
HIGH-PRESSURE SILICATES: CRYSTAL CHEMISTRY AND SYSTEMATICS

© 2021 г. S. V. Krivovichev^{1, 2, *}

¹*Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS, Fersman st., 14, Apatity, 184209 Russia*

²*Saint Petersburg State University, University Emb., 7/9, Saint Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Received August 3, 2021; Revised August 9, 2021; Accepted August 15, 2021

The crystal chemistry of high-pressure (HP) silicates has been reviewed with special emphasis on their structural topology and Si coordination. The HP silicates are subdivided into eleven major groups according to their chemical compositions: (i) SiO_2 polymorphs; (ii) feldspar polymorphs; (iii) pyroxene and amphibole high-pressure polymorphs; (iv) garnet-type phases with octahedral Si; (v) MSiO_3 high-pressure polymorphs ($M = \text{Mg, Fe}$); (vi) M_2SiO_4 high-pressure polymorphs ($M = \text{Mg, Fe}$); (vii) dense hydrous Mg silicates and related structures; (viii) high-pressure silicates in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems; (ix) Ca, Sr and Ba high-pressure silicates and aluminosilicates; (x) alkali metal high-pressure silicates and aluminosilicates; (xi) miscellaneous high-pressure silicates. In total, more than 160 HP silicates are considered that crystallize in over 115 different structure types. On the basis of the recent advances in the field, the whole crystal chemistry of inorganic silicates can be systematized on the basis of the coordination numbers (CNs) of Si atoms relative to oxygen into seven groups corresponding to the following combinations of CNs(Si): 4; 4 + 5; 4 + 5 + 6; 4 + 6; 5; 5 + 6; 6. Less than half of all known HP silicates are based upon closest packings of anions. The topological properties of linkage between Si coordination polyhedra include corner (for all CNs(Si)), edge (for CN(Si) = 5 and 6) and face (for CN(Si) = 6) sharing. One oxygen atom may be shared between three or less Si coordination polyhedra at the same time.

Keywords: high pressures, silicates, crystal structure, crystal chemistry, hexacoordinated silicon, pentacoordinated silicon, high-pressure mineralogy, phase transitions, structural complexity, structural topology

DOI: 10.31857/S0869605521050038

1. INTRODUCTION

Silicates are the most important constituents of the Earth's crust and mantle and their systematic investigations have long been in the focus of mineralogists and crystallographers (Liebau, 1985; Pushcharovsky, 1986). Special attention had been paid to the behavior of silicates under conditions of high pressures (HP) and high temperatures (HT) that is of primary importance for the understanding of crystalline matter in deep Earth geospheres (Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Pushcharovsky, 2012; Wicks, Duffy, 2016). This review is intended to cover the advances achieved in the HP crystal chemistry of silicates since 1960s, when the first experimental reports appear in the literature on the silicate phases with sixfold coordinated Si (Stishov, Popova, 1961). The crystal chemistry of HP silicates was first reviewed by Finger and Hazen in 1991 (Finger, Hazen, 1991), when only twelve structure topologies have been known. Ten years later Finger and Hazen (2000) reviewed two dozen high-pressure structure types containing VI^{I} Si, outlined major trends in HP phase transitions in silicates, and predicted

a series of possible HP structures on the basis of their potential similarities with minerals and inorganic compounds containing VIAl , VIGe and VITi . However, since the beginning of XXIst century, major advances have been achieved in the HP mineralogy and crystal chemistry of silicates, due to the considerable advances in experimental and theoretical techniques, including diamond anvil technologies and synchrotron radiation. Enormous achievements were made in the study of meteorites and terrestrial impactites that allowed to reveal a whole series of natural phases (minerals) produced during shock metamorphism either in space or on the Earth's surface (Tomioka, Miyahara, 2017; Tschauner, 2019). Detailed studies of crystalline inclusions in diamonds led to the discovery of the whole suite of HP minerals originated in the Earth mantle (Kaminsky, 2012, 2017, 2020). According to seismic tomography maps for various depth levels and the new available data on geophysical discontinuities in combination with the most recent experimental results of HP-silicate transformations, the middle mantle can be recognized within the lower mantle in the interval between 840 and 1700 km (Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2016; Pushcharovsky, 2020). The experimental advances in HP single-crystal diffraction allowed to describe a range of metastable HP silicates obtained as a result of the cold compression experiments (Finkelstein et al., 2014, 2015a, b; Pakhomova et al., 2017a, b, 2020; Bykova et al., 2018; Gorelova et al., 2018, 2019, 2020a, b, 2021a, b; Lazarz et al., 2019, etc.).

The aim of the present review is to provide crystal chemical description and systematics of known HP silicates, including not only phases with VISi (or VSi), but also some phases with IVSi that form or exist under HP conditions. The organization of the review is different from that published by Finger and Hazen (2000), who focused on structure types rather than on composition. In contrast, we decided to separate HP crystalline silicate phases according to their compositions into the following major groups: (i) SiO_2 polymorphs; (ii) feldspar polymorphs; (iii) pyroxene and amphibole high-pressure polymorphs; (iv) garnet-type phases with octahedral Si; (v) MSiO_3 high-pressure polymorphs ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}$); (vi) M_2SiO_4 high-pressure polymorphs ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}$); (vii) dense hydrous Mg silicates and related structures; (viii) high-pressure silicates in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems; (ix) Ca, Sr and Ba high-pressure silicates and aluminosilicates; (x) alkali metal high-pressure silicates and aluminosilicates; (xi) miscellaneous high-pressure silicates. After systematic description, we attempt to use the collected information to outline some fundamental trends in the HP silicate crystal chemistry.

2. SiO_2 POLYMORPHS

2.1. Preliminary remarks

The high-pressure crystal chemistry of SiO_2 polymorphs was reviewed by Hemley et al. (1996) and the field developed greatly during last 25 years. Table 1 summarizes crystallographic parameters of HP silica phases with known crystal structures, determined either experimentally or by combination of experimental and theoretical methods (purely theoretical structures are not included). In the following, we group the known HP silica polymorphs according to their structural topologies and transformational sequences into coesite polymorphs, post-quartz phases, cristobalite phases, stishovite and post-stishovite structures.

2.2. Coesite polymorphs

Coesite was first reported by Coes (1953) as a “new dense crystalline silica” prepared at 3.55 GPa at temperatures between 773 and 1073 K. The phase was found in natural impactites of the Meteor crater in Arizona, U.S., and named “coesite” in honor of its first discoverer (Chao et al., 1960). Later coesite was found in kimberlites (Smyth, Hatton, 1977) and ultra-high-pressure metamorphic rocks of the Western Alps (Chopin, 1984). The crystal structure

Table 1. Crystallographic data for high-pressure SiO_2 polymorphs**Таблица 1.** Кристаллографические данные для высокобарических полиморфов кремнезема

Mineral/phase name	Structure type	P , GPa	SG	a [\mathring{A}]/ α [°]	b [\mathring{A}]/ β [°]	c [\mathring{A}]/ γ [°]	CN(Si)	Reference
Coesite-I	—	9.2	$C2/c$	6.875/90	12.122/121.0	7.055/90	4	1
Coesite-II	—	27.5	$P2_1/n$	6.559/90	23.228/121.1	6.795	4	1
Coesite-III	—	27.9	$P\bar{1}$	6.571/82.1	17.790/120.8	6.766/87.1	4	2
Coesite-IV	—	40.2	$P\bar{1}$	6.599/69.1	7.000/83.2	8.649/81.8	4, 5, 6	2
Coesite-V	—	56.7	$P\bar{1}$	6.403/72.4	6.768/84.0	8.399/81.6	5, 6	2
Cristobalite-II	—	3.5	$P2_1/c$	8.378/90	4.602/124.9	9.057/90	4	3, 4
Cristobalite-X-1	—	10.7	$P2_1/n$	6.613/90	4.114/98.3	6.912/90	6	5, 6
Stishovite	Rutile	Atm	$P4_2/mnm$	4.177/90	= a/α	2.665	6	7
—	Baddeleyite	Atm	$P2_1/c$ (?)	4.375/90	4.584/100.0	4.708/90	6?	8, 9
“ β -stishovite”	CaCl_2	108	$Pnnm$	4.097/90	3.795/90	2.559/90	6	10
Seifertite	$\alpha\text{-PbO}_2$	129	$Pbcn$	4.097/90	5.046/90	4.495/90	6	11
—	Pyrite	268	$Pa\bar{3}$	3.933/90	= a/α	= a/α	6 + 2	12, 13
m -silica*	—	35	$P2/c$	3.982/90	4.574/91.2	4.700/90	6	14
IP-phase*	—	50	$C222$	3.637/90	10.067/90	3.698/90	4, 6	14
Post-quartz	—	45	$P2_1/c$	7.66/90	4.10/117.9	5.03/90	6	15
Quartz II*	—	38	$C2$	8.232/90	3.329/110.1	5.104/90	4, 6	16
—	Nickeline or Fe_2N	53	$P6_3/mmc$	2.474/90	= a/α	3.929/120	6	17

* Combined theoretical and experimental data.

References: (1) Černok et al., 2014a; (2) Bykova et al., 2018; (3) Dove et al., 2000; (4) Dera et al., 2011; (5) Černok et al., 2017; (6) Shelton et al., 2018; (7) Sinclair, Ringwood, 1978; (8) El Goresy et al., 2000a; (9) El Goresy et al., 2004; (10) Tsuchida, Yagi, 1989; (11) El Goresy et al., 2008; (12) Kuwayama et al., 2005; (13) Kuwayama et al., 2011; (14) Hu et al., 2017a; (15) Haines et al., 2001; (16) Choudhury, Chaplot, 2006; (17) Prakapenka et al., 2004.

of coesite was first determined by Zoltai and Buerger (1959) and refined by Araki and Zoltai (1969), Gibbs et al. (1977), and Smyth et al. (1987).

The high-pressure behaviour and phase transitions of coesite was the subject of extensive studies (see, e.g.: Angel et al., 2001a, 2003; Černok et al., 2014a, b; Hu et al., 2015a; Liu et al., 2017a; Bykova et al., 2018; Wu et al., 2018), but the most comprehensive results on the crystal chemistry of HP coesite polymorphs were obtained by Dubrovinsky and co-authors (Černok et al., 2014a, b; Bykova et al., 2018).

The crystal structure of coesite-I contains a 3D framework of corner-linked SiO_4 tetrahedra (Fig. 1a, b). The framework is based upon the double crankshaft chains running parallel to [101] (Fig. 1c, d) and similar to those found in the feldspar (**fsp**) and paracelsian (**pcl**) topologies (Krivovichev, 2020). However, the topology of the linkage of the chains is different; in fact, the coesite topology is inflexible in the sense of Smith (1968, 1974), i.e. the chains cannot rotate freely under increasing pressure.

The coesite-I \rightarrow coesite-II \rightarrow coesite-III phase transitions are displacive and do not modify the topology of the framework; Si atoms remain in tetrahedral coordination. Along the pathway, the symmetry is decreasing ($C2/c \rightarrow P2_1/n \rightarrow P\bar{1}$), which corresponds to the increasing number of symmetrically independent sites and the increasing structural complexity (in bits per atom (Krivovichev, 2013); see Table 2).

The double crankshaft chains can be considered as formed by edge-sharing four-membered tetrahedral rings oriented alternatively either approximately perpendicular or approximately parallel to the extension of the chains. Figure 2 shows topologies of Si networks in the crystal

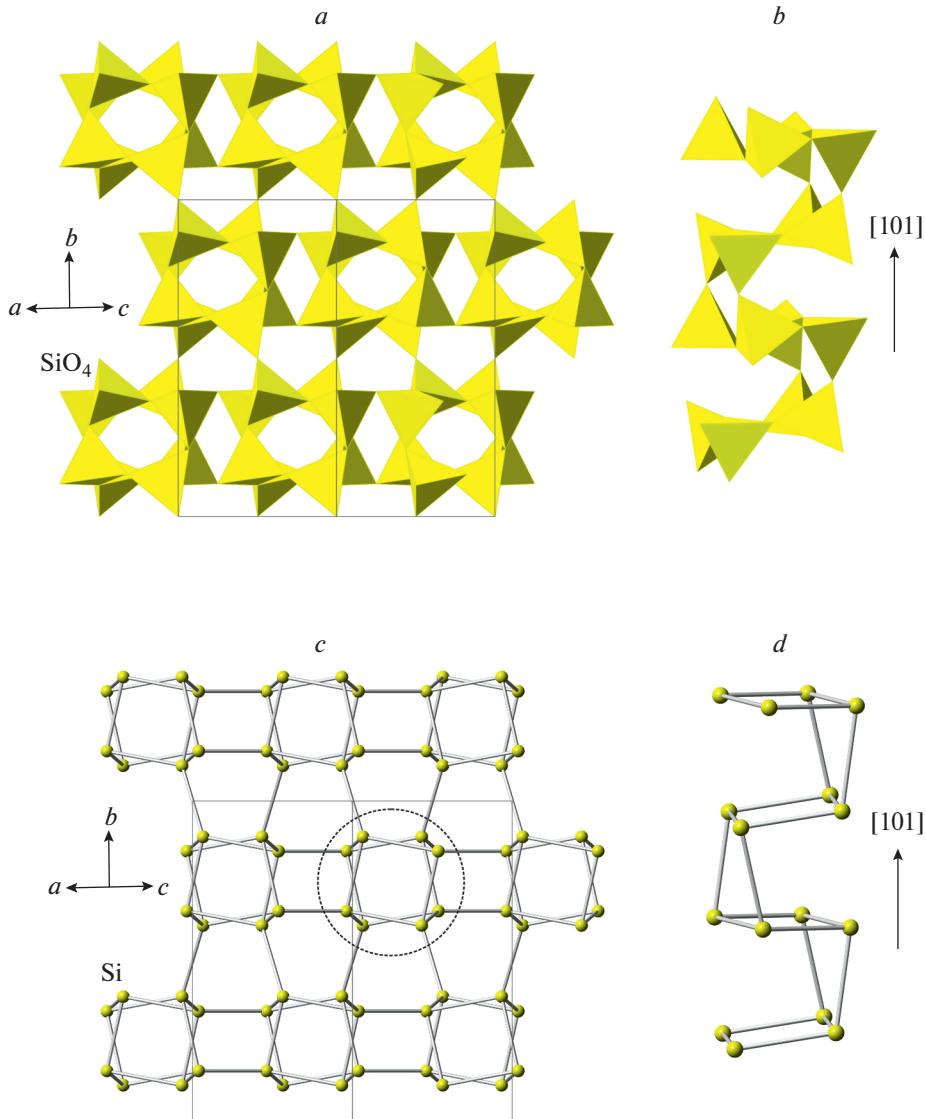


Fig. 1. The crystal structure of coesite-I projected along [101] (*a*), its double crankshaft chain (*b*), topology of Si linkage in coesite-I (*c*) and the topology of the chain (*d*). The dotted line indicates cross-section of the chain.

Рис. 1. Кристаллическая структура коэсита-І в проекции вдоль [101] (*a*), двойная карданновальная цепочка (*b*), топология кремниевого каркаса в коэсите-І (*c*) и топология карданновальной цепочки (*d*). Точечной линией показано сечение цепочки.

structures of coesite-II and coesite-III. In terms of “perpendicular” rings, the crystal structure of coesite-I contains one independent ring, which is splitted into two in coesite-II and four in coesite-III.

At pressures above 30 GPa coesite-III transforms into coesite-IV, the phase that possesses remarkable structural and topological features (Bykova et al., 2018). First, it consists of Si atoms in four-, five- and sixfold coordination environments simultaneously. The other phases

Table 2. Structural complexity parameters for coesite polymorphs
Таблица 2. Параметры структурной сложности для полиморфов коэсита

Mineral/phase name	SG	I_G , bit/atom	$I_{G,\text{total}}$, bit/cell
Coesite-I	$C2/c$	2.752	66.039
Coesite-II	$P2_1/n$	4.585	440.156
Coesite-III	$P\bar{1}$	5.198	374.235
Coesite-IV	$P\bar{1}$	4.585	220.078
Coesite-V	$P\bar{1}$	4.585	220.078

of this kind are: α -CaSi₂O₅ (Angel et al., 1996; Kudoh, Kanzaki, 1998), feldspar polymorphs, and other phases, which will be described in detail below. Second, the crystal structure of coesite-IV contains SiO₆ octahedra that share common faces to form [Si₂O₉] dimers shown in Fig. 3d. Bykova et al. (2018) mentioned that "...such a structural element has been neither experimentally observed for any silicon compounds, nor expected for small and high-valence cations like Si⁴⁺", which is not exactly the case. The face-sharing between Si-centered octahe-

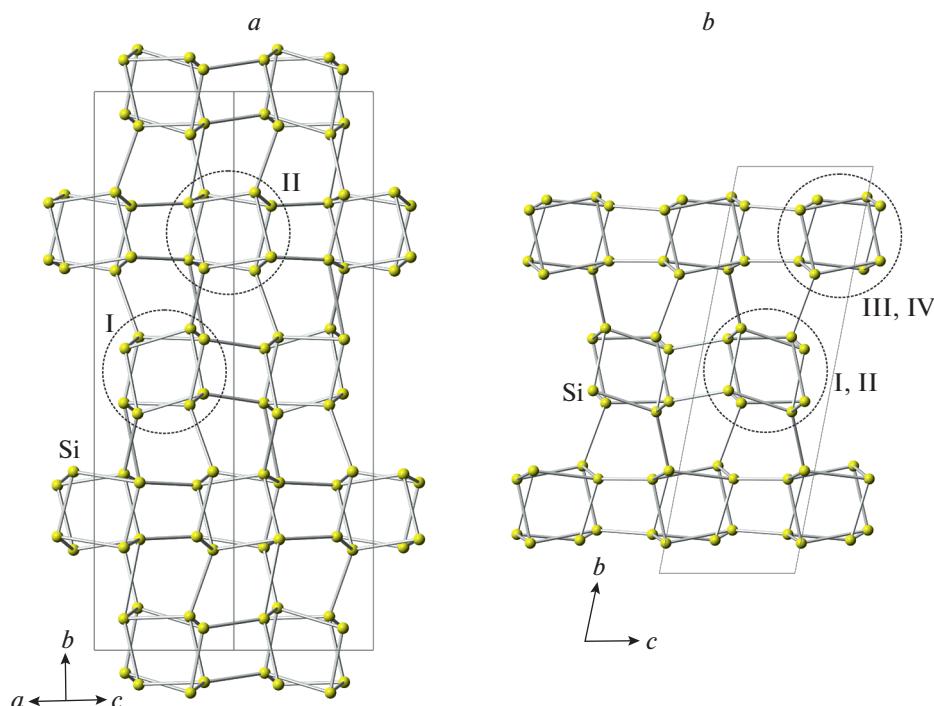


Fig. 2. The topology of the Si network in coesite-II (a) and coesite-III (b). Dotted lines show cross-section of the chain. In coesite-II and -III, there are two and four symmetrically independent four-membered rings, respectively, oriented approximately perpendicular to the extension of the chains.

Рис. 2. Топология кремнекислородных каркасов в коэсите-II (a) и коэсите-III (b). Точечная линия указывает сечения двойных карданновальных цепочек. В кристаллических структурах коэсита-II и III имеются два и четыре симметрично независимых четырехчленных кремнекислородных кольца, соответственно, ориентированных приблизительно перпендикулярно направлению цепочек.

