442), 1837-1838.
- Derkacheva E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. (2017) Thermal behavior of reedmergerite $NaBSi_3O_8$ and searlesite $NaBSi_2O_5(OH)_2$. *Glass Phys. Chem.*, **43**(5), 459-463.
- Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T. (1999) Compressibility mechanisms of alkali feldspars: New data from reedmergerite. *Amer. Miner.*, **84**(3), 333-340.
- Dusmatov V.D., Efimov A.F., Semenov E.I. (1963) The first stillwellite finds in the USSR. *Dokl. Akad. Sci. SSSR*, **153**(4), 913-915. (In Russ.)
- Dusmatov V.D., Popova H.A., Kabanova L.K. (1967) On the first discovery of ridmerjnerite in the USSR. *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSSR*, **10**(10), 51-53. (In Russ.)
- Faiziev A.R. (2016) Comparative mineralogical characteristics of the Dunkeldyk and Dry Piez alkaline massifs (Tajikistan). *Zap. Ross. Mineral. Obshchestva*, **145**(2), 20-29. (In Russ.)
- Fleet M.E. (1992) Tetrahedral-site occupancies in reedmergerite and synthetic boron albite ($NaBSi_3O_8$). *Amer. Miner.*, **77**, 76-84.
- Gatta G.D. (2010) Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: evidence of anomalous inter-tetrahedral angles. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **128**(1-3), 78-84.
- Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., McGee J.J., Marquez N. (1993) Reedmergerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan. *Europ. J. Miner.*, **5**, 971-984.
- Hackwell T.P., Angel R.J. (1992) The comparative compressibility of reedmergerite, danburite and their aluminium analogues. *Europ. J. Mineral.*, **4**(6), 1221-1227.
- Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. (1996) The crystal chemistry of boron. *Rev. Miner. Geochem.*, **33**(1), 41-115.
- Juwari H.K., White W.B. (2010) Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures. *Mater. Lett.*, **64**(15), 1751-1754.
- Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. (2020) Photo luminescence studies of stillwellite type Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications. *Mater. Today: Proceed.*, **23**, 123-130.
- Khomyakov A.P., Proshchenko E.G. (1974) The discovery of stillwellite in alkaline pegmatites of the Synmyr massif. *Novye Dannye o Mineralakh SSSR*, **23**, 229-230. (In Russ.)
- Khomyakov A.P., Rogachev D.L. (1991) Syrlesite and ridmerjnerite from the Lovozero alkaline massif. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. geol.*, (11), 149-152. (In Russ.)
- Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2014) Crystallography and high-temperature crystal chemistry of anhydrous borosilicates of alkaline and alkaline earth metals. *Zhurnal Strukt. Khimii*, **55**, 163-S177. (In Russ.)
- Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. (2023) Thermal evolution of stillwellite, $CeBSiO_5$, a natural prototype for a family of NLO-active materials. *J. Solid State Chem.*, **318**, 123786.
- Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. (2024) The structural origin and boundaries of thermal transitions in

- stillwellite-type $LnBSiO_5$. *Optic. Mater.*, **147**, 114651.
- Langreiter T., Kahlenberg V. (2015) TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals*, **5**, 143-153.
- Levinson A.A. (1966) A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Miner.*, **51**, 152-158.
- Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. (2019) Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **516**, 1-8.
- Lv P., Wang C., Stevansson B., Yu Y., Wang T., Edén M. (2022) Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses. *Ceram. Int.*, **48**(13), 18094-18107.
- McAndrew J., Scott T.R. (1955) Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. *Nature*, **176**, 509-510.
- Milton C., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1955) New minerals, reedmergnerite ($Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 6SiO_2$) and eitelite ($Na_2O \cdot MgO \cdot 2CO_2$) associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **40**, 326-327.
- Milton C., Chao E.C.T., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1960) Reedmergnerite, $NaBSi_3O_8$, the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **45**, 188-199.
- Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. (1966) Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **46**, 327-334.
- Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bone-wald L.F., Tomsia A.P. (2011) Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **7**(6), 2355-2373.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. (2022) Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **14**(2), 288-306.
- Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. (1967) X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $CeBO[SiO_4]$. *Sov. Phys. Cryst.*, **12**, 258-265.
- Zhang Z., Yuan X., Wang M., Zhou C., Tang Y., Chen X., Lin M., Cheng D. (2018) Alkaline-lacustrine deposition and paleoenvironmental evolution in Permian Fengcheng Formation at the Mahu sag, Junggar Basin, NW China. *Petrol. Explor. Dev.*, **45**, 1036-1049.
- Zhu S., Qin Y., Liu X., Wei C., Zhu X., Zhang W. (2017) Origin of dolomitic rocks in the lower Permian Fengcheng formation, Junggar Basin, China: evidence from petrology and geochemistry. *Miner. Petrol.*, **111**, 267-282.