

## АННОТАЦИЯ НАУЧНЫХ ТРУДОВ

К.г.-м.н., ст. преподавателя каф. кристаллографии Института наук о Земле Гореловой  
Людмилы Александровны по теме  
«Динамическая кристаллохимия минералов групп полевого шпата и гадолинита»

На настоящий момент наблюдения *in situ* за процессами, происходящими внутри Земли, не представляются возможными. Основные данные о строении Земли и процессах, происходящих в ее внутренних оболочках, получены благодаря сейсмическим наблюдениям в сочетании с лабораторными исследованиями минералов при экстремальных условиях (высоких температурах и давлениях). Рентгеноструктурные исследования имеют особое значение при работе с экстремальными условиями, поскольку позволяют получить прямые данные об изменениях, происходящих в структурах минералов, вызванных изменением давления, температуры и химического состава. Несмотря на стремительное развитие данной области в последнее десятилетие, высокая трудоемкость таких работ, требующих дорогостоящего оборудования и синхротронного излучения, не позволяет сделать эти исследования рутинными. Таким образом, поведение лишь небольшого числа минералов исследовано одновременно при изменении температуры, давления и химического состава.

Представляемый на конкурс цикл работ включает в себя 9 статей, посвященных динамической кристаллохимии (то есть термическим, барическим и композиционным (химическим) деформациям) минералов групп полевого шпата и гадолинита. Полевые шпаты являются самыми распространенными минералами Земной коры, и хотя минералы группы гадолинита являются менее распространенными, они образуются в различных геологических обстановках, что обуславливает высокую геологическую значимость исследований этих групп минералов. Обе группы минералов (как каркасные полевые шпаты, так и слоистые гадолиниты) демонстрируют широкие вариации химического состава при неизменной структуре. Эти два фактора позволили исследовать закономерности динамической кристаллохимии, что имеет значение не только для понимания процессов, происходящих внутри Земли, но также и для неорганического материаловедения. Знания о пределах их устойчивости и обнаружение новых полиморфных модификаций с нетрадиционными координационными полиэдрами может быть использовано для создания новых функциональных материалов.

Среди представленных работ, 2 посвящены исследованию минералов при изменении температуры. Методом порошковой и монокристалльной рентгеновской дифракции исследованы слоистые минералы группы гадолинита: (1) датолит  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  и недавно дискредитированный «бакерит»  $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$  (Krzhizhanovskaya et al., 2018) при повышенных температурах (до 1000 °C); (2) хинганит-(Y)  $\text{YBeSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2020) при пониженных температурах (от -173 до +7 °C). Основными результатами перечисленных исследований являются: (1) вычисленные коэффициенты термического расширения; (2) обнаружение новой высокотемпературной полиморфной модификации слоистого  $\text{CaBSi}_2\text{O}_7$  (Krzhizhanovskaya et al., 2018). Другие 7 работ, представленные на конкурс, посвящены исследованию минералов при повышенных давлениях (до 90 ГПа). Все представленные исследования выполнены методом монокристалльной рентгеновской дифракции в ячейках с алмазными наковальнями с использованием синхротронного излучения. Таким образом, исследовано поведение при изменении давления восьми минералов группы полевого шпата (данбурита  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2017), пековита  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  и малеевита  $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Gorelova et al., 2020), парацельзиана  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Gorelova et al., 2019), херлбатита  $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2019), анортита  $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ , альбита  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и микроклина  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2020)), и двух слоистых минералов группы гадолинита (датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2018) и хинганита-(Y)  $\text{YBeSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2020)). Во всех изученных минералах происходят фазовые переходы со ступенчатым увеличением координационного числа каркасообразующих катионов (Si, Al, Be, P) от 4 до 5 и 6. При этом высокобарическая модификация данбурита (Pakhomova et al., 2017) является первым примером неорганического соединения, содержащего кремний в исключительно пятерной координации, а высокобарические модификации херлбатита (Pakhomova et al., 2019) – являются первым примером соединений, содержащих полиэдры бериллия с координацией больше 4.

Проведенные исследования позволили выявить не только новые полиморфные модификации минералов группы полевого шпата и гадолинита, но также обнаружить новые механизмы деформаций кристаллической решетки. Оказалось, что считавшиеся жесткими тетраэдры  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Al, Si, Be, P}$ ) при давлении выше 10 ГПа подвергаются сильным искажениям, что приводит к образованию нетрадиционных для классической кристаллохимии полиэдров  $\text{TO}_5$  (Pakhomova et al., 2017; Gorelova et al., 2018; Gorelova et al., 2019; Pakhomova et al., 2019; Pakhomova et al., 2020; Gorelova et al., 2020).