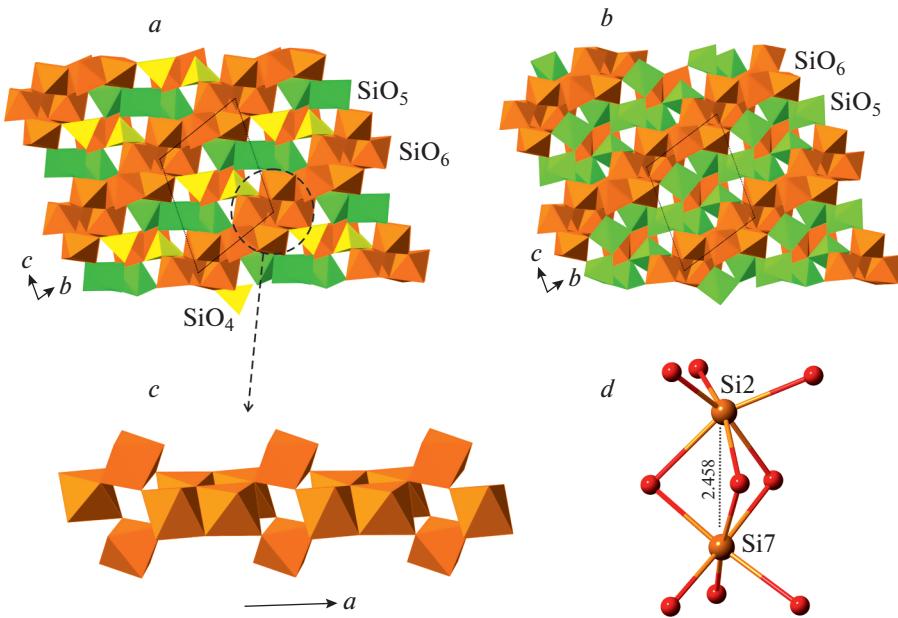


Fig. 3. The crystal structures of coesite-IV (*a*) and coesite-V (*b*), the close-packed hcp-derived 1D unit in coesite-IV (*c*) and the geometry of a face-sharing $[\text{Si}_2\text{O}_9]$ dimer at 40.2 GPa (*d*).

Рис. 3. Кристаллические структуры коэсита-IV (*a*) и коэсита-В (*b*), плотноупакованный одномерный мотив в коэсите-IV (*c*) и геометрия гранно-связанного димера $[\text{Si}_2\text{O}_9]$ при 40.2 ГПа (*d*).

dra had been described previously by Yusa et al. (2007) for hexagonal and rhombohedral Ba-SiO₃ perovskites (see below). Face linkage of SiO₆ octahedra was also claimed for the high-pressure polymorph of SiO₂ studied by Luo et al. (2004), but the structure details remain to be confirmed. The crystal structure of coesite-IV is shown in Fig. 3*a*. It may be described as based upon dense slabs of SiO₆ octahedra parallel to (001) and linked via additional SiO₆, SiO₅ and SiO₄ polyhedra. The slabs contain rods of edge- and corner-sharing octahedra that can be viewed as one-dimensional blocks of close-packed O atoms with Si in octahedral interstices (Fig. 3*c*). The packing of O atoms corresponds to the hexagonal AB closest packing (hcp). Thus, the mechanism of densification of the coesite structure corresponds to the appearance, under high pressures, of close-packed hcp blocks, which is frequently observed for HP silicates (e.g., in danburite: Pakhomova et al., 2017a). In terms of coordination of Si and O atoms, the crystal-chemical formula of coesite-IV can be written as ${}^{\text{VI}}\text{Si}_5{}^{\text{V}}\text{Si}_2{}^{\text{IV}}\text{Si}{}^{\text{III}}\text{O}_{12}{}^{\text{II}}\text{O}_4$. Three fourths of the O atoms in coesite-IV are 3-coordinated, whereas one fourth is 2-coordinated. At ~50 GPa, coesite-IV transforms completely into coesite-V, the phase that differs from its precursor by the transition of all ^{IV}Si into ^VSi. As a result, one of 2-coordinated O atoms transforms into 3-coordinated and the crystal-chemical formula of coesite-V can be written as ${}^{\text{VI}}\text{Si}_5{}^{\text{V}}\text{Si}_3{}^{\text{III}}\text{O}_{13}{}^{\text{II}}\text{O}_3$. The crystal structure of coesite-V is similar to that of coesite-IV (Fig. 3*b*).

2.3. Cristobalite polymorphs

The high-pressure behavior and phase transitions of cristobalite attracted considerable attention (Tsuneyuki et al., 1989; Yamakata, Yagi, 1997; Prokopenko et al., 2001; Akins, Ahrens, 2002; Dove et al., 2000; Shieh et al., 2005; Dera et al., 2011; Černok et al., 2017; Shelton et al.,

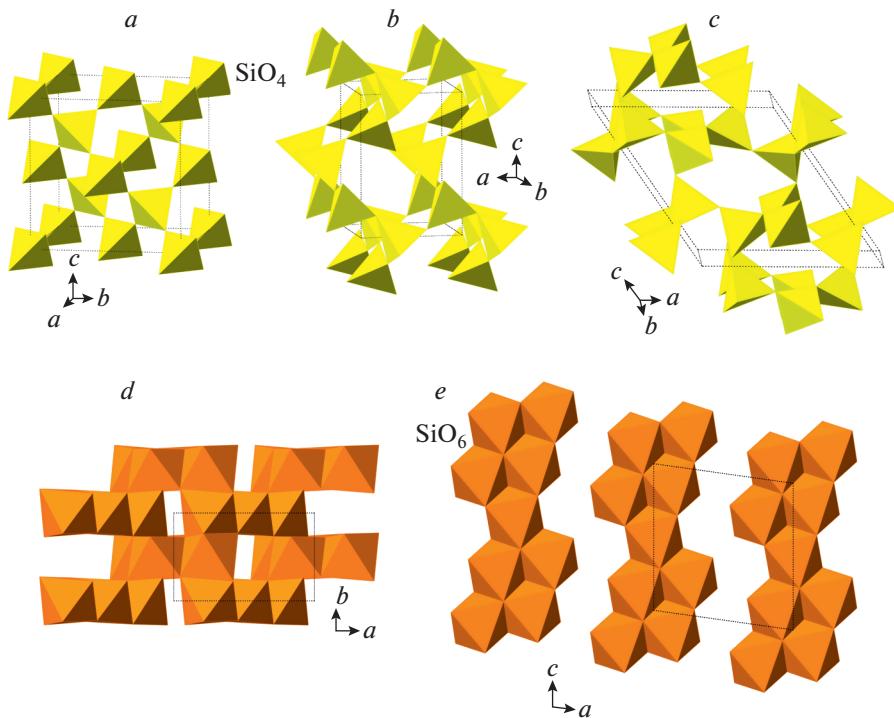


Fig. 4. The crystal structures of β - (a) and α - (b) cristobalites and cristobalite-II (c), and crystal structure of cristobalite-X_1 projected along the c axis (d), and projection of the layer of chains of edge-sharing SiO_6 octahedra along the b axis (e).

Рис. 4. Кристаллические структуры β - (a) и α - (b) кристобалита и кристобалита-II (c), кристаллическая структура кристобалита-X_1 в проекции вдоль оси c (d) и проекция слоя из реберно-связанных октаэдров SiO_6 вдоль оси b (e).

2018). Under ambient pressure, there are two polymorphs of cristobalite, α - and β -, that are based upon tetrahedral network of the diamond topology, **dia**. The high-temperature β -cristobalite crystallizes in the “diamond” space group $Fd\bar{3}m$ (Fig. 4a) and under decreasing temperature transforms into low-temperature tetragonal α -form (Fig. 4b; space group $P4_22_12$). Under high pressure, α -cristobalite experiences a displacive phase transition with the formation of monoclinic cristobalite-II with conservation of Si coordination number and the overall **dia** structural topology (Fig. 4c). The series of displacive phase transitions $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \text{II}$ corresponds to the overall increase of structural complexity [$I_G/I_{G,\text{total}}$, in bits]: $0.918/5.510 \rightarrow 0.918/11.012 \rightarrow 2.585/62.039$.

There have been many reports about other cristobalite polymorphs, but the reliable crystal-structure data have been obtained only recently for cristobalite-X_1 (Černok et al., 2017; Shelton et al., 2018). In this polymorph, all Si atoms are in octahedral coordination, whereas all O atoms are 3-coordinated. The crystal structure is based upon hcp with close-packed layers parallel to (010) (Fig. 4d). Alternatively, it can be described as consisting of layers formed by ribbons of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 4e).

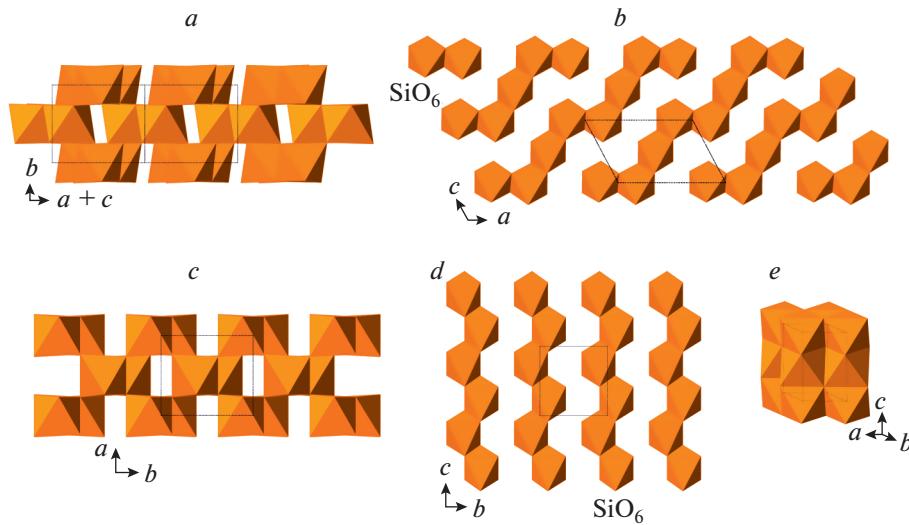


Fig. 5. The crystal structure of post-quartz projected along [101] (a) and the layer of octahedral chains (b); the crystal structure of *m*-silica projected along the *c* axis (c) and the layer of octahedral chains (d); the crystal structure of the Fe_2N -type polymorph of SiO_2 (e).

Рис. 5. Кристаллическая структура пост-кварца в проекции вдоль [101] (а) и слой октаэдрических цепочек (б); кристаллическая структура *m*-кремнезема в проекции вдоль оси *c* (с) и слой октаэдрических цепочек (д); кристаллическая структура Fe_2N -структурированного полиморфа SiO_2 (е).

2.4. Post quartz polymorphs and related structures

The compression of quartz was studied in a number of works (McNeil, Grimsditch, 1992; Kingma et al., 1993a, b; Haines et al., 2001; Prakapenka et al., 2004; Choudhury, Chaplot, 2006; Carl et al., 2017), but the reliable experimental crystal-structure information exists for very few polymorphs only. The crystal structure of post-quartz (Haines et al., 2001) is based upon octahedral framework of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 5a) formed by layers of zig-zag octahedral chains (Fig. 5b). As the crystal structure of cristobalite-X_1, that of post-quartz can also be viewed as an hcp of O atoms with Si in octahedral interstices; the close-packed layers are parallel to (010). The crystal structure of “*m*-silica” reported by Hu et al. (2017a) is topologically identical to that of seifertite (see below) and can be considered as its monoclinically distorted version. It is again based upon an hcp of O atoms (Fig. 5c), but the character of linkage of SiO_6 octahedra differs from those observed in cristobalite-X_1 and post-quartz (Fig. 5d). This class of structures was theoretically predicted and analyzed by Teter et al. (1998), who predicted the crystal structure of post-quartz, but not that of cristobalite-X_1. All the octahedral hcp SiO_2 polymorphs can be viewed as ordered versions of the parent nicke-line- or disordered Fe_2N -type phase, which was first reported by Liu et al. (1978) in experiments with SiO_2 glass and Sekine et al. (1987) in shock experiments with quartz. The structure of this phase (Prakapenka et al., 2004) is an ideal hcp arrangement of O atoms with Si filling all octahedral interstices with the site occupancies of 50% (Fig. 5e).

Several octahedral-tetrahedral structures have been proposed for some SiO_2 polymorphs that are shown in Fig. 6. For instance, the crystal structure of quartz II (Choudhury, Chaplot, 2006) is based upon layer of edge-sharing octahedra interlinked by SiO_4 tetrahedra (Figs. 6a, b). It can also be viewed as a cubic close packing (ccp) of O atoms with Si in both octahedral and tetrahedral interstices. The crystal structure of the “IP phase” suggested by Hu et al. (2017a)

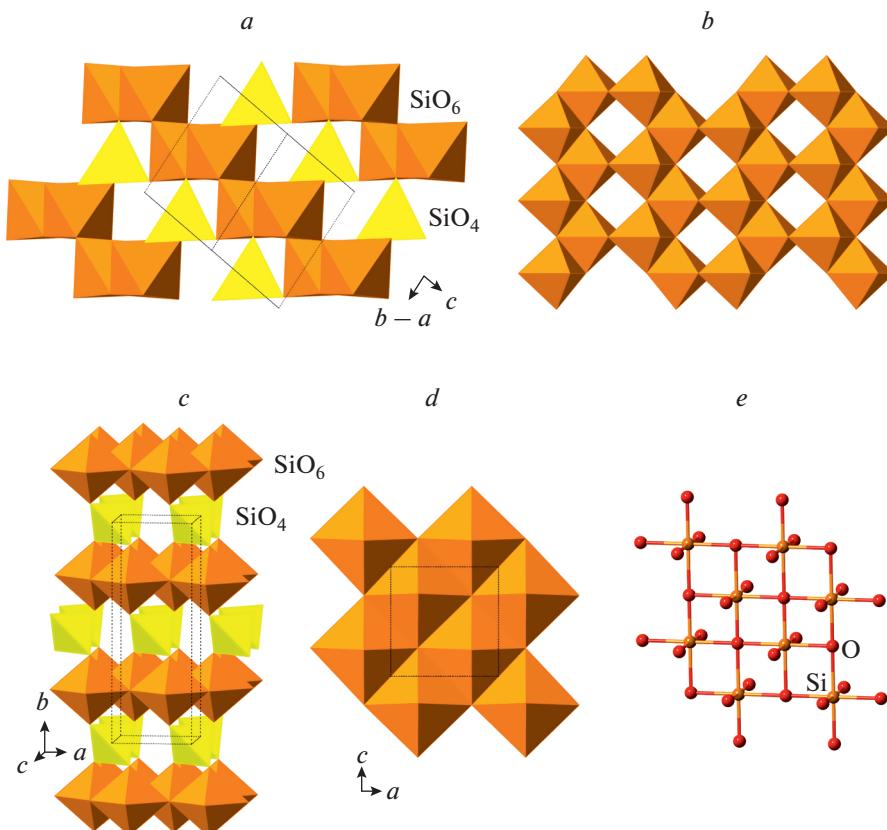


Fig. 6. The crystal structure of quartz II (*a*) and the layer of edge-sharing SiO_6 octahedra (*b*); the crystal structure of the IP phase (*c*), and its octahedral layer in polyhedral (*d*) and ball-and-stick representations (*e*).

Рис. 6. Кристаллическая структура кварца II (*a*) и слой из связанных ребрами октаэдров SiO_6 (*b*); кристаллическая структура IP-фазы (*c*) и ее октаэдрический слой в полиэдрическом (*d*) и шариковом представлениях (*e*).

has similar features and is based upon layers of edge-sharing octahedra linked by SiO_4 tetrahedra (Fig. 6*c, d, e*). Alternatively, it can also be described as a CCP with layers parallel to (111) and Si atoms in octahedral and tetrahedral coordinations. Taking into account the coordination of Si and O atoms, the crystal-chemical formula of quartz II and “IP phase” can be written as ${}^{VI}\text{Si}_2{}^{IV}\text{Si}{}^{III}\text{O}_4{}^{II}\text{O}_2$ and ${}^{VI}\text{Si}_2{}^{IV}\text{Si}{}^{IV}\text{O}_2{}^{II}\text{O}_4$, respectively. The presence of 4-coordinated O atoms in the “IP phase” makes the structure model questionable, since it is the only known case of the fourfold coordination of O with respect to Si atoms.

2.5. Stishovite and post-stishovite polymorphs

Since the discovery of stishovite in laboratory (Stishov, Popova, 1961) and nature (Chao et al., 1962), and its first crystal-structure determinations (Stishov, Belov, 1962; Preisinger, 1962; Sinclair, Ringwood, 1978), many studies have been devoted to the understanding of its properties and behavior under high-pressure conditions (Hill et al., 1983; Ross et al., 1990; Li et al., 1996; Zhang et al., 1996; Andrault et al., 2003; Panero et al., 2003, etc.). Tsuchida and Yagi

(1989) observed the transition of stishovite(rutile)-type of SiO_2 into CaCl_2 -type polymorph (“ β -stishovite” (Das et al., 2020)), which was supported by the subsequent experimental and theoretical studies (Cohen, 1991; Kingma et al., 1995; Dubrovinsky, Belonoshko, 1996; Andrault et al., 1998; Ono et al., 2002). Further investigations revealed the existence of other post-stishovite phases, including seifertite (El Goresy et al., 2008), baddeleyite- (Dubrovinsky et al., 1997; El Goresy et al., 2000a, 2004) and pyrite-structured SiO_2 polymorphs (Kuwayama et al., 2005, 2011).

The crystal structure of stishovite is isotropic to rutile, TiO_2 , and is based upon octahedral framework of chains of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 7a, b). Each Si is in octahedral coordination, whereas each O has a triangular coordination. It is of interest that the crystal structure of stishovite is not close-packed and its phase transition to the CaCl_2 -type structure (“ β -stishovite”) is driven by the tendency of O atoms to adopt a close-packing arrangement through the cooperative rotation of octahedral chains around their axes (adjacent chains rotate in different directions). At higher pressures, “ β -stishovite” transforms into seifertite that was first obtained experimentally by German et al. (1973) and later found in meteorites (Sharp et al., 1999; Dera et al., 2002; El Goresy et al., 2008; Miyahara et al., 2013). The crystal structure of seifertite (Zhang et al., 2016a) belongs to the α - PbO_2 structure type, is remarkably similar to m -silica (see above) and was observed during the studies of the phase transitions of cristobalite by Dubrovinsky et al. (2001). It is well probable that seifertite or seifertite-structured phases may form metastably under pressures much lower than those of other post-stishovite phases. Its crystal structure (Fig. 7c) is based upon an hcp arrangement of O atoms with Si occupying octahedral interstices such that 1×1 zigzag chains are formed (Fig. 7d).

As it was mentioned above, there were reports about baddeleyite-related SiO_2 polymorphs (Dubrovinsky et al., 1997; El Goresy et al., 2000a, 2004), but no detailed crystal-structure information is known for these phases (it is noteworthy that, in the crystal structure of baddeleyite, ZrO_2 , the coordination number of Zr is 7), except for the unit-cell parameters and possible space groups. In contrast, the crystal structure of pyrite-type SiO_2 stable over 270 GPa and theoretically predicted by Park et al. (1988) was synthesized and structurally characterized by Kuwayama et al. (2005, 2011). It can be described as a three-dimensional framework of corner-sharing SiO_6 octahedra with each O sharing between three octahedra (Fig. 7e). The coordination of Si can be described as [6 + 2], since, in addition to six short Si–O distances ($\sim 1.61 \text{ \AA}$), each Si atom has two additional Si–O contacts of $\sim 2.37 \text{ \AA}$ (Fig. 7f).

The example of pyrite-structured SiO_2 shows that, even at higher pressure, the coordination number of Si may increase above six (Lyle et al., 2015; Prescher et al., 2017; Kono et al., 2020; Liu et al., 2021). For instance, the Fe_2P structure was proposed as a possible model of an ultra-HP silicate (Tsuchiya, Tsuchiya, 2011; Wu et al., 2011), whereas the earlier proposals of fluorite (CaF_2) structure type (Al'tshuler et al., 1973; Simakov et al., 1973) were later shown to be unreliable.

3. FELDSPAR POLYMORPHS

The polymorphism of felspars, including high-pressure polymorphs, was considered in detail in our recent review (Krivovichev, 2020) and therefore is described here only briefly. Table 3 contains crystallographic information on HP feldspar polymorphs. The field experienced dramatic advances within recent five years, due to the discovery of a number of new modifications obtained via cold compression of natural crystals of feldspar-group minerals (Pakhomova et al., 2017a, 2020; Gorelova et al., 2019, 2020a, 2021a, b).

The high-pressure behavior of the silicate members of the feldspar group strongly depends upon their framework topologies. There are two basic topologies, **pcl** (paracelsian-type) and **fsp** (feldspar-type sensu stricto). Both topologies are based upon double crankshaft chains of tetrahedra linked in different modes such that eight-membered rings are formed in the planes

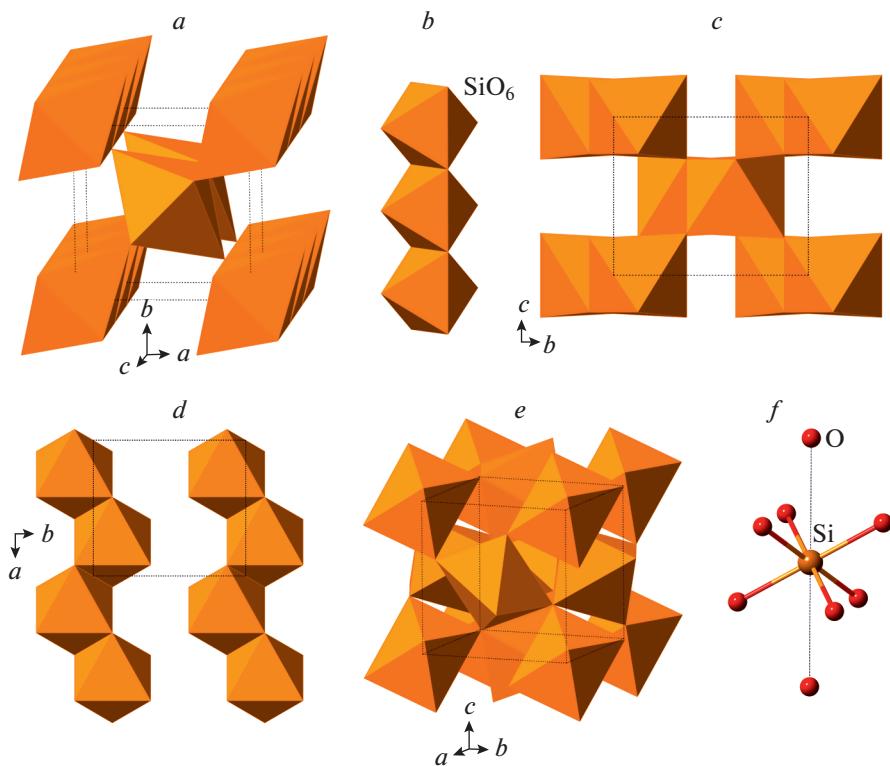


Fig. 7. The crystal structure of stishovite (*a*) and its octahedral chain (*b*); the crystal structure of seifertite (*c*) and the layer of octahedral chains (*d*); the crystal structure of pyrite-structured SiO_2 (*e*) and the [6 + 2] coordination of the Si atom (*f*).

Рис. 7. Кристаллическая структура стишовита (*a*) и ее октаэдрическая цепочка (*b*); кристаллическая структура зайфертита (*c*) и слой из октаэдрических цепочек (*d*); кристаллическая структура пиритоподобного SiO_2 (*e*) [6 + 2]-координация атомов Si (*f*).

perpendicular to the chain extension. The **pcl** topology is *flexible*, which means that it allows for the cooperative rotation of the crankshaft chains around their vertical axes with opening and closing of channels outlined by the eight-membered rings. In contrast, the **fsp** topology does not allow for such rotations, i.e. is *inflexible* (Smith, 1968, 1974).

Under increasing pressure, the crystal structures of minerals with the **pcl** topologies experience rich and interesting phase transitions associated with the formation of penta- and hexacoordinated Si atoms (Pakhomova et al., 2017a; Gorelova et al., 2019, 2020a, 2021a). For instance, danburite-II was the first inorganic silicate possessing Si in exclusively fivefold (triangular bipyramidal) coordination (Pakhomova et al., 2017a). The densification of the crystal structures with the **pcl** topologies proceeds through the formation of architectures with local closely-packed atomic arrangements and ends up with the formation of closest packings formed by O atoms and large cations such as Ca, Sr and Ba. For example, the high-pressure modifications of paracelsian, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, paracelsian III and IV, are based upon 9-layer closest packings with the “rhombohedral” layer sequence ABACACBCB (Gorelova et al., 2019).

The high-pressure behavior of the structures with the **fsp** topology (all common feldspars belong to this group) is of great interest due to the high abundance of feldspars in the Earth’s

Table 3. Crystallographic data on high-pressure feldspar polymorphs in comparison with ambient pressure structures**Таблица 3.** Кристаллографические данные для высокобарических полиморфов полевых шпатов в сравнении с низкобарическими структурами

Chemical formula	Mineral name/conditions	Top.	CN(Si)	Sp. gr.	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\gamma [^\circ]$	$V, \text{\AA}^3$	Ref.
Aluminosilicates										
NaAlSi ₃ O ₈	Albite	fsp	4	$\bar{C}\bar{I}$	8.161/93.5	12.875/116.5	7.110/90.2	669.8	1	
	“Albite-II” (13.5 GPa)	—	4	$P\bar{I}$	6.585/63.6	6.885/64.2	7.022/75.6	256.1	2	
	“Albite-III” (17.5 GPa)	—	4, 5	$P\bar{I}$	6.983/113.7	6.906/92.7	11.729/71.1	487.9	2	
Lingunite	hol	6	$I4/m$	9.263/90	= a/α	2.706/90	232.2	3		
Microcline	fsp	4	$\bar{C}\bar{I}$	8.592/90.62	12.963/116.0	7.222/87.67	722.7	4		
“Microcline-II”	—	4	$P\bar{I}$	6.308/74.1	6.765/85.0	7.029/64.8	260.9	2		
Liebermannite	hol	6	$I4/m$	9.15/90	= a/α	2.74/90	229	5		
“Liebermannite-II” (25.1 GPa)	hol	6	$I12/m$	9.147/90	8.783/90	2.651/91.2	213	6		
Anorthite	fsp	4	$P\bar{I}$	8.173/93.1	12.869/115.9	14.165/91.3	1336.4	7		
“Anorthite-II” (2.5 GPa)	—	4	$I\bar{I}$	8.082/92.8	12.767/115.8	14.032/91.7	1300.3	8		
“Anorthite-III” (11.1 GPa)	—	4	$P\bar{I}$	7.645/96.7	11.944/109.6	12.906/80.2	1091.9	2		
Stöfflerite	hol	6	$I4/m$	9.255/90	= a/α	2.745/90	235.1	9		
hol	6	$I4$	9.414/90	= a/α	2.750/90	243.7	10			
Paracelsian	pcl	4	$P2_1/c$	8.576/90	9.573/90.2	9.068/90	744.4	11		
“Paracelsian-II” (14.2 GPa)	—	4, 5	$P2_1/c$	8.897/90	8.837/90.1	6.904/90	542.9	11		
“Paracelsian-III” (28.5 GPa)	—	6	$Pna2_1$	5.434/90	8.743/90	9.685/90	460.1	11		
“Paracelsian-IV” (32.4 GPa)	—	6	Pn	8.742/90	5.387/91.4	9.634/90	453.5	11		
Slawsonite	pcl	4	$P2_1/c$	8.348/90	9.369/90.3	8.907/90	696.6	12		
“Slawsonite-IIa” (11.0 GPa)	—	4	$P2_1/c$	8.827/90	8.735/90.2	6.831/90	526.7	12		
“Slawsonite-IIb” (14.5 GPa)	—	4, 5	$P2_1/c$	8.856/90	8.672/90.3	6.650/90	510.7	12		

Table 3. (Contd.)

Chemical formula	Mineral name/conditions	Top.	CN(Si)	Sp. gr.	a [Å]/ α [°]	b [Å]/ β [°]	c [Å]/ γ [°]	V , Å ³	Ref.
Borosilicates									
NaBSi ₃ O ₈	Reedmergneite	fsp	4	$P\bar{I}$	6.802/115.3	7.196/100.8	7.435/106.9	293.6	13
	“Reedmergneite-II” (16.2 GPa)	–	4	$P\bar{I}$	6.757/97.6	7.109/90.9	11.921/118.3	498.0	13
	“Reedmergneite-III” (24.8 GPa)	–	4	$P\bar{I}$	6.378/103.8	6.408/115.7	6.632/102.1	221.6	13
CaB ₂ Si ₂ O ₈	Danburite	pcl	4	<i>Pnma</i>	8.038/90	8.752/90	7.730/90	543.8	14
	“Danburite-II” (25.4 GPa)	–	5	<i>Pnma</i>	6.354/90	7.952/90	8.011/90	404.8	15
	“Danburite-III” (25.4 GPa)	–	6	$P\bar{I}$	5.479/91.7	5.532/104.6	6.681/95.6	194.7	15
	“Danburite-IV” (32.0 GPa)	–	6	$P2_1/c$	7.999/90	7.870/89.8	6.249/90	393.4	15
SrB ₂ Si ₂ O ₈	Pekovite	pcl	4	<i>Pnma</i>	8.155/90	7.919/90	8.921/90	576.1	16
	“Pekovite-II” (29.4 GPa)	–	4, 5	<i>Pnma</i>	6.697/90	7.869/90	8.159/90	430.0	17
	“Pekovite-III” (33.3 GPa)	–	6	$P\bar{I}$	5.44/93.3	5.60/104.2	6.72/93.4	198	17
BaB ₂ Si ₂ O ₈	Maleevite	pcl	4	<i>Pnma</i>	8.141/90	8.176/90	9.038/90	601.6	16
	“Maleevite-II” (38.3 GPa)	–	4, 5	$P\bar{I}$	5.630/92.1	5.538/104.0	6.746/95.0	203.0	17

Références: (1) Winter et al., 1979; (2) Pakhomova et al., 2020; (3) Gillet et al., 2000; (4) Kroll, Ribbe, 1987; (5) Ma et al., 2018; (6) Ferroir et al., 2006; (7) Wainwright, Starkie, 1971; (8) Angel, 1988; (9) Tschauner et al., 2021; (10) Downs et al., 1995; (11) Gorelova et al., 2019; (12) Gorelova et al., 2021a; (13) Gorelova et al., 2020a; (14) Phillips et al., 1974; (15) Pakhomova et al., 2017a; (16) Pautov et al., 2004; (17) Gorelova et al., 2020b.

crust. The **fsp** topology is inflexible and does not allow for the rotation of crankshaft chains. As a result, the HP phase transitions in these structures involve either structural reconstruction with the formation of penta- and hexacoordinated Si (for the minerals with Al : Si = 1 : 1, e.g. for anorthite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Pakhomova et al., 2020)) or conservation of the tetrahedral silicate substructures in minerals with T : Si = 1 : 3 (T = Al or B) with “exsolution” of Al (in the HP polymorphs of microcline and albite (Pakhomova et al., 2020)) or B (in reedmergerite (Gorelova et al., 2021b) into separate regions. Gorelova et al. (2021b) recently noticed that the ordered $[\text{TSi}_3\text{O}_8]$ **fsp**-frameworks can be considered as based upon okenite-type silicate ribbons linked by (TO_4) tetrahedra. During the phase transition, the topology of the silicate chains is conserved and the main reconstruction events involve formation of five- and sixfold coordinated Al (in aluminosilicates) or edge-sharing BO_4 tetrahedra (in borosilicate reedmergerite). More details about the HP phase transitions in feldspar-group minerals based upon tetrahedral frameworks can be found in (Krivovichev, 2020) and recent publications by Gorelova et al. (2020a, 2021a, b).

The hollandite-type feldspar polymorphs with Si in octahedral coordination were first reported by Ringwood et al. (1967). Their crystal structures (Yamada et al., 1984; Zhang et al., 1993) are based upon double chains of edge-sharing octahedra occupied by Al and Si (no ordering in octahedral sites was observed so far) with channels occupied by large cations such as K^+ , Na^+ or Ca^{2+} . The natural Na-dominant member, $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, was described as lingtonite, first observed by Mori (1990, 1994) in the Yamato-790729 L6 chondrite followed by its other findings in meteorites with the X-ray diffraction data and Raman spectrum first provided by Gillet et al. (2000) (see also: Liu, El Goresy, 2007). The K-dominant member was found in the Zagami Martian meteorite and named liebermannite (Ma et al., 2018). It was reported to form *via* solid-state transformation of primary K-feldspar during an impact event that achieved pressures of ~20 GPa or higher. The natural Ca-dominant member is known as stöfplerite that, prior to its establishment as a separate mineral species (Tschauner et al., 2021), was reported by El Goresy et al. (2000b), Langenhorst and Poirier (2000) and Beck et al. (2004) from the Zagami and NWA-856 meteorites.

4. PYROXENE AND AMPHIBOLE HIGH-PRESSURE POLYMORPHS

The high-pressure and high-temperature polymorphism of pyroxenes and amphiboles was reviewed in detail by Yang and Prewitt (2000) and Welch et al. (2007). A number of recent investigations revealed several new pressure-induced polymorphic transitions, most of which do not involve changes in Si coordination and correspond to the deformation of silicate chains achieved through the rotation of tetrahedra (Zhang et al., 2012; Dera et al., 2013; Hu et al., 2015b; Yong et al., 2019a, b; Xu et al., 2020). The character of these transitions strongly depends upon chemical composition and symmetry of the respective compounds. Herein we shall concentrate only on the pyroxene polymorphs with hexacoordinated Si and those phase transitions that are accompanied by the changes in Si coordination number. The crystallographic data for HP polymorphs of pyroxenes and amphiboles are given in Table 4.

The first Si-rich pyroxene with hexacoordinated Si was reported by Angel et al. (1988) as a synthetic phase with the composition $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$. In its crystal structure, Si occupies a separate crystallographic sites M(1)1, so the crystal-chemical formula of the phase can be written as $\text{Na}_2\text{Mg}^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}[\text{Si}_2\text{O}_6]_2$. In the crystal structure (Fig. 8a), one may subdivide a silicate substructure consisting of $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ chains of corner-sharing SiO_4 tetrahedra interlinked by SiO_6 octahedra into a layer parallel to (010) (Fig. 8b, c). Yang and Konzett (2005) reported the crystal structure of synthetic pyroxene $(\text{Ca}_{0.36}\text{Na}_{0.56}\text{Mg}_{0.08})(\text{Mg}_{0.73}\text{Si}_{0.27})\text{Si}_2\text{O}_6$ that crystallizes in the $C2/c$ space group with no ordering of Si, whereas Posner et al. (2012) refined the structure of $(\text{Na}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})(\text{Mg}_{0.43}\text{Fe}^{3+}_{0.17}\text{Si}_{0.40})\text{Si}_2\text{O}_6$ in the $P2/n$ space group with Si incorporated, along

Table 4. Crystallographic data for high-pressure pyroxene polymorphs with coordination number of Si greater than 4
Таблица 4. Кристаллографические параметры для высокобарических полиморфов пироксенона с координационным числом кремния выше 4

Mineral/phase name	Chemical formula	SG	$a [\text{\AA}]/\alpha [^\circ]$	$b [\text{\AA}]/\beta [^\circ]$	$c [\text{\AA}]/\gamma [^\circ]$	$V, \text{\AA}^3$	CN(Si)	Ref.
—	NaMg _{0.5} Si _{0.5} Si ₂ O ₆	$P2_1/n$	9.418/90	8.647/108.1	5.274/90	408.2	4, 6	1
—	(Ca _{0.36} Na _{0.56} Mg _{0.08})(Mg _{0.73} Si _{0.27})Si ₂ O ₆	$C2/c$	9.579/90	8.759/107.2	5.261/90	421.7	4, 6	2
—	(Na _{0.97} Mg _{0.03})(Mg _{0.43} Fe _{0.17} Si _{0.40})Si ₂ O ₆	$P2_1/n$	9.443/90	8.646/108.0	5.254/90	408.0	4, 6	3
“β-diopside” (48.4 GPa)	CaMgSi ₂ O ₆	$P2_1/c$	9.053/90	7.677/96.3	4.751/90	328.2	4, 6	4
“γ-diopside” (55.1 GPa)	CaMgSi ₂ O ₆	$P2_1/c$	9.279/90	7.566/98.5	4.628/90	321.5	5, 6	5
HPCEN2*	Mg ₂ Si ₂ O ₆	$P2_1/c$	8.760/90	7.919/100.2	4.610/90	314.7	4, 6	6
“Clinoferrosilite-HP- $P2_1/c$ ” (35.9 GPa)	Fe ₂ Si ₂ O ₆	$P2_1/c$	9.180/90	8.110/100.3	4.602/90	337.1	4, 6	7
“α-popx”** (34.0 GPa)	Mg _{2.8} Fe _{0.2} Si ₂ O ₆	$Pca2_1$	4.568/90	8.278/90	17.492/90	674.5	4, 5	8
“β-popx”** (48.5 GPa)	Mg _{2.8} Fe _{0.2} Si ₂ O ₆	$Pca2_1$	4.527/90	7.847/90	17.377/90	617.3	4, 5, 6	8

* HPCEN2 = high-pressure clinoenstatite-2.

** popx = post-orthopyroxene.

References: (1) Angel et al., 1998; (2) Yang, Konzett, 2005; (3) Posner et al., 2012; (4) Plonka et al., 2012; (5) Hu et al., 2017b; (6) Lazaz et al., 2019; (7) Pakhomova et al., 2017b; (8) Finkelstein et al., 2015a.

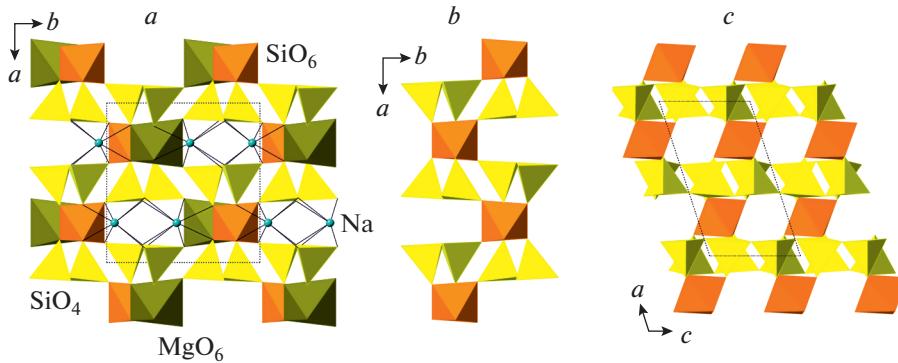


Fig. 8. The crystal structure of $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ ($=\text{Na}_2\text{Mg}^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{Si}_2\text{O}_6\text{I}_2$) projected along the c axis (a), and the silicate sublayer $\{\text{VI Si}^{\text{IV}}\text{Si}_2\text{O}_6\text{I}_2\}$ projected along the c (b) and b (c) axes.