Кроме этого, показано, что изменение химического состава при неизменной кристаллической структуре влияет не только на давление, при котором происходят полиморфные превращения, но также и на пути трансформации минералов. Полученные данные могут быть использованы для интерпретации сейсмических данных, а также для предсказания поведения минералов в глубинных оболочках Земли.

## ABSTRACT OF SCIENTIFIC WORKS

by PhD in Geology, senior lecturer of Crystallography Department, Institute of Earth Sciences,  
Liudmila Gorelova

### “Dynamical crystal chemistry of the feldspar and gadolinite groups of minerals”

At the moment, *in situ* observations of the processes occurring in the Earth's interior are not possible. The major knowledge of the Earth's structure has originated from seismological observations coupled with complementary laboratory studies of minerals under extreme (high-temperature and high-pressure) conditions. Single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) is of particular importance in the research under extreme conditions, since it allows direct access to the changes of minerals, induced by pressure, temperature and chemical composition. Despite the rapid development of this field in the last decade, the high complexity of such work, which requires expensive equipment and synchrotron radiation, does not allow making these studies routine. As a consequence, at that moment there are not a lot of minerals, which behavior has been studied under changing of pressure, temperature and chemical composition simultaneously.

The submitted cycle of works includes 9 articles devoted to the dynamical crystal chemistry (i.e. thermal, pressure and compositional (chemical) deformations) of feldspar- and gadolinite groups of minerals. Feldspars are the most common minerals of the Earth's crust. Though gadolinite-related minerals are not so widespread, they are formed under different geological conditions. These facts cause the high importance of studies of these minerals for geology. Both groups of minerals (as framework feldspars, as well layered gadolinites) demonstrate the wide variety of chemical composition without structural changes. These two facts allow studying of the dynamic crystal chemistry rules, that are important not only for the understanding of the processes in the Earth's interior, but also for inorganic material science. The knowledge about stability ranges and discovering of new polymorphs with unusual coordination polyhedra could be used for the creation of new functional materials.

Among the presented works, 2 are devoted to the high-temperature behavior of minerals. The gadolinite-group layered minerals have been studied using powder and single-crystal X-ray diffraction: (1) datolite  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  and recently discredited “bakerite”  $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$  (Krzhizhanovskaya et al., 2018) up to 1000 °C; (2) hingganite-(Y)  $\text{YBeSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2020) at low temperatures (from –173 to +7 °C). The main results of these studies are: (1) the thermal expansion coefficients of studied minerals; (2) the discovering of new polymorphic modification of layered  $\text{CaBSi}_2\text{O}_7$  (Krzhizhanovskaya et al., 2018). Other 7 submitted articles are devoted to the high-pressure studies (up to 90 GPa). All these SCXRD studies were performed using diamond anvil cells and synchrotron radiation. Eight feldspar minerals (danburite  $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2017), pekovite  $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  and maleevite  $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Gorelova et al., 2020), paracelsian  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (Gorelova et al., 2019), hurlbutite  $\text{CaBe}_2\text{P}_2\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2019), anorthite  $\text{CaSi}_2\text{Al}_2\text{O}_8$ , albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and microcline  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Pakhomova et al., 2020)), and two layered minerals of gadolinite group (datolite  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2018) and hingganite-(Y)  $\text{YBeSiO}_4(\text{OH})$  (Gorelova et al., 2020) have been studied under high pressure conditions. All studied minerals demonstrate phase transitions with the stepwise increasing coordination number of the framework-forming cations (Si, Al, Be, P) from 4 to 5 and 6. Herein the high-pressure modification of danburite (Pakhomova et al., 2017) is the first example of the inorganic crystal structure, containing silicon in exclusively fivefold coordination, whereas high-pressure modifications of hurlbutite (Pakhomova et al., 2019) are the first examples of the compounds, containing beryllium with the coordination number higher than 4.

As a result, these studies allowed to identifying not only the new modifications of the feldspar- and gadolinite-groups of minerals, but also discovering the new crystal structure deformation mechanisms. It turned out that the  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Al, Si, Be, P}$ ) tetrahedra, previously considered as a quite rigid units, distort at the pressure above 10 GPa, that leads to the formation of unusual for classical crystal chemistry  $\text{TO}_5$  polyhedra (Pakhomova et al., 2017; Gorelova et al., 2018; Gorelova et al., 2019; Pakhomova et al., 2019; Pakhomova et al., 2020; Gorelova et al., 2020). It was also shown that the changes in the chemical composition influence not only on the pressure of the phase transformations, but also on the transformation pathway. The obtained data could be used for the interpretation of the seismic data and the prediction of the minerals behavior in the Earth's interior.