Рис. 8. Кристаллическая структура $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ ($=\text{Na}_2\text{Mg}^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{Si}_2\text{O}_6\text{I}_2$) в проекции вдоль оси c (а) и силикатный слой $\{\text{VI Si}^{\text{IV}}\text{Si}_2\text{O}_6\text{I}_2\}$ в проекциях вдоль осей c (б) и b (с).

with Mg and Fe³⁺, into the M(1)1 site. Yang et al. (2009a) investigated the crystal chemistry of clinopyroxene phases in the $\text{Na}(\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_{0.5})\text{Si}_2\text{O}_6$ – $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ system and demonstrated that the ordering of Si and the formation of the $P2/n$ arrangement is favorable when the amount of ${}^{\text{VI}}\text{Si}$ is greater than 0.35 atoms per formula unit (*apfu*).

The first observation of a pyroxene with ${}^{\text{IV}}\text{Si}$ transforming into ${}^{\text{VI}}\text{Si}$ under compression was reported by Plonka et al. (2012) for diopside, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. The crystal structure of its HP-polymorph β -diopside is shown in Fig. 9a. In ordinary clinopyroxenes, the $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ chains are arranged into layers parallel to (100) (see, e.g., Fig. 8a). In β -diopside, every second of such layers is replaced by the continuous dioctahedral layer of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 9c). Hu et al. (2017b) reported the crystal structure of even higher-pressure polymorph, γ -diopside, that contains no ${}^{\text{IV}}\text{Si}$, but, instead, is based upon alternating dioctahedral layers and layers of corner-sharing dimers of edge-linked SiO_5 triangular bipyramids. Pakhomova et al. (2017b) observed the high-pressure transition of clinoferrosilite, $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, into its HP- $P2_1/c$ modification isotopic to β -diopside, whereas Lazarz et al. (2019) discovered the same phase transition for clinoenstatite, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.

The similar phase transitions accompanied by the change in Si coordination number and replacement of layers of tetrahedral chains by the layers of Si polyhedra in higher coordinations were reported for orthopyroxenes by Finkelstein et al. (2015a). These authors investigated phase transitions for the orthorhombic $\text{Mg}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_2\text{O}_6$ and found two phase transitions to the phases identified as α -post-orthopyroxene (α -popx) and β -post-orthopyroxene (β -popx) (Fig. 10). In the crystal structure of α -popx, every second layer of tetrahedral chains (\mathbf{L}_1 ; Fig. 10c) is replaced by the layer of SiO_4 tetrahedra and SiO_5 tetragonal pyramids (\mathbf{L}_2 ; Fig. 10d). In the higher-pressure polymorph, β -popx, the \mathbf{L}_2 layers alternate with the \mathbf{L}_3 dioctahedral layers of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 10e), i.e. the crystal structure contains Si in four-, five- and sixfold coordinations.

In contrast to pyroxenes, as to our knowledge, there are no reports on the occurrence of non-tetrahedral Si in the crystal structure of amphiboles (Yang, Prewitt, 2000; Welch et al., 2007).

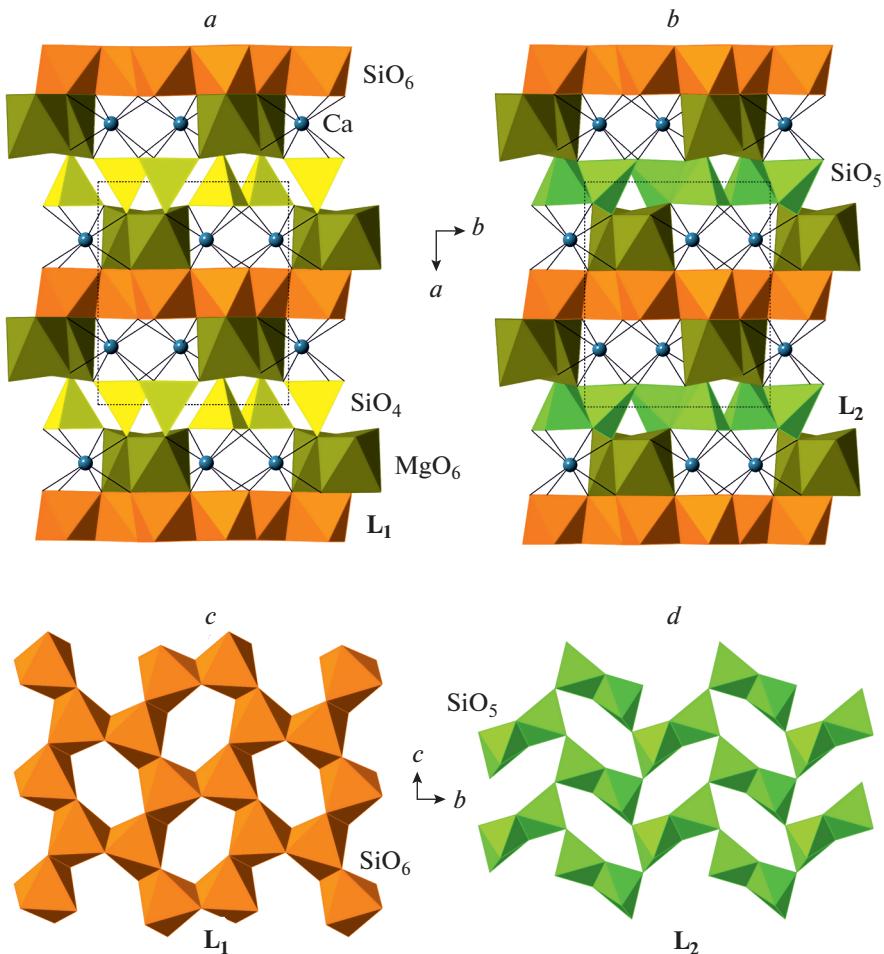


Fig. 9. The crystal structures of β - (*a*) and γ - (*b*) diopside in projections along the *c* axes and the structures of the \mathbf{L}_1 (*c*) and \mathbf{L}_2 (*d*) layers based upon SiO_6 and SiO_5 polyhedra, respectively.

Рис. 9. Кристаллические структуры β -диопсида (*a*) и γ -диопсида (*b*) в проекциях вдоль осей *c* и структура слоев \mathbf{L}_1 (*c*) и \mathbf{L}_2 (*d*), состоящих из полиэдров SiO_6 и SiO_5 , соответственно.

5. OCTAHEDRAL Si IN GARNETS

Silicate garnets with Si in octahedral coordination were first synthesized by Ringwood and Major (1967a). Three years later, Smith and Mason (1970) reported the occurrence of the garnet-structured MgSiO_3 [$4\text{MgSiO}_3 = \text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$] in the Coorara meteorite and named it majorite in honor of Alan Major, a collaborator of A.E. Ringwood. Majorite was subsequently reported in various natural environments associated with high-pressure conditions (Tomioka et al., 2016; Tschauner, 2019). As to our knowledge, no full crystal-structure determinations have been done on natural crystals and all the crystal-structure data originate from the studies of synthetic materials (Table 5). Fujino et al. (1986) determined the crystal structure of $\text{Mn}_3(\text{MnSi})(\text{SiO}_4)_3$ in the tetragonal space group $I4_1/a$. The group-subgroup reduction of symmetry from the ideal $Ia\bar{3}d$ garnet structure type to $I4_1/a$ is due to the complete ordering

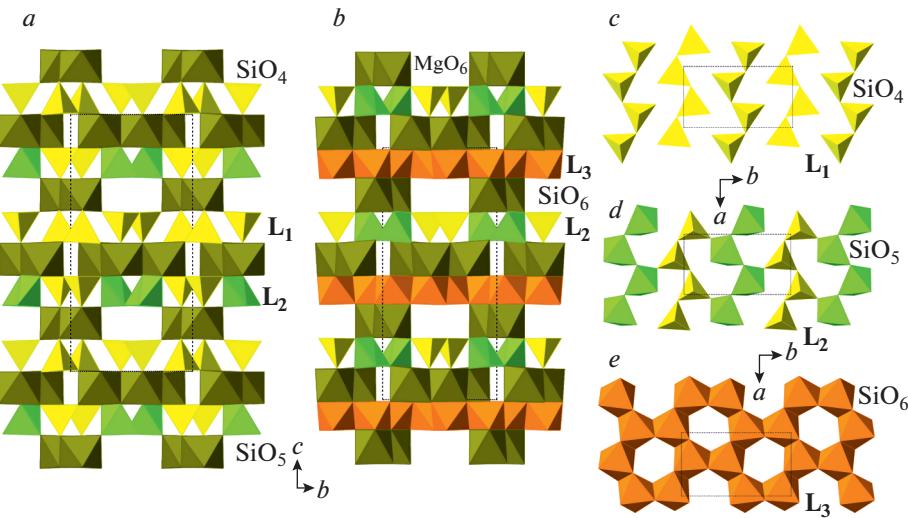


Fig. 10. The crystal structures of α -poppox (*a*) and β -poppox (*b*), and the diagrams of the silicate layers in their structures (*c–e*).

Рис. 10. Кристаллические структуры α -пост-ортопироксена (*a*) и β -пост-ортопироксена (*b*) и диаграммы силикатных слоев в их структурах (*c–e*).

of Mn and Si into two separate octahedral sites (Fig. 11*a*). The same kind of ordering, but with slight disorder, was observed by Angel et al. (1989) for synthetic majorite, $Mg_3(MgSi)(SiO_4)_3$. Considering the silicate substructure only, the crystal structure is based upon the heteropolyhedral [V^VI Si(IV SiO₄)₂] framework of corner-sharing SiO₆ octahedra and SiO₄ tetrahedra with Mg atoms and additional SiO₄ groups in the cavities (Fig. 11*b*).

The symmetry of majorite-bearing garnets had been a subject of extensive investigations (Parise et al., 1996; Heinemann et al., 1997; Nakatsuka et al., 1999a, b; Hofmeister et al., 2004; Liu et al., 2017b): by analogy with pyroxenes, the symmetry depends upon the amount of excessive V^VI Si in the chemical formula. Bindi et al. (2011) reported the crystal structure of

Table 5. Crystallographic data for synthetic majorite and related phases

Таблица 5. Кристаллографические данные для синтетических аналогов мэйджорита и близких фаз

Chemical formula	SG	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	CN(Si)	Ref.
$Mn_3(MnSi)(SiO_4)_3$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	11.774	11.636	1613.1	4, 6	1
$Mg_3(MgSi)(SiO_4)_3$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	11.501	11.480	1518.5	4, 6	2
$Mg_{2.51}Ca_{0.49}(MgSi)(SiO_4)_3$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	11.582	11.529	1546.4	4, 6	3
$Mg_3(Mg_{0.34}Si_{0.34}Al_{0.18}Cr_{0.14})_2(SiO_4)_3$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	11.512	11.515	1526.0	4, 6	4
$Mg_3(Cr_{1.58}Mg_{0.21}Si_{0.21})(SiO_4)_3$	<i>I</i> a-3 <i>d</i>	11.572	= <i>a</i>	1549.5	4, 6	5
$(Na_2Mg)Si_2(SiO_4)_3$	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	11.397	11.337	1472.5	4, 6	6
$Fe^{2+}_3(Fe^{3+}_{1.532}Fe^{2+}_{0.234}Si_{0.234})(SiO_4)_3$	<i>I</i> a $\bar{3}$ <i>d</i>	11.751	= <i>a</i>	1622.7	4, 6	7
$(Na_2Mg)Si_2(SiO_4)_3$	<i>I</i> a $\bar{3}$ <i>d</i>	11.266	= <i>a</i>	1429.9	4, 6	8

References: (1) Fujino et al., 1986; (2) Angel et al., 1989; (3) Hazen et al., 1994b; (4) Nakatsuka et al., 1999b; (5) Bykova et al., 2014; (6) Bindi et al., 2011; (7) Ismailova et al., 2015; (8) Yang et al., 2009b.

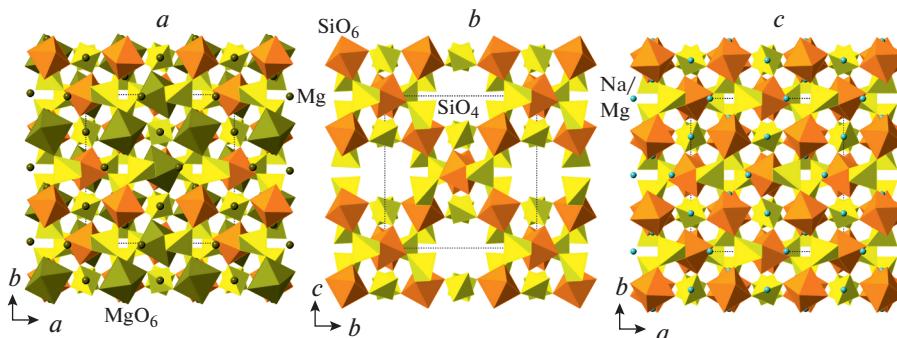


Fig. 11. The crystal structure of majoritic garnet $\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$ (a) and its silicate substructure $\{\text{VI Si}(\text{IV SiO}_4)_2\}$ projected along the *a* axis (b); the crystal structure of $\text{Na}_2\text{MgSi}_2(\text{SiO}_4)_3$ (c).

Рис. 11. Кристаллическая структура мэйджоритового граната $\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$ (а) и его каркасная силикатная подструктура $\{\text{VI Si}(\text{IV SiO}_4)_2\}$ в проекции вдоль оси *a* (б); кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{MgSi}_2(\text{SiO}_4)_3$ (с).

$(\text{Na}_2\text{Mg})^{\text{VI}}\text{Si}_2(\text{IV SiO}_4)_3$ with both octahedral sites in the garnet structure occupied by ${}^{\text{IV}}\text{Si}$. The structure has the $I4_1/acd$ space group and represents a fully connected $[\text{VI Si}_2(\text{IV SiO}_4)_3]$ octahedral-tetrahedral framework with Mg^{2+} and Na^+ ions in the cavities (Fig. 11c). It is of interest that Hazen et al. (1994a) determined for $(\text{Na}_2\text{Mg})^{\text{VI}}\text{Si}_2(\text{IV SiO}_4)_3$ a cubic symmetry, but the structure details have never been published in full (see also: Finger, Hazen, 2000). Yang et al. (2009b) reported the crystal structure of $(\text{Li}_2\text{Mg})^{\text{VI}}\text{Si}_2(\text{IV SiO}_4)_3$ in the $Ia\bar{3}d$ space group with single octahedral site occupied by Si.

6. MSiO₃ HP POLYMORPHS (M = Mg, Fe)

The MSiO₃ polymorphs (M = Mg, Fe) with pyroxene and garnet crystal structure and their HP transformations into phases with non-tetrahedral Si under pressure were considered in sections 4 and 5. According to the current knowledge (see, e.g., Gasparik, 1990; Tomioka, Miyahara, 2017), at $\sim 15\text{--}16$ GPa MgSiO₃ pyroxene transforms (depending upon temperature) into either majoritic garnet (at >1800 K) or a mixture of Mg₂SiO₄ (ringwoodite or wadsleyite) and stishovite, SiO₂ (however, recent findings of Kim et al. (2021) challenge these observations and present a more complicated picture). Under increasing pressure, the Mg₂SiO₄ + SiO₂ mixture transforms into akimotoite, the MgSiO₃ polymorph with the ilmenite structure (see below) and, above 25 GPa, into bridgmanite, a MgSiO₃ perovskite. The last phase stable under Earth mantle conditions is post-perovskite MgSiO₃, which exists above 120 GPa and 2500 K. It is believed that bridgmanite is the most abundant mineral in the Earth (constituting about 38% of its volume) and the major mineral phase in the lower mantle (Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu., 2012; Wicks, Duffy, 2016; Tschauner, 2019). Below we provide brief structural and mineralogical descriptions on the HP polymorphs of MgSiO₃ and their Fe analogues. The crystallographic information on these phases is provided in Table 6.

Akimotoite, a MgSiO₃ polymorph crystallizing in the ilmenite structure type, was first synthesized by Kawai et al. (1974) and identified by Liu (1976) as an analogue of ilmenite, Fe-TiO₃. Its single-crystal structure study was done by Horiuchi et al. (1982). Sharp et al. (1997)

Table 6. Crystallographic data for high-pressure MSiO_3 phases ($\text{M} = \text{Mg, Fe}$)
Таблица 6. Кристаллографические данные для высокобарических фаз MSiO_3 ($\text{M} = \text{Mg, Fe}$)

Mineral/phase name	Chemical formula	SG	a [\AA]/ α [°]	b [\AA]/ β [°]	c [\AA]/ γ [°]	V , Å ³	C/N(Si)	Ref.
Akimotoite	MgSiO_3	$R\bar{3}$	4.780/90	4.780/90	13.600/120	269.0	6	1
Synthetic akimotoite	MgSiO_3	$R\bar{3}$	4.728/90	4.728/90	13.559/120	262.5	6	2
Hemleyite	FeSiO_3	$R\bar{3}$	4.748/90	4.748/90	13.665/120	266.8	6	3
Bridgmanite	MgSiO_3	$Pbnm$	4.81/90	5.02/90	6.90/90	167.0	6	4
Synthetic bridgmanite	MgSiO_3	$Pbnm$	4.778/90	4.930/90	6.899/90	162.5	6	5
Hiroseite	FeSiO_3	$Pbnm$	5.002/90	7.003/90	4.846/90	169.7	6	6
—	$(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{3+})(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5}^{3+})\text{O}_3$	$R\bar{3}c$	4.872/90	4.872/90	12.898/120	265.1	6	7
“H-phase”	FeSiO_3	hex	5.096/90	5.096/90	2.862/120	64.4	6?	8
Mg-“H-phase”	$\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SiO}_3$	hex	5.136/90	5.136/90	2.883/120	65.9	6?	8
“Post-perovskite” (121 GPa)	MgSiO_3	$Cmcm$	2.456/90	8.042/90	6.093/90	120.3	6	9

References: (1) Tomioka, Fujino, 1999; (2) Horiechi et al., 1982; (3) Bindt et al., 2017b; (4) Tschauher et al., 2014; (5) Dobson, Jacobsen, 2004; (6) Bindt et al., 2020b; (7) Liu et al., 2019; (8) Zhang et al., 2014; (9) Murakami et al., 2004.

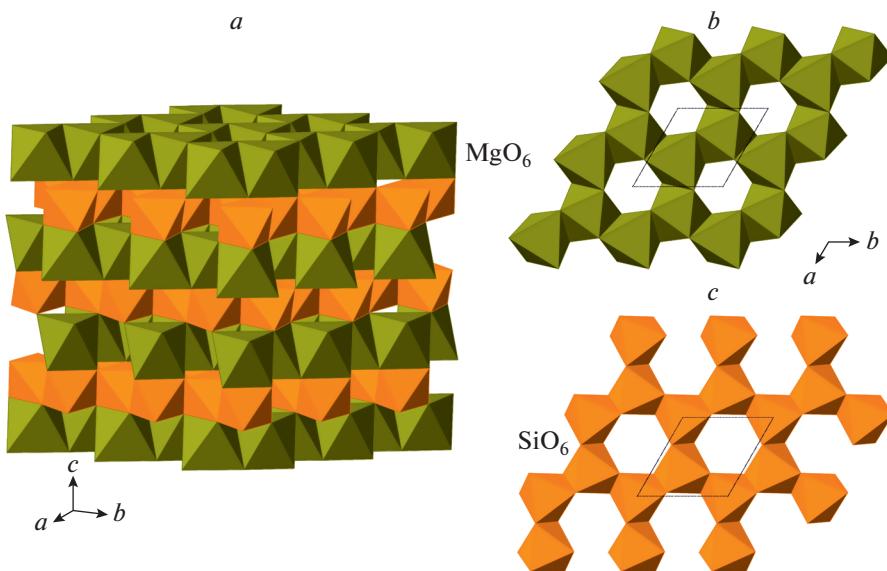


Fig. 12. The crystal structure of akimotoite (*a*) as consisting of alternating layers of MgO_6 (*b*) and SiO_6 (*c*) octahedra.

Рис. 12. Кристаллическая структура акимотоита (*a*) как состоящая из чередующихся слоев октаэдров MgO_6 (*b*) и SiO_6 (*c*).

and Tomioka and Fujino (1997) reported the occurrence of natural MgSiO_3 ilmenite in shocked meteorites and the mineral was described as a single species and named “akimotoite” by Tomioka and Fujino (1999). Later studies by Ferroir et al. (2008) and Tschauner et al. (2018) contributed to the understanding of its properties and formation mechanisms. Bindi et al. (2017b) described the Fe-analogue of akimotoite in the shocked Suizhou L6 chondrite and named it “hemleyite” in honor of Russell J. Hemley. It is worthy to note that the empirical chemical formula, $(\text{Fe}^{2+}_{0.48}\text{Mg}_{0.37}\text{Ca}_{0.04}\text{Na}_{0.04}\text{Mn}^{2+}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}^{3+}_{0.01})_{\Sigma=1.00}\text{Si}_{1.00}\text{O}_3$, has only slight prevalence of Fe over Mg and the Fe amount does not exceed 0.5 *apfu*. The crystal structure of akimotoite (Fig. 12*a*) is based upon octahedral framework consisting of two alternating types of dioctahedral sheets (Fig. 12*b*, *c*) formed by edge-sharing SiO_6 and MgO_6 octahedra. The sheets are linked together by face sharing of SiO_6 and MgO_6 octahedra from the adjacent sheets. The dioctahedral silicate sheet in akimotoite is identical to the L_3 sheet in β -popx (Fig. 10*e*) and the L_1 sheet in β - and γ -diopsides and HP- $P2/c$ polymorph of clinoferrosilite described by Pakhomova et al. (2017b). The face-sharing between MO_6 and SiO_6 octahedra ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}$) exists in all the mentioned structures as well, which allows to suggest the direct transformation pathways between the structures of MSiO_3 pyroxenes to that of MSiO_3 ilmenite through the transitional polymorphs with five- and sixfold coordinated Si. The alternative way to describe the crystal structure of akimotoite is to consider it as a hexagonal close packing with 6-layer sequence ABABAB = [AB]³, where the superstructure is formed due to the different occupancies of octahedral sites in similar layers oriented parallel to (001) and stacked along the *c* axis.

Bridgmanite, a perovskite-structured MgSiO_3 polymorph, was predicted by Ringwood (1962) and first discovered as a synthetic phase by Liu (1974, 1975). Its structural features and variations with temperature and pressure have been under extensive investigations (Yagi et al., 1978; Ito, Matsui, 1978; O’Keeffe et al., 1979; Kudoh et al., 1987; Horiuchi et al., 1987; Ross,

Hazen, 1989, 1990; Sugahara et al., 2006; Vanpeteghem et al., 2006; Hummer, Fei, 2012). The natural occurrence of bridgmanite in shocked meteorites was described by Sharp et al. (1997) and Tomioka and Fujino (1997), but the full mineral description of the IMA-approved mineral species was reported only recently by Tschauner et al. (2014). The crystal structure of bridgmanite (Fig. 13) is based upon distorted perovskite-type framework of corner-sharing SiO_6 octahedra with Mg atoms in cavities. The coordination of Mg is very irregular and is far from the ideal twelve-fold coordination in closed-packed structures, as can be expected for an ideal perovskite. At ambient pressure, Mg is coordinated by eight short (2.0–2.5 Å), two longer (2.8–3.0 Å) and two long (>3.1 Å) Mg–O bonds, and the coordination evolves toward eightfold under increasing pressure (O’Keeffe et al., 1979; Kudoh et al., 1987; Ross, Hazen, 1990; Sugahara et al., 2006). Thus, under compression the structure of bridgmanite becomes more distorted towards orthorhombic rather than cubic symmetry and it is rather surprising that the most abundant Earth’s mineral demonstrates such a strong deviation from any aristo-type structure with an ideal closest packing of ions. The Fe analogue of bridgmanite, hiroseite, was recently described by Bindi et al. (2020b) for the mineral with the empirical formula $(\text{Fe}_{0.54}\text{Mg}_{0.37}\text{Al}_{0.15}\text{Na}_{0.03}\text{Ca}_{0.02}\text{Si}_{0.89})\text{O}_3$ found in a shock vein of the Suizhou meteorite. Zhang et al. (2014) investigated the $\text{Mg}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{SiO}_3$ perovskite and observed that, at 95–101 GPa and 2200–2400 K, this phase is unstable and disproportionates into pure MgSiO_3 and hexagonal FeSiO_3 “H-phase” with unknown structural details. On the basis of theoretical calculations, Cohen and Lin (2014) proposed that the structure of this phase is in fact orthorhombic (space group *Cmmm*), but this hypothesis still awaits experimental confirmation. Liu et al. (2019) recently reported synthesis and crystal structure of $(\text{Mg}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_3$ that belongs to the LiNbO_3 structure type. In contrast to bridgmanite and hiroseite, this structure is close-packed: the arrangement of anions corresponds to the distorted threefold hcp superstructure with the layer sequence ABABAB = [AB]³ (i.e. is analogous to the one observed in akimotoite). The cations reside in octahedral cavities. The connectivity of the $(\text{Si}_{0.5}\text{Al}_{0.5})\text{O}_6$ octahedra corresponds to the perovskite topology.

The “post-perovskite” MgSiO_3 phase was discovered independently by two research groups (Murakami et al., 2004; Oganov, Ono, 2004) and studied extensively as reviewed in (Hirose et al., 2013, 2017; Hirose, 2014). The structure belongs to the CaIrO_3 structure type and is based upon layers of SiO_6 octahedra parallel to (010) with Mg atoms in capped square antiprismatic coordination (Fig. 14). The layers are formed by chains of edge-sharing SiO_6 octahedra parallel to [100]. The octahedra of the adjacent chains share corners to produce a two-dimensional layer. Though the natural “post-perovskite” had not yet been found, its discovery allowed to interpret the seismology and geodynamics of the D” layer in the lower mantle (Hirose et al., 2017).

7. M_2SiO_4 HP POLYMORPHS (M = Mg, Fe)

The M_2SiO_4 polymorphs (M = Mg, Fe) are believed to be important phases in the upper mantle and the mantle transition zone (Frost, 2008). Olivine, the general name for the members of the forsterite Mg_2SiO_4 – fayalite Fe_2SiO_4 series, is stable up to 14 GPa (~440 km depth), when its transformation to wadsleyite, β -(Mg,Fe)₂ SiO_4 , marks the beginning of the mantle transition zone. Within the mantle transition zones, wadsleyite transforms into ringwoodite, γ -(Mg,Fe)₂ SiO_4 , at 17.5 GPa (~520 km depth). The $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{MgO}$ disproportionation of ringwoodite into bridgmanite and periclase corresponds to the beginning of the lower mantle. The transition from the crystal structure of olivine to the crystal structure of ringwoodite that belongs to the spinel structure type goes through the intermedi-

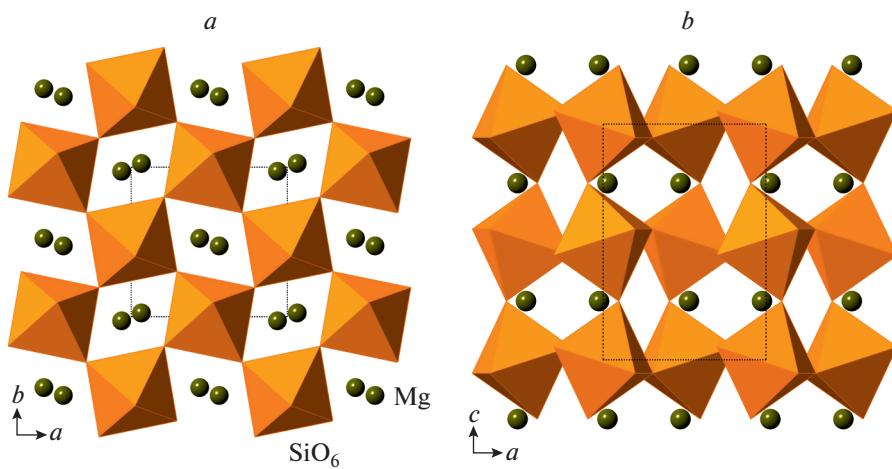


Fig. 13. The crystal structure of bridgemanite projected along the c (a) and b (b) axes.

Рис. 13. Кристаллическая структура бриджманита в проекциях вдоль осей c (а) и b (б).

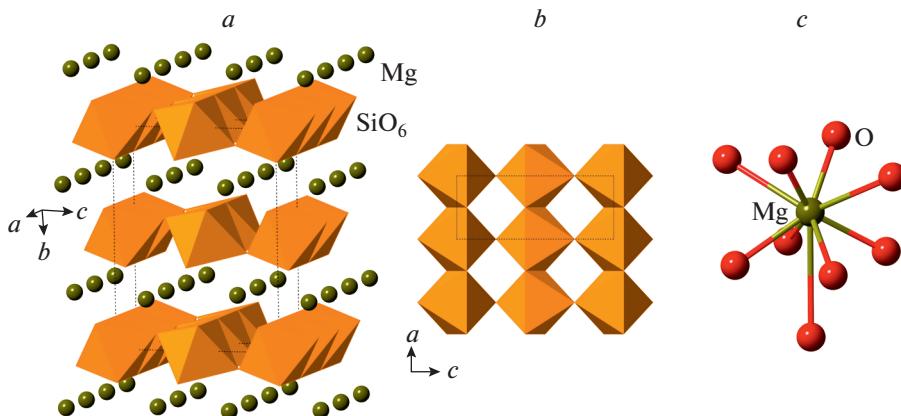


Fig. 14. The crystal structure of ‘post-perovskite’ (a), its octahedral layer (b) and coordination of Mg atom (c).

Рис. 14. Кристаллическая структура «пост-перовскита» (а), ее октаэдрический слой (б) и координация атома Mg (с).

ate spinelloid structures explained and classified by Hyde et al. (1982) and Horiuchi et al. (1980).

The ideal crystal structure of spinel, M_2TO_4 , is based upon ccp with M and T in octahedral and tetrahedral interstices, respectively. Fig. 15a shows the crystal structure of spinel projected along [110]. It can be considered as built up by spinel modules shown in Fig. 15b (in Fig. 15a, the borders of the modules are indicated by dashed lines). In ideal spinel, the modules with “up” (\uparrow) and “down” (\downarrow) orientations alternate. The border between two modules with opposite orientations is identified as S, whereas the border between two modules with the same orientation ($\uparrow\uparrow$ or $\downarrow\downarrow$) is identified as T. In fact, the T-plane can be considered as a local chemical twinning plane. Figure 16 shows the crystal structure of “wadsleyite-II”, Mg_2SiO_4 , that

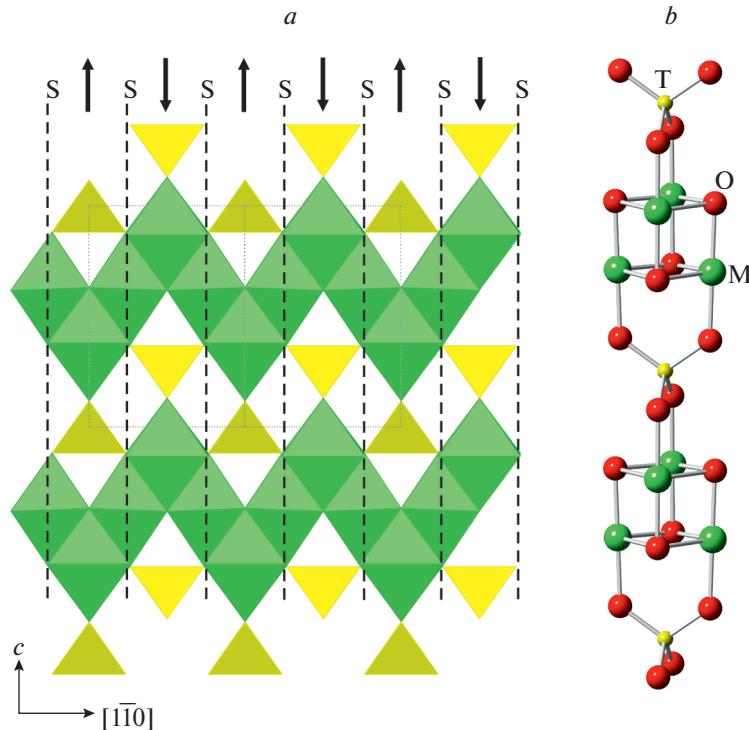


Fig. 15. The crystal structure of spinel projected along [110] (a) and the ball-and-stick representation of a spinel module (b). The dashed lines outline the contours of the modules, whereas the arrows indicate their orientation. The T- and M-centered polyhedra in (a) are shown in yellow and green, respectively.

Рис. 15. Кристаллическая структура шпинели в проекции вдоль [110] (a) и шариковое представление шпинелевого модуля (b). Штриховые линии указывают контуры шпинелевых модулей, а стрелки – их ориентацию. Т- и М-центрированные полиэдры в части (a) показаны желтым и зеленым цветами, соответственно.

has the sequence of modules ... $\downarrow[\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow]\uparrow...$, where square brackets indicate the unit-cell content along the direction of module stacking. Thus, the sequence of borders (or Hyde symbol) is [STSSTSTSST] or $[TS^2TS]^2$. The number of spinel modules in between the two T planes is given as n or m . These numbers correspond to the widths of the spinel-like blocks (inside which only S-borders are allowed) along the direction of the module stacking. For instance, in “wadsleyite-II”, the (n, m) numbers are $(3, 2, 3, 2)$ or simply $(3, 2)$. Table 7 provides the full classification of spinelloid structures known today, including those observed in HP mineral and synthetic phases. The structural complexity parameters indicate that only the simplest structures have been observed in nature so far. Below we concentrate on HP minerals as the most relevant for our review.

The crystal structure of forsterite, Mg_2SiO_4 , is based upon hcp packing of O atoms with Mg and Si in octahedral and tetrahedral interstices, respectively. Since spinel and all spinelloid structures are based upon ccp arrangement, the transition from olivine structure to that of spinel requires shear mechanisms as predicted by Hyde et al. (1982) and first observed by Madon and Poirier (1983). The first phase that forms as a result of the shear transformations is the (1,1) spinelloid with the module sequence $[\uparrow]$ (or equivalent $[\downarrow]$) and the sequence of borders $[T]$. Despite its high simplicity, in silicates, this phase with the formula $M_2(SiO_3)O$ contains one-

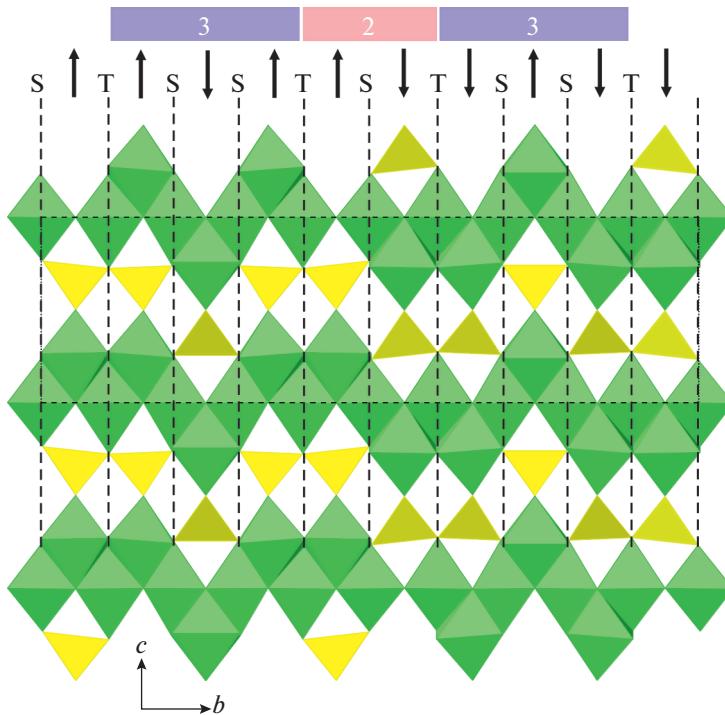


Fig. 16. The crystal structure of “wadsleyite-II” featuring borders and orientations of spinel modules. The numbers above provide the widths of spinel blocks in terms of the numbers of modules between the two T-planes.

Рис. 16. Кристаллическая структура “вадслейита-II” с обозначением границ и ориентации шпинелевых модулей. Цифры вверху показывают ширину шпинелевых блоков, заключенных между плоскостями Т, в терминах числа шпинелевых модулей.

periodic (or *einer* in the Liebau’s (1985) notation) chains of corner-sharing SiO_4 tetrahedra that is quite untypical for silicate crystal chemistry (though it has been known for germanates (Pushcharovsky, 1986)). Nevertheless, this phase with the ideal chemical composition Mg_2SiO_4 was observed by Tomioka and Okuchi (2017) as nanometer-scale lamellae in ringwoodite crystals from shocked meteorites and recently described as a separate mineral species, poirierite, ϵ - Mg_2SiO_4 (Tomioka et al., 2021).

Wadsleyite or β - Mg_2SiO_4 was first synthesized by Ringwood and Major (1966) and the phase was identified as a transitional form in the transformation of olivine into spinel by Akimoto and Sato (1968). Its crystal structure (Moore, Smith, 1970; Hazen et al., 2000a, b; Zhang et al., 2016b; Sirokina et al., 2018, etc.) is the (2,2) member of the spinelloid group (Table 7) with the module sequence $[\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow]$ and the Hyde symbol (TS)². Its chemical formula can be written as $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}$, featuring the “additional” O atom prone to protonation. The possibility and the existence of “hydrous wadsleyite” prompted its consideration as a significant reservoir of H_2O in the Earth” interior (its stability outlines the mantle hydrous transition zone) (Kudoh et al., 1996; Smyth et al., 1997; Kudoh, 2001; Holl et al., 2008; Ye et al., 2010, 2011; Sano-Furukawa et al., 2011). The natural occurrences of wadsleyite are associated with shocked meteorites (Price et al., 1983). The Fe-analogue of wadsleyite, ideally β - Fe_2SiO_4 , was recently described as a separate mineral species asimowite (Bindi et al., 2019).

Table 7. Crystallographic data and structural complexity parameters for spineloid structure types
Таблица 7. Кристаллографические данные и параметры сложности для структурных типов шпинеллоидов

Phase	OS	HS	<i>n, m</i>	SG	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	$I_{G, total}$, bit/atom	$I_{G, total}$, bit/cell	Formula	Example	Ref.
ε	(1)	(T)	(1, 1)	<i>Pmma</i>	5.802	2.905	8.411	2.522	35.303	$M_2(TO_3)O$	$\epsilon\text{-Mg}_2SiO_4$ pointerite	1
I	($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$)	(T^2S^2)	(3, 1)	<i>Pmma</i>	5.666	11.496	8.098	3.807	213.212	$M_8(T_3O_{10})(TO_4)O_2$	$(Ni_{0.3}Al_{7.7})(Al_{3.6}Si_{2.4})O_{32}$	2
II	($\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow\downarrow$)	(T^2S^2)	(2, 1)	<i>Imma</i>	5.660	17.298	8.110	3.345	140.477	$M_6(T_3O_{10})O_2$	$(Ni_{17}Al_7)(Al_{6.9}Si_{5.1})O_{48}$	3
III	($\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$)	(TS) ²	(2, 2)	<i>Imma</i>	5.696	11.444	8.248	2.807	78.606	$M_4(T_2O_7)O$	$\beta\text{-Mg}_2SiO_4$ wadsleyite	4
				<i>Imma</i>	5.749	11.576	8.363	2.807	78.606	$M_4(T_2O_7)O$	$\beta\text{-Fe}_2SiO_4$ asimowite	5
IV	($\uparrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\downarrow$)	(TS ² TS) ²	(3, 2)	<i>Imma</i>	5.665	28.646	8.091	3.986	279.050	$M_{10}(T_2O_7)_2(TO_4)O_2$	$Ni_3Al_2SiO_8$	6
				<i>Imma</i>	5.688	28.924	8.238	3.986	279.050	$M_{10}(T_2O_7)_2(TO_4)O_2$	Mg_2SiO_4 “wadsleyite II”	7
V	($\uparrow\uparrow\downarrow$)	(TS) ²	(3, 3)	<i>Pmma</i>	5.661	8.590	8.097	3.440	144.477	$M_6(T_2O_7)(TO_4)O$	$Ni_3Al_2SiO_8$	8
Spinel	($\uparrow\downarrow$)	(S)	—	<i>Fd\bar{5}m</i>	8.065	= <i>a</i>	= <i>a</i>	1.379	19.303	$M_2(TO_4)$	$\gamma\text{-Mg}_2SiO_4$ ringwoodite	9
				<i>Fd\bar{3}m</i>	8.163	= <i>a</i>	= <i>a</i>	1.379	19.303	$M_2(TO_4)$	$\gamma\text{-Fe}_2SiO_4$ ahrensite	10
				<i>R\bar{3}m</i>	5.393	= <i>a</i>	13.891	—	—		$\gamma\text{-Fe}_2SiO_4$	11
				<i>I4_1/and</i>	5.896	= <i>a</i>	8.416	1.379	19.303	$M_2(TO_4)$	$(Mg, Fe_2Si_2(Si,\square)O_4$	12
Olivine	—	—	—	<i>Pbnm</i>	4.756	10.207	5.980	2.522	70.606	$M_2(TO_4)$	$\alpha\text{-Mg}_2SiO_4$	13

OS = orientation sequence of spinel modules; HS = Hyde symbol; SG = space group.

References: (1) Tomioka et al., 2021; (2) Ma et al., 1975; (3) Ma, Tillmanns, 1975; (4) Moore, Smith, 1970; (5) Bindi et al., 2019; (6) Horioka et al., 1981a; (7) Smyth, Kawamoto, 1997; (8) Horioka et al., 1981b; (9) Sasaki et al., 1982; (10) Ma et al., 2016; (11) Greenberg et al., 2011; (12) Ma et al., 2019a; (13) Ma et al., 2021; (14) Ma et al., 2011; (15) Hazein, 1973.

Along with wadsleyite, ringwoodite or $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ was first prepared experimentally (Ringwood, Major, 1966) and later found in shocked meteorites (Binns et al., 1969) and recently in mineral inclusions in diamonds (Pearson et al., 2014). Ringwoodite has a *sensu stricto* spinel $Fd\bar{3}m$ structure with the crystal-chemical formula $\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$ with isolated SiO_4 tetrahedra. Thus the transition forsterite \rightarrow poirierite \rightarrow wadsleyite \rightarrow ringwoodite involves polymerization of isolated SiO_4 tetrahedra (in forsterite) into infinite chains (in poirierite), depolymerization of chains into SiO_4 and Si_2O_7 groups (in wadsleyite) and final depolymerization of Si_2O_7 groups into SiO_4 tetrahedra (in ringwoodite). The Fe analogue of ringwoodite is ahrensite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Ma et al., 2016). Greenberg et al. (2011) reported on the rhombohedral distortion of the $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ spinel structure type above 30 GPa, whereas Ma et al. (2019a) recently described a spinel-structured phase with the chemical composition $(\text{Mg},\text{Fe},\text{Si})_2(\text{Si},\square)\text{O}_4$ that has the overall ringwoodite topology, but the reduced symmetry $I4_1/AMD$, associated with splitting of the Mg site into two inequivalent sites with different occupancies. It is of interest that the authors assign 0.10 Si apfu to the octahedral site, thus suggesting the existence in the structure of Si in octahedral coordination. Van de Moortèle et al. (2007) described another $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$ polymorph with the crystal structure close to that of olivine and based upon hcp of O atoms with Si tetrahedra in tetrahedral cavities and M atoms possibly disordered in octahedral interstices. However, the details of the structure remain unclear.

As for other HP silicates, cold compression may lead to novel metastable polymorphs with the M_2SiO_4 composition. Finkelstein et al. (2014) described two new HP modifications of forsterite, forsterite-II and forsterite-III, stable in the range of pressure of 50–58 and 58–90 GPa, respectively, at ambient temperature. The crystal structure of forsterite-II (Fig. 17a) determined by the combination of experimental and theoretical techniques is based upon ccp of O atoms with Mg in octahedral interstices and Si in both octahedral and tetrahedral interstices. The structure can also be described as based upon alternating layers of two types shown in Figs. 17b and c. The first layer \mathbf{L}_1 contains infinite 2×2 zigzag chains of MgO_6 octahedra (“seifertite chains”) interlinked by dimers of edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 17b). In contrast, the \mathbf{L}_2 layer (Fig. 17c) consists of triples of edge-sharing MgO_6 octahedra linked by isolated SiO_4 tetrahedra. Considering the connectivity of Si-centered polyhedra, the crystal structure contains dimers of edge-sharing SiO_6 octahedra sharing corners with two adjacent SiO_4 tetrahedra (Fig. 17d). In contrast to forsterite-II, the crystal structure of forsterite-III contains Si in octahedral coordination only (Fig. 18). Mg has two different coordination polyhedra. Mg1 is in octahedral coordination, whereas Mg2 has a tricapped trigonal prismatic coordination (Fig. 18c). The Mg–O bonds directed towards the vertices of the trigonal prism are rather short (<2.1 Å), whereas three additional Mg–O bonds are longer than 2.3 Å. The crystal structure is based upon ladder-like layers of edge-sharing Mg_1O_6 and SiO_6 octahedra (Fig. 18b) parallel to (001) and linked by sharing corners to form channels with triangular cross-sections occupied by the Mg2 atoms (Fig. 18a). The silicate substructure is a “stishovite-type” chain of edge-sharing SiO_6 octahedra running parallel to the a axis. The crystal structure of forsterite-III belongs to the CaTi_2O_4 structure type, which had also been observed for another HP silicate, $\text{Mg}(\text{Cr}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})(\text{Si}_{0.6}\text{Mg}_{0.4})\text{O}_4$ (Bindi et al., 2015a). The crystal structures of this phase and forsterite-III are very similar and differ in the predominant occupation of the M1 site by Cr, whereas the Mg2 site is occupied by Mg in both structures. The formation of forsterite-III was recently observed by Kim et al. (2021) in the experiments on laser-shock compression of olivine studied by femtosecond X-ray diffraction.

Yamanaka et al. (2015) investigated the high-pressure polymorphism of Fe_2SiO_4 at ambient temperature. They found the transformation of the Fe_2SiO_4 cubic spinel structure into the $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ polymorph crystallizing in the orthorhombic $Imma$ space group. In the course of transition, the connectivity of the FeO_6 octahedra do not change, whereas Si changes its co-

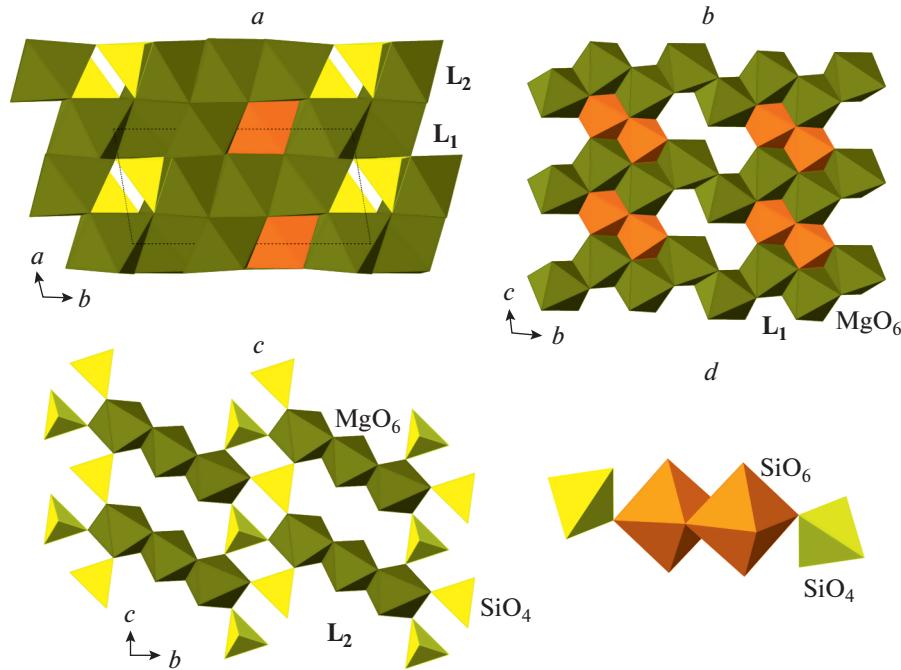


Fig. 17. The crystal structure of forsterite-II in projection along the *c* axis (*a*), the structures of the L_1 (*b*) and L_2 (*c*) layers, and the finite silicate anion consisting of two edge-sharing SiO_6 octahedra and two corner-sharing SiO_4 tetrahedra (*d*).

Рис. 17. Кристаллическая структура форстерита-II в проекции вдоль оси *c* (*a*), структура слоев L_1 (*b*) и L_2 (*c*) и островной силикатный анион, состоящий из двух связанных ребрами октаэдров SiO_6 и двух тетраэдров SiO_4 (*d*).

ordination from tetrahedral to octahedral. As a result, the SiO_4 tetrahedra transform into $[\text{SiO}_4]$ chains of edge-sharing SiO_6 octahedra running parallel to the *b* axis (Fig. 19). As a result, the symmetry reduces from cubic (that does not allow for a single orientation of chains) to orthorhombic with one orientation of chains. The crystallographic information on metastable $M_2\text{SiO}_4$ polymorphs ($M = \text{Mg, Fe}$) is given in Table 8.

8. DENSE HYDROUS MAGNESIUM SILICATES AND RELATED STRUCTURES

Dense hydrous magnesium silicates (DHMS) are high-pressure Mg silicates that are expected to be major hosts of H_2O under mantle conditions above 10 GPa. They were first synthesized by Ringwood and Major (1967b), who distinguished three new phases by X-ray diffraction analysis and identified them as A, B, and C phases, thus giving start to the investigations of the so-called “alphabet phases”. The field was reviewed in (Frost, 1999; Ohtani et al., 2000, 2001; Angel et al., 2001b), where more details about the stability and identity of these phases can be found. Herein we concentrate on the crystal chemistry of DHMSs and related phases. The relevant crystallographic information is provided in Table 9.

The phase A, $\text{Mg}_7(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_6$, is considered as a product of transformation of serpentine at depths greater than 180 km in cold subducting slabs (Ohtani et al., 2004). Its crystal structure was solved by Horiuchi et al. (1979) and further studied in (Kagi et al., 2000; Kurabayashi et al., 2003;

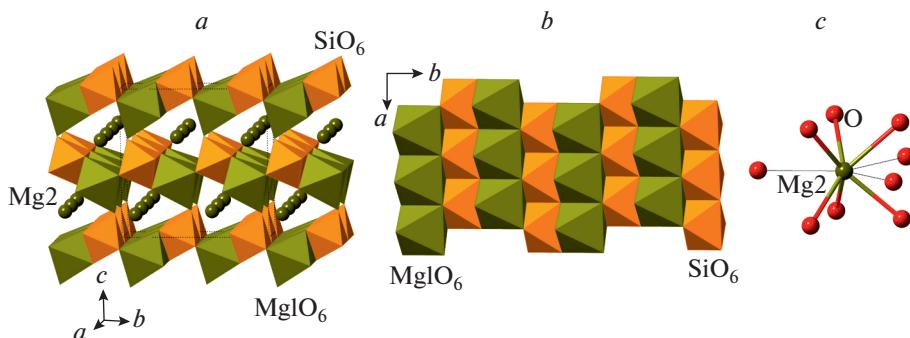


Fig. 18. The crystal structure of forsterite-III (a), its layer of edge-sharing SiO_6 and MgO_6 octahedra (b), and the coordination of the Mg^2 atom (c).

Рис. 18. Кристаллическая структура форстерита-III (а), слой из связанных ребрами октаэдров SiO_6 и MgO_6 (б) и координация позиции Mg^2 (в).

Holl et al., 2006). The structure (Fig. 20a) can be described as based upon two types of layers, \mathbf{L}_1 and \mathbf{L}_2 , shown in Figs. 20b and c, respectively. The \mathbf{L}_1 layer consists of edge-sharing MgO_6 octahedra with triangular cavities occupied by SiO_4 tetrahedra, whereas the \mathbf{L}_2 layer is formed by condensation of edge-sharing trimers of Mg-centered octahedra interlinked by SiO_4 tetrahedra. The arrangement of anions corresponds to the ABCB 4-layer closest sphere packing with Mg and Si in octahedral and tetrahedral interstices, respectively.

The phase B exists in at least three topological varieties, phase B, anhydrous phase B (AnhB), and superhydrous phase B (ShyB) that correspond to different connectivities of Mg and Si coordination polyhedra. The anion packings in the three varieties are the same and are of the 6-layer ABACBC sequence. However, the occupancies of octahedral and tetrahedral interstices are different, which results in three different structure topologies (Fig. 21a, d, g). For all three phases, the crystal structures can be represented as built up by stacking of two different layers, \mathbf{L}_1 and \mathbf{L}_2 , taken in the sequence ... $\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2\mathbf{L}_2\mathbf{L}_1\mathbf{L}_2\mathbf{L}_2$... The \mathbf{L}_1 layers in the three structures consist of SiO_6 and MgO_6 octahedra that share edges to form continuous layers with single octahedral vacancies (Fig. 21b, e, h). However, the patterns of arrangements of SiO_6 units and vacancies are topologically different in the three varieties. The \mathbf{L}_2 layers contain chains of edge-sharing MgO_6 octahedra interlinked by single SiO_4 tetrahedra, but again the topologies of the chains and their linkages differ in the three phases (Fig. 21c, f, i). The topological differences are dictated by different chemical compositions: the Mg : Si ratios are equal to 3 : 1, 14 : 5 and 10 : 3 for B, AnhB and ShyB, respectively. The crystal structure of superfluous phase, $\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}\text{F}_4$ (Hazen et al., 1997), is isotopic to the high-temperature modification of ShyB (Pacalo, Parise, 1992), except for the presence of H atoms in the latter. Taking into account the coordination of Si in all three phases, their crystal-chemical formulae can be written as $\text{Mg}_{12}(\text{VI}\text{SiO}_6)(\text{IV}\text{SiO}_4)_3\text{O}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_{14}(\text{VI}\text{SiO}_6)(\text{IV}\text{SiO}_4)_4\text{O}_2$, and $\text{Mg}_{10}(\text{VI}\text{SiO}_6)(\text{IV}\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ for the phases B, AnhB and ShyB, respectively. It is worthy to note that the crystal structures of B and AnhB contain “additional” O atoms that are not bonded to VISi or IVSi . These atoms are coordinated octahedrally by Mg atoms as in the crystal structure of periclase and thus represent fragments of periclase structure.

The phase D, $\text{MgSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, was prepared by Liu (1987) as a dissociation product of serpentine above ~ 20 GPa and, prior to the discovery of phase H (Nishi et al., 2014), was thought to be the densest DHMS phase stable under deep lower mantle pressures. Its crystal structure

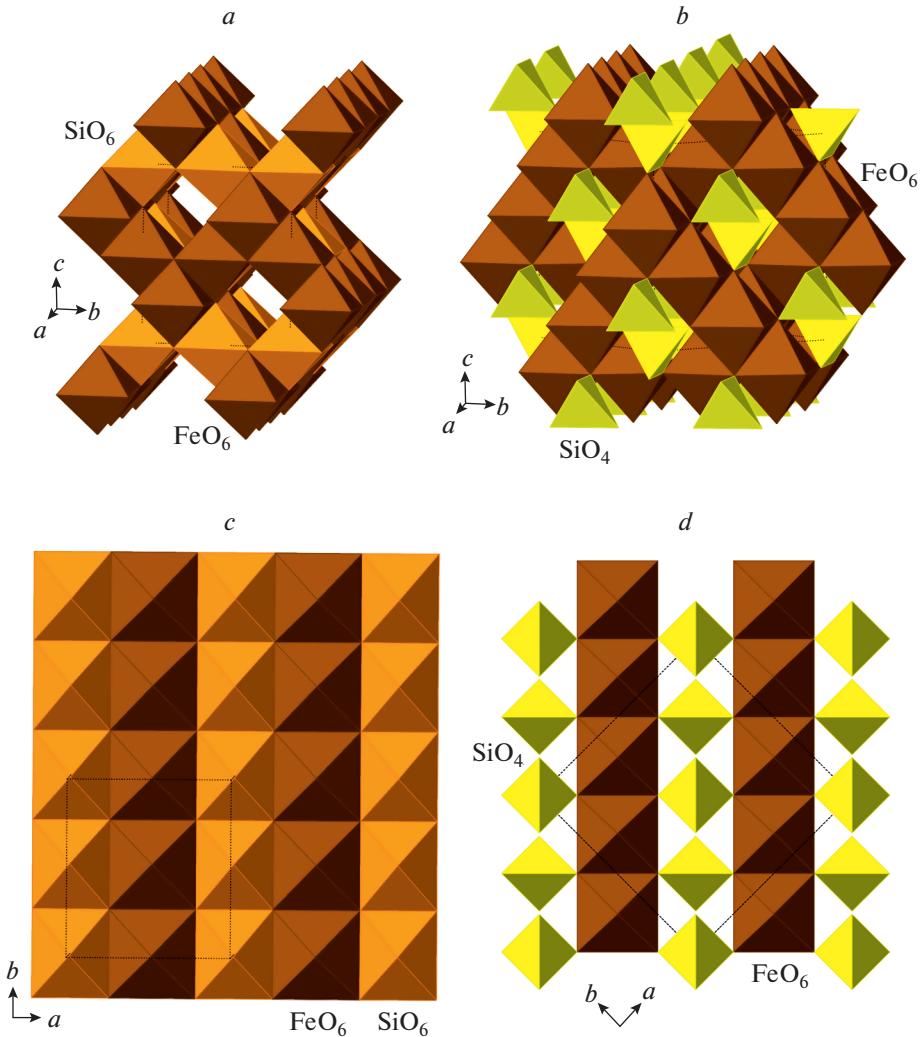


Fig. 19. The crystal structure of $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (a) in comparison with the crystal structure of $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (b) and the layers of Fe- and Si-centered polyhedra in $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (c) and $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (d).

Рис. 19. Кристаллическая структура $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (а) в сравнении с кристаллической структурой $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (б) и слои Fe- и Si-центрированных полиэдров в структурах $I\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (с) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (д).

(Yang et al., 1997; Kudoh et al., 1997; Ballaran et al., 2010; Bindi et al., 2015b) is rather simple and is based upon dioctahedral layers of SiO_6 octahedra linked into a 3D framework by interlayer MgO_6 octahedra (Fig. 22a, b). The anion packing corresponds to the hexagonal AB sequence.

The crystal structure of phase E (Fig. 22c) is strongly disordered (Kudoh et al., 1993; Yang et al., 2002) and can be described as 6-layer CCP arrangement of O atoms with the sequence ABCABC = [ABC]². The Mg and Si atoms are disordered over octahedral and tetrahedral interstices.

Table 8. Crystallographic data for metastable M_2SiO_4 polymorphs ($M = Mg, Fe$) obtained by cold compression and related structures
Таблица 8. Кристаллографические данные для метастабильных полиморфов M_2SiO_4 ($M = Mg, Fe$), полученных методом холодной компрессии, и родственных структур

Phase	Chemical formula	SG	$a [\text{\AA}]/\alpha [^\circ]$	$b [\text{\AA}]/\beta [^\circ]$	$c [\text{\AA}]/\gamma [^\circ]$	$V, \text{\AA}^3$	CN(Si)	Ref
Forsterite-II (52.4 GPa)	Mg_2SiO_4	$P1$	4.695/93.1	9.201/107.3	5.311/98.1	215.8	4, 6	1
Forsterite-III (58.2 GPa)	Mg_2SiO_4	$Cmc2_1$	2.591/90	8.726/90	8.794/90	198.8	6	1
I - Fe_2SiO_4 (54.6 GPa)	Fe_2SiO_4	$Imma$	5.543/90	6.032/90	7.201/90	240.8	6	2
—	$Mg(C_{0.8}Mg_{0.2})(Si_{0.6}Mg_{0.4})O_4$	$Cmc2_1$	2.848/90	9.459/90	9.635/90	259.6	6	3

References: (1) Finkelstein et al., 2014; (2) Yamanaka et al., 2015; (3) Bindt et al., 2015a.

Table 9. Crystallographic data on dense hydrous magnesium silicates (DHMS) and related phases
Таблица 9. Кристаллографические данные по плотным водным магнезиальным силикатам и родственным фазам

Phase	Chemical formula	Sp. gr.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	<i>V</i> , Å ³	CN(Si)	Reference
A	Mg ₇ (SiO ₄) ₂ (OH) ₆	<i>P</i> 6 ₃	7.860	= <i>a</i>	9.573	90	512.2	4	1
B (= C)	Mg ₁₂ Si ₄ O ₁₉ (OH) ₂	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	10.588	14.097	10.073	104.1	1458.2	4, 6	2
AnhB	Mg ₁₄ Si ₅ O ₂₄	<i>Pmcb</i>	5.868	14.178	10.048	90	836.0	4, 6	2
ShyB-HT	Mg ₁₀ Si ₃ O ₁₄ (OH) ₄	<i>Pnnm</i>	5.089	13.968	8.696	90	618.2	4, 6	3
ShyB-LT	Mg ₁₀ Si ₃ O ₁₄ (OH) ₄	<i>Pnn2</i>	14.024	5.109	8.733	90	625.7	4, 6	4
SflB	Mg ₁₀ Si ₃ O ₁₄ F ₄	<i>Pnnm</i>	5.050	13.969	8.640	90	609.5	4, 6	5
D (= F = G)	MgSi ₂ O ₄ (OH) ₂	<i>P</i> 31 <i>m</i>	4.745	= <i>a</i>	4.345	90	84.7	6	6
E	Mg ₂ SiO ₂ (OH) ₆	<i>R</i> ̄3 <i>m</i>	2.970	= <i>a</i>	13.882	90	106.1	4	7
H	MgSiO ₂ (OH) ₂	<i>Pnnm</i>	4.733	4.325	2.842	90	58.2	6	8
10-Å phase	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	5.323	9.203	10.216	99.98	492.9	4	9
3.65-Å phase	MgSi(OH) ₆	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	5.117	5.193	7.336	90.02	195.0	6	10
"HySo"	Mg ₃ Al(OH) ₃ (Si ₂ O ₇)	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	9.150	14.740	5.071	98.3	676.8	4	11
11.5-Å phase	Mg ₆ Al(OH) ₇ (SiO ₄) ₂	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	9.012	5.201	23.202	97.8	1077.4	4	11
"Mg-sursassite"	Mg ₄ Al ₅ (OH) ₅ Si ₇ O ₂₃	<i>P</i> 2 ₁ / <i>m</i>	8.422	5.581	9.406	106.8	423.3	4, 6	12
X, hydrous K	K _{2-x} Mg ₂ Si ₂ O ₇ ·H _x	<i>P</i> 6 ₃ /mcm	5.065	= <i>a</i>	13.238	90	294.1	4	13
X, anhydrous K	K ₂ Mg ₂ Si ₂ O ₇	<i>P</i> ̄3 <i>m</i>	5.076	= <i>a</i>	6.597	90	147.2	4	14
X, anhydrous Na	Na ₂ Mg ₂ Si ₂ O ₇	<i>P</i> ̄3 <i>m</i>	4.893	= <i>a</i>	6.435	90	138.4	4	15

Legend: AnhB = anhydrous B phase; ShyB = superhydrated B phase; SflB = superfluorous phase B; LT = low-temperature; HT = high-temperature.

References: (1) Horiuchi et al., 1979; (2) Finger et al., 1989, 1991; (3) Pacalo, Parise, 1992; (4) Koch-Müller et al., 2005; (5) Hazen et al., 1997; (6) Yang et al., 1997; (7) Kudoh et al., 1993; (8) Bindi et al., 2014; (9) Comodi et al., 2005; (10) Welch, Wunder, 2012; (11) Gemmi et al., 2016; (12) Bindi et al., 2020b; (13) Welch et al., 2012; (14) Matsuzaki et al., 2010; (15) Yang et al., 2001.

The crystal structure of phase H, MgSiO₂(OH)₂ (Bindi et al., 2014, 2015b), has a rutile-type topology consisting of chains of edge-sharing octahedra occupied equally by Mg and Si atoms (therefore, all Si is in octahedral coordination) (Fig. 22d). Topologically the structure is similar to that of stishovite (see above), but the chains are rotated in such a way that the anions form a hexagonal AB close packing. The structure of the phase can be obtained from that of stishovite by the Si⁴⁺ ↔ Mg²⁺ + 2H⁺ substitution and the tetragonal-to-orthorhombic distortion resulting in a closest packing of anions.

The 10 Å phase, Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ · H₂O, was obtained by Yamamoto and Akimoto (1977) from talc at 3–5 GPa. The phase is suggested to be stable under upper mantle pressures and controls recycling of H₂O in subduction zone environments (Fumagalli et al., 2001; Khisina, Wirth, 2008). Its crystal structure (Fig. 23) belongs to the mica-type and contains 2 : 1 layers consisting of the central trioctahedral layers of MgO₆ octahedra sandwiched between two [Si₂O₅] layers of corner-sharing SiO₄ tetrahedra (Comodi et al., 2005).

The formation of the 3.65 Å phase, MgSi(OH)₆, was reported by Wunder et al. (2011), who suggested that it belongs to the hydroxide perovskite group. The structure model was revised by Welch and Wunder (2012), who confirmed this suggestion and demonstrated that the crystal structure of the phase is based upon the framework of alternating corner-sharing Mg(OH)₆ and Si(OH)₆ octahedra (Fig. 24).

The incorporation of Al into DHMS is a subject of continuing interest, since the admixture of Al changes the stability diagram and phase relations. In many cases, Al have no separate

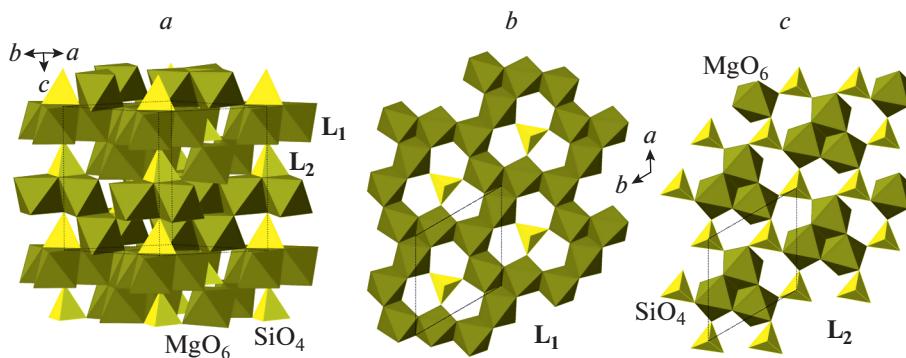


Fig. 20. The crystal structure of phase A (*a*) as consisting of two types of octahedral-tetrahedral layers (*b*, *c*).

Рис. 20. Кристаллическая структура фазы А (*a*) как состоящая из двух типов окта-тетраэдрических слоев (*b*, *c*).

sites in the crystal structure (see, e.g., Ballaran et al., 2010), but, in some Mg-Al hydrous silicates, the Al–Mg ordering has been observed. For instance, Gemmi et al. (2011) reported the synthesis and crystal structure of hydrous Al-bearing pyroxene (HAPY phase) with the composition $Mg_{2.1}Al_{0.9}(OH)_2[Al_{0.9}Si_{1.1}O_6]$ and Al occurring in both octahedral and tetrahedral sites. Gemmi et al. (2016) prepared and structurally characterized the HySo phase with the composition $Mg_3Al(OH)_3(Si_2O_7)$. Its crystal structure (Fig. 25) contains layers of Mg- and Al-centered octahedra linked by sorosilicate groups [Si_2O_7]; the interlayer contains also low-occupied Mg positions. The arrangement of anions corresponds to the distorted ABC closest packing. The 11.5 Å phase was discovered by Fumagalli et al. (2014). Its crystal structure was solved by Gemmi et al. (2016) using electron diffraction techniques. As can be seen from Fig. 26, it is based upon two types of layers, L₁ and L₂. The L₁ layer is of the hydrotalcite- (or quintinite-) type and consists of Mg- and Al-centered octahedra taken in the 2 : 1 ratio. The L₂ layer is dioctahedral with vacancies covered on both sides by SiO₄ tetrahedra. The packing of anions is remarkable by its relative complexity. It corresponds to the distorted 10-layer sequence ABCABCBA (Fig. 26*d*). This sequence may be represented as obtained from the pure cubic ABC sequence by inserting chemical twinning plane m_{tw} into every fifth layer. At the place of twinning, the sequence transforms into the hexagonal one. The Pauling symbol of the packing is [hccchcccc] or [hcccc]². Gemmi et al. (2016) pointed out that the 11.5 Å phase is probably identical or closely related to the 23 Å phase with the stoichiometry $Mg_{11}Al_2Si_4O_{16}(OH)_{12}$ reported by Cai et al. (2015).

Bindi et al. (2020c) reported the crystal structure of Si-rich “Mg-sursassite”, [Mg₄Al₅(OH)₅Si₂O₂₃]. In contrast to the previous reports on similar materials (e.g., Gottshalk et al., 2000), the new phase contains Si in an octahedral coordination (Fig. 27), though the Si site has the half-half occupancy with Al. The silicate substructure (Fig. 27*b*) may be viewed as a chain of edge-sharing SiO₆ octahedra incrustated on two sides by SiO₄ tetrahedra and (Si₂O₇) groups.

The phase X denotes the whole family of Mg silicates that incorporate alkali metals into their structures (Luth, 1997; Gasparik, Litvin, 1997). The general formula of phases X is $(K, Na)_{2-x}Mg_2Si_2O_7H_x$ ($0 \leq x \leq 1$). Their crystal chemical studies revealed the presence of two polymorphic forms, which differ from each other in their space groups and *c* unit-cell parameters (Yang et al., 2001; Mancini et al., 2001, 2002; Bindi et al., 2007; Mtsuzaki et al., 2010; Welch et al., 2012). Both crystal structures are based upon dioctahedral layers of Mg-centered polyhedra linked by sorosilicate (Si₂O₇) groups in such a way that triangular bases of silicate

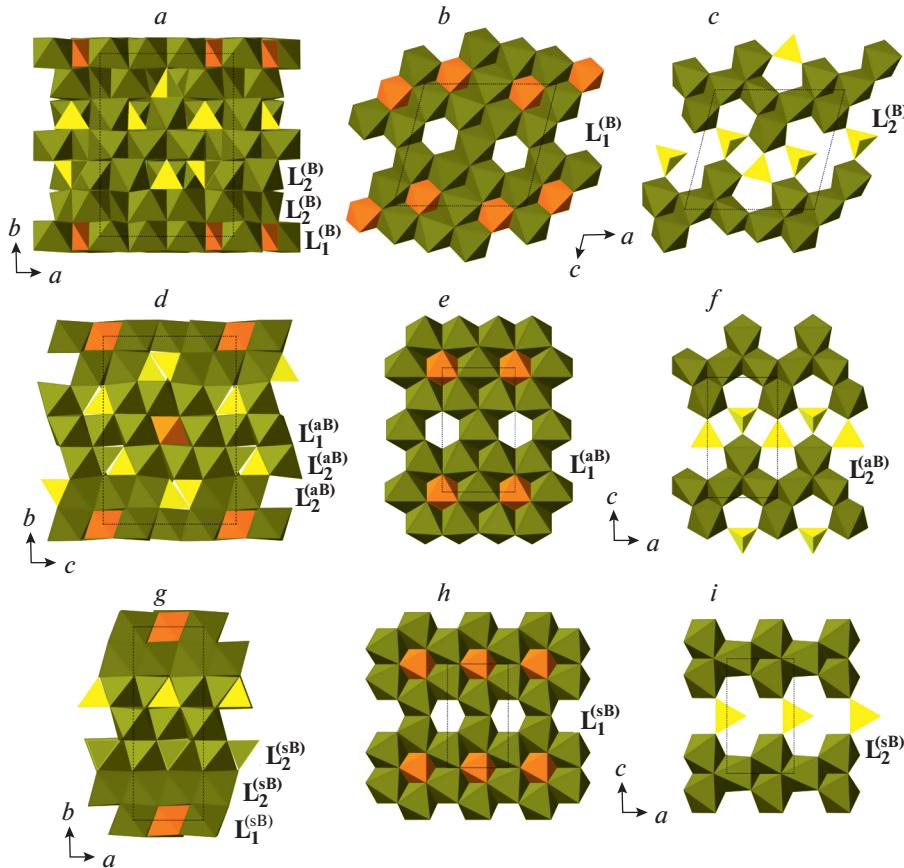


Fig. 21. The crystal structures of the phases B (a), AnhB (d) and ShyB (g) and their subdivision into layers (b, c, e, f, h, i). Legend: aB = AnhB; sB = ShyB; SiO₆ octahedra and SiO₄ tetrahedra are shown in orange and yellow colors, respectively; Mg octahedra are shown in green.

Рис. 21. Кристаллические структуры фаз B (a), AnhB (d) и ShyB (g) и их разделение на слои (b, c, e, f, h, i). Условные обозначения: aB = AnhB; sB = ShyB; октаэдры SiO₆ и тетраэдры SiO₄ показаны оранжевым и желтым цветами, соответственно; октаэдры MgO₆ закрашены зеленым.

tetrahedra are located above the vacancies in the octahedral layers (Fig. 28c). In the crystal structure with the $P\bar{3}1m$ space group, the c parameter is equal to ~ 6.4 – 6.6 Å, adjacent octahedral layers are translationally equivalent, and the structure is non-centrosymmetric (Fig. 28b). In the $P6_3/mcm$ structure type, the adjacent octahedral layers are rotated relative to each other by 180° , the c parameter is doubled (~ 13 Å) and the structure is centrosymmetric. It is unclear whether polymorphism is induced by the presence of H or is a consequence of the kinetics of crystal growth.

9. HP SILICATES IN THE Al₂O₃–SiO₂ AND Al₂O₃–SiO₂–H₂O SYSTEMS

The crystallographic information about the HP-phases in the Al₂O₃–SiO₂ and Al₂O₃–SiO₂–H₂O systems is given in Table 10.

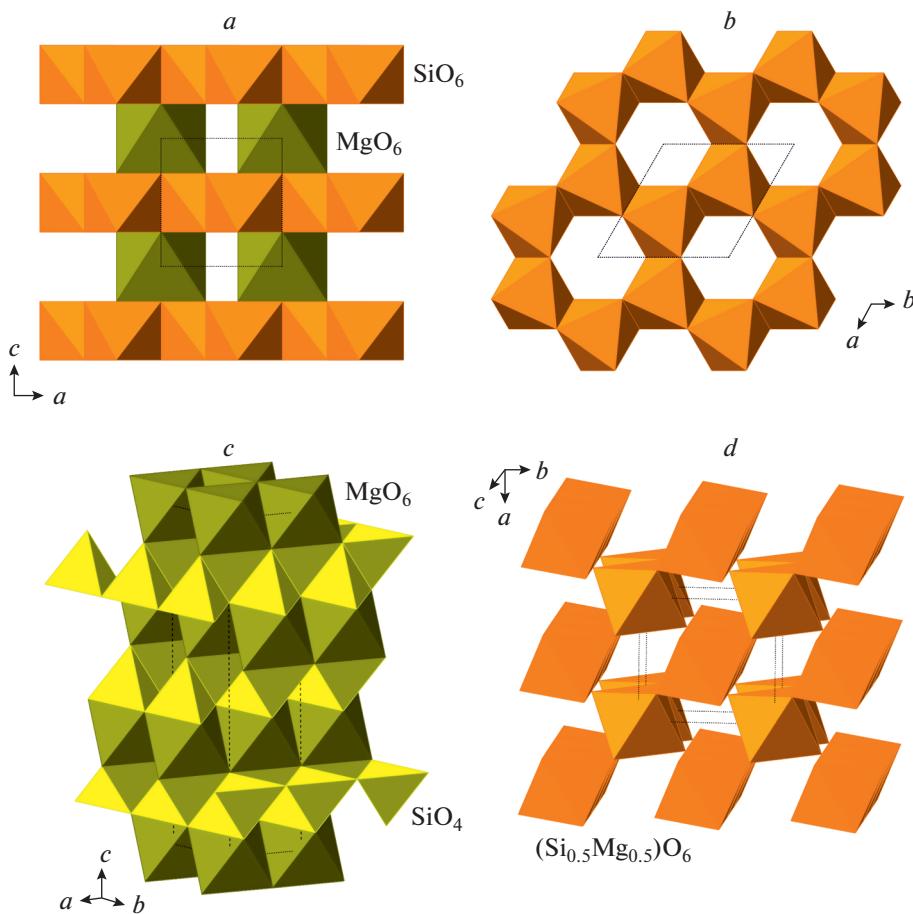


Fig. 22. The crystal structure of phase D (a) and the dioctahedral layer of SiO_6 octahedra (b), the crystal structures of phases E (c) and H (d).

Рис. 22. Кристаллическая структура фазы D (a) и диоктаэдрический слой из октаэдров SiO_6 (b); кристаллические структуры фаз E (c) и H (d).

Among three Al_2SiO_5 polymorphs (kyanite, sillimanite, andalusite), kyanite is the high-pressure phase that has the highest physical density. Its crystal structure was first determined by Náray-Szabó et al. (1929) as a cubic close packing of O atoms with Al and Si filling the octahedral and tetrahedral interstices, respectively. According to the results of the high-pressure experiments in diamond-anvil cells at 40–70 GPa and 2500 K, Ahmed-Zaïd and Madon (1991, 1995) reported the existence of the Al_2SiO_5 HP-polymorph with a V_3O_5 -type structure. This phase was studied using computational methods by Urusov et al. (1998) and Oganov and Brodholt (2000). Recently, Zhou et al. (2018) reported the formation of two new high-pressure forms of Al_2SiO_5 , kyanite-II and kyanite-III, at temperatures higher 2300–2500 K in the pressure range of 14–23 GPa. The transition from kyanite-I to kyanite-II occurs near 14 GPa, whereas the transition to kyanite-III occurs near 17 GPa. The full structural data for both new kyanite polymorphs have not been reported in details. However, Zhou et al. (2018) pointed out that both kyanite-II and kyanite-III are based upon hexagonal closest packing of O atoms with

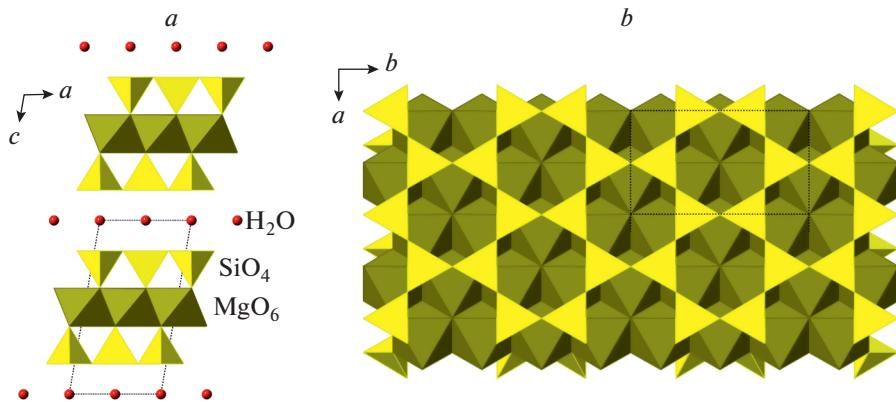


Fig. 23. The crystal structure of the 10 Å phase in projection along the *b* axis (*a*) and its 2 : 1 octahedral-tetrahedral layer (*b*).

Рис. 23. Кристаллическая структура 10-Å фазы в проекции вдоль оси *b* (*a*) и 2 : 1 окта-тетраэдрический слой (*b*).

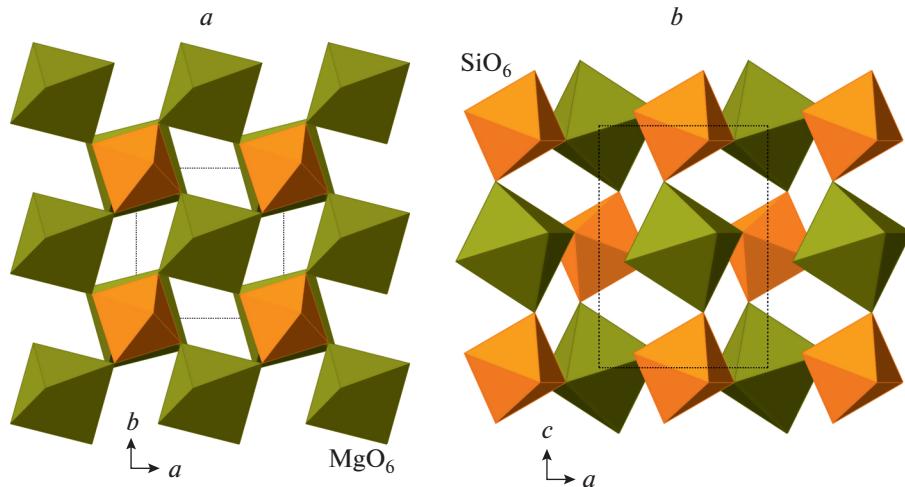


Fig. 24. The crystal structure of the 3.65 Å phase projected along the *c* (*a*) and *b* (*b*) axes.

Рис. 24. Кристаллическая структура 3.65-Å фазы в проекциях вдоль осей *c* (*a*) и *b* (*b*).

Al and Si in interstices. In agreement with the previous reports, kyanite-III adopts a V_3O_5 -type structure that is based upon hexagonal packing of O atoms with Al and Si in octahedral interstices. In contrast, the crystal structure of kyanite-II contains Si in tetrahedral cavities as well, though, according to Zhou et al. (2018), in a rather disordered arrangement. These findings indicate that the kyanite-I \rightarrow kyanite-II phase transition is associated with the reconstructive changes from cubic to hexagonal close packing, whereas the kyanite-II \rightarrow kyanite-III transition is associated with the re-arrangement of Al and Si atoms over interstices in the hexagonal closest packing.

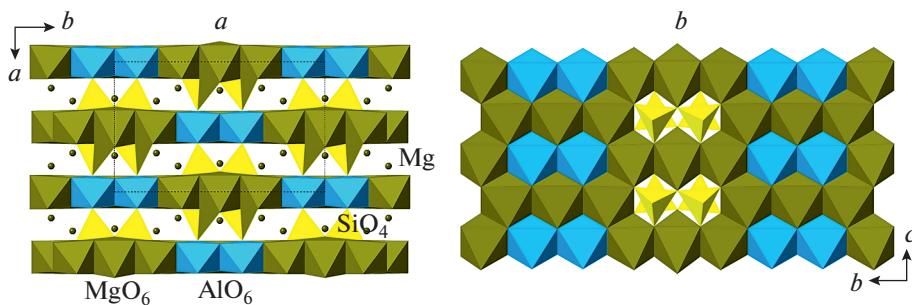


Fig. 25. The crystal structure of the HySo phase projected along the *c* axis (*a*) and projection of the octahedral-tetrahedral layer along the *a* axis (*b*).

Рис. 25. Кристаллическая структура фазы HySo в проекции вдоль оси *c* (*a*) и проекция окта-тетраэдрического слоя вдоль оси *a* (*b*).

The crystal structure of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (or 227 phase) recently reported by Zhou et al. (2021) is based upon hexagonal closest packing of O atoms as well. All Al and two thirds of Si atoms are in octahedral coordination, whereas one third of Si atoms is in tetrahedral coordination. The structure (Fig. 29*a*) can be described as formed by alternating layers of octahedral chains of Si_2O_{10} and Al_2O_{10} edge-sharing octahedral dimers (**A**: Fig. 29*b*) and layers formed by double zigzag chains (**B**) of SiO_6 and AlO_6 octahedra interlinked by Si_2O_7 tetrahedral dimers (Fig. 29*c*, *d*). Taking into account the coordination of cations, the crystal-chemical formula of the 227 phase can be written as $^{\text{VI}}\text{Al}_6^{\text{VI}}\text{Si}_4\text{O}_{14}(\text{IV}\text{Si}_2\text{O}_7)$.

The high-pressure silicate phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system attracted considerable attention. The most recent research in this area was focused on the phase Egg, AlSi_3OH , which was first discovered by Eggleton et al. (1978) and structurally characterized by Schmidt et al. (1998). This phase is considered as one of the possible H_2O reservoirs in the mantle transition zone (Fukuyama et al., 2017). Its high-pressure structural behavior was investigated by

Table 10. Crystallographic data for high-pressure phases in the $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ systems
Таблица 10. Кристаллографические данные для высокобарических фаз в системах $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Mineral/ phase name	Chemical formula	SG	<i>a</i> [Å]/ α [°]	<i>b</i> [Å]/ β [°]	<i>c</i> [Å]/ γ [°]	<i>V</i> , Å ³	CN(Si)	Reference
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system								
Kyanite-I	Al_2SiO_5	$P\bar{1}$	7.126/90.0	7.852/101.1	5.572/106.0	293.6	4	1
Kyanite-II	Al_2SiO_5	$P\bar{1}$	7.056/96.8	9.437/99.2	6.776/108.1	416.5	4, 6(?)	2
Kyanite-III	Al_2SiO_5	$C2/c$	9.296/90	4.708/111.3	6.629/90	270.3	6	2
“227 phase”	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	$P\bar{1}$	7.024/103.5	7.100/99.1	6.673/60.5	281.4	4, 6	3
$\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system								
“Phase Egg”	AlSi_3OH	$P2_1/n$	7.144/90	4.335/98.4	6.953/90	213.0	6	4
Topaz-OH-I	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4.724/90	8.947/90	8.390/90	354.6	4	5
Topaz-OH-II	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$	$Pbnm$	4.723/90	8.915/90	2.773/90	116.8	4, 6	6
“Phase Pi”	$\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$	$P1$	6.089/115.7	7.283/88.9	7.723/92.9	308.2	4	7

References: (1) Winter, Ghose, 1979; (2) Zhou et al., 2018; (3) Zhou et al., 2021; (4) Schmidt et al., 1998; (5) Wunder et al., 1993a; (6) Kanzaki et al., 2010; (7) Daniels, Wunder, 1996.

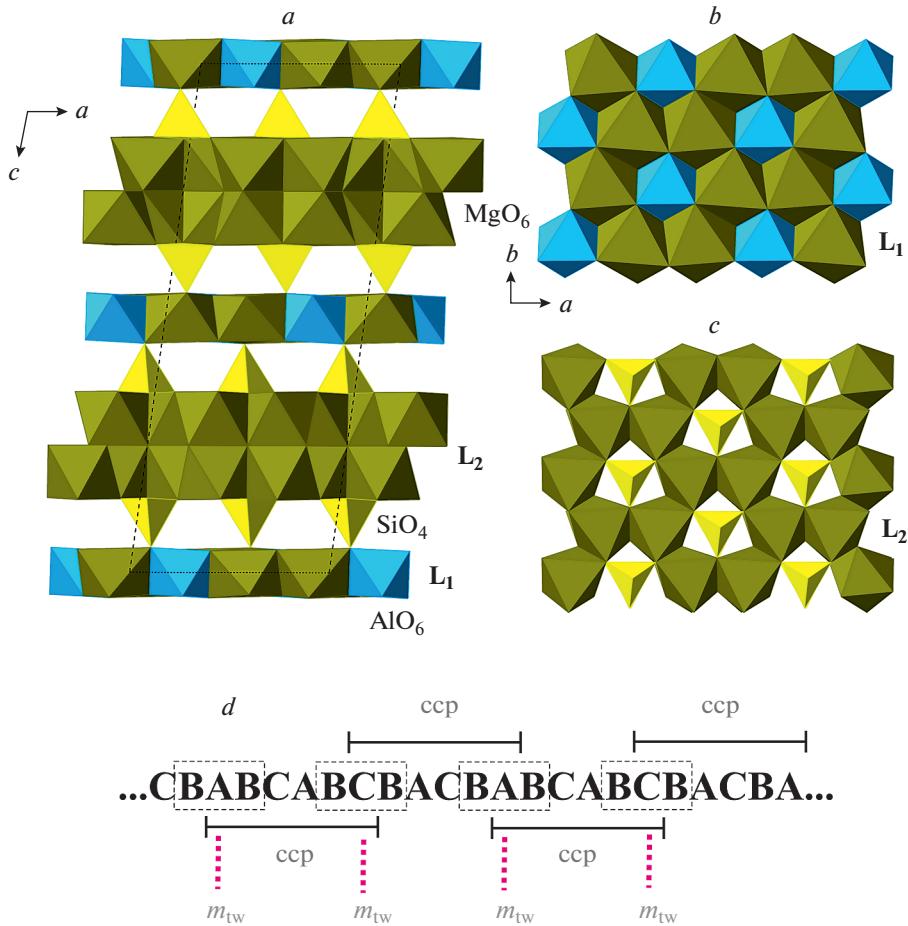


Fig. 26. The crystal structure of the 11.5 Å phase (a), projections of its two layers (b, c), and the sequence of the close-packed layers with indication of CCP regions and chemical twinning planes (m_{tw}) (dashed boxes indicate the hcp regions on the border between CCP regions).

Рис. 26. Кристаллическая структура фазы 11.5 Å (a), проекции составляющих ее слоев (b, c) и последовательность упаковки плотных анионных слоев с указанием областей кубической плотнейшей упаковки и плоскостей химического двойникования (m_{tw}) (штрихами выделены зоны гексагональной упаковки на границе между зонами кубической упаковки).

Schulze et al. (2018), whereas Bindi et al. (2020a) studied the incorporation of Mg into its structure. The crystal structure of phase Egg is shown in Fig. 30a as based upon distorted hexagonal closest packing of O atoms with Si and Al atoms in octahedral interstices. The structure can be viewed as built by linkage of the octahedral chains shown in Fig. 30b, which are topologically identical to the chains of the type A observed in the 227 phase (Fig. 29b).

Topaz-OH, Al₂SiO₄(OH)₂, the hydroxyl end-member of the topaz solid solution was prepared by Wunder et al. (1993a) at 5.5–10 GPa and 1000–1200 K and was shown to be stable up to 13 GPa and 1800 K. Its crystal structure was refined in the *Pbnm* space group, which implies hydrogen disorder over two inequivalent sites (Mookherjee et al., 2016). Though there were hypotheses about the existence of the proton-ordered *Pbn2*₁ configurations (Churakov, Wun-

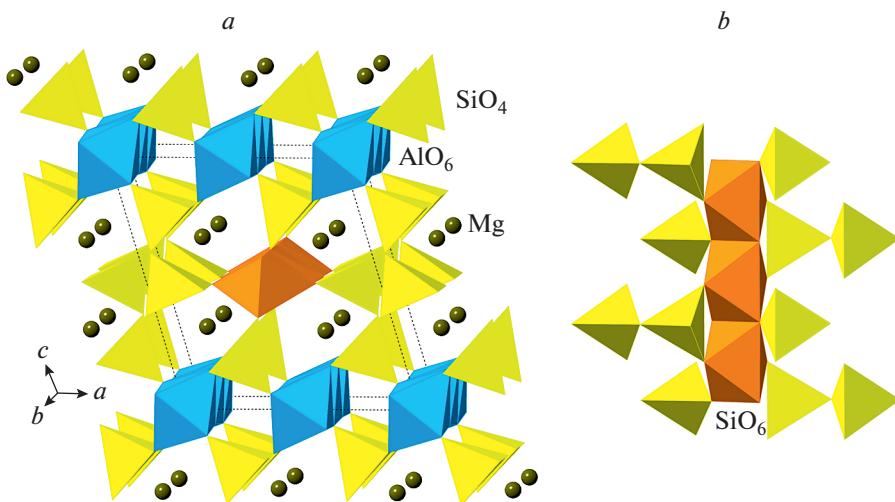


Fig. 27. The crystal structure of Si-rich “Mg-sursassite” (*a*) and its silicate substructure (*b*).

Рис. 27. Кристаллическая структура высококремниевого “Mg-сурсассита” (*a*) и составляющая его силикатная субструктура (*b*).

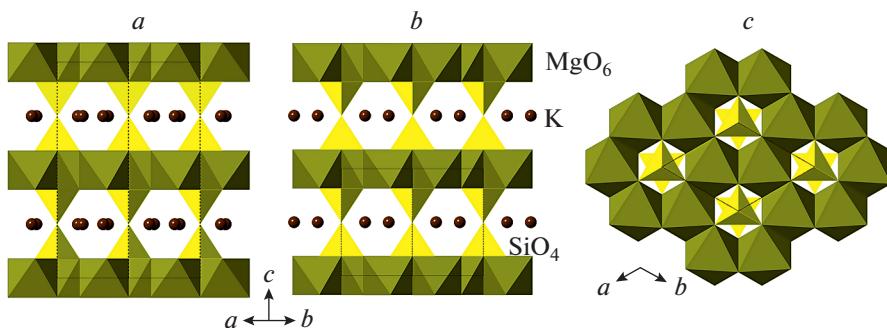


Fig. 28. The crystal structures of two polymorphs of the phase X: the *P*31*m* (*a*) and *P*6₃/mcm (*b*) structures, and the octahedral layer with superpositions of SiO₄ tetrahedra (*c*).

Рис. 28. Кристаллические структуры двух полиморфов фазы X с группами *P*31*m* (*a*) и *P*6₃/mcm (*b*) и проекция октаэдрического слоя с суперпозицией тетраэдров SiO₄ (*c*).

der, 2004), they were not confirmed experimentally. The crystal structure shown in Fig. 31*a* is based upon 4-layered closest-packing arrangement of O atoms with the stacking sequence ABAC. The close-packed layers are parallel to (010). The Al and Si atoms are in octahedral and tetrahedral interstices, respectively. The AlO₆ chains share edges to form chains running parallel to [001] (Fig. 31*b*). Kanzaki (2010) reported the existence of the high-pressure topaz-OH polymorph, topaz-OH-II, which is stable at 13–14 GPa and 1600–1800 K. Its crystal structure is based upon the same ABAC close packing of O atoms with disordered arrangement of Al and Si over tetrahedral and octahedral interstices; at least some Si atoms adopt an octahedral coordination. The crystal chemistry of two polymorphs of topaz was studied using spec-

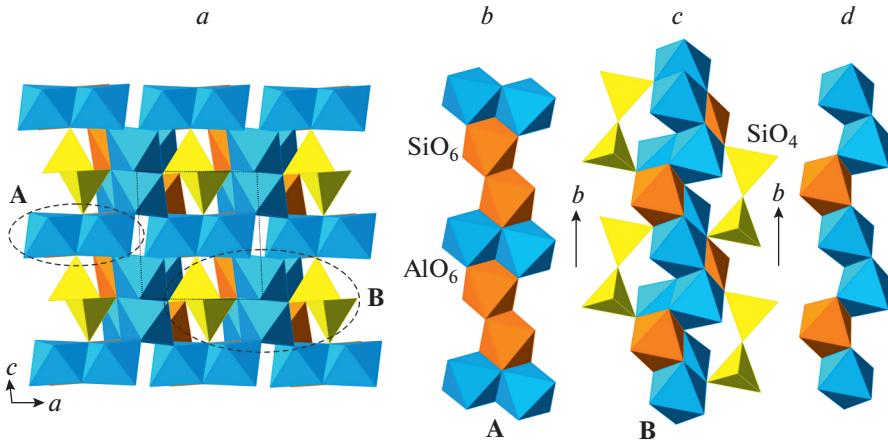


Fig. 29. The crystal structure of $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (or 227 phase) in projection along the b axis (a) as based upon the chains of the type **A** (b) and the double chains of the type **B** (c); (d) shows a single chain as a constituent of the chain **B**.

Рис. 29. Кристаллическая структура $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (фаза 227) в проекции вдоль оси b (a) как основанная на цепочках типа **A** (b) и двойных цепочках типа **B** (c); (d) изображает одинарную цепочку, лежащую в основе цепочек типа **B**.

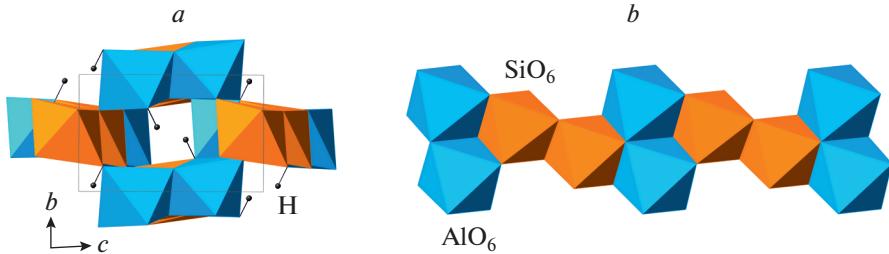


Fig. 30. The crystal structure of phase Egg in projection along the a axis (a) and its constituent chain of edge-sharing AlO_6 and SiO_6 octahedra running parallel to $[100]$ (b).

Рис. 30. Кристаллическая структура фазы Egg в проекции вдоль оси a (a) и ее базовая цепочка из связанных ребрами октаэдров AlO_6 и SiO_6 , вытянутая вдоль направления $[100]$ (b).

troscopic methods by Xue et al. (2010). The OH-dominant topaz was reported in nature from HP rocks (Zhang et al., 2002), but had never been approved as a separate mineral species.

Wunder et al. (1993b) synthesized the HP phase with the composition $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ (“phase Pi”), first discovered by Coes (1962), who called it “piezotite” and assigned to it the incorrect formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Daniels and Wunder (1996) determined the crystal structure of the phase as based upon a distorted cubic close packing of O atoms with Al and Si in octahedral and tetrahedral interstices, respectively. The crystal structure shown in Fig. 32a can also be described as consisting of Al-deficient brucite-like layers of AlO_6 tetrahedra with cavities covered by SiO_4 tetrahedra (Fig. 32b) that provide the layer linkage into 3-dimensional framework. The layers are oriented parallel to the (110) plane. The H atoms are located in the interlayer space.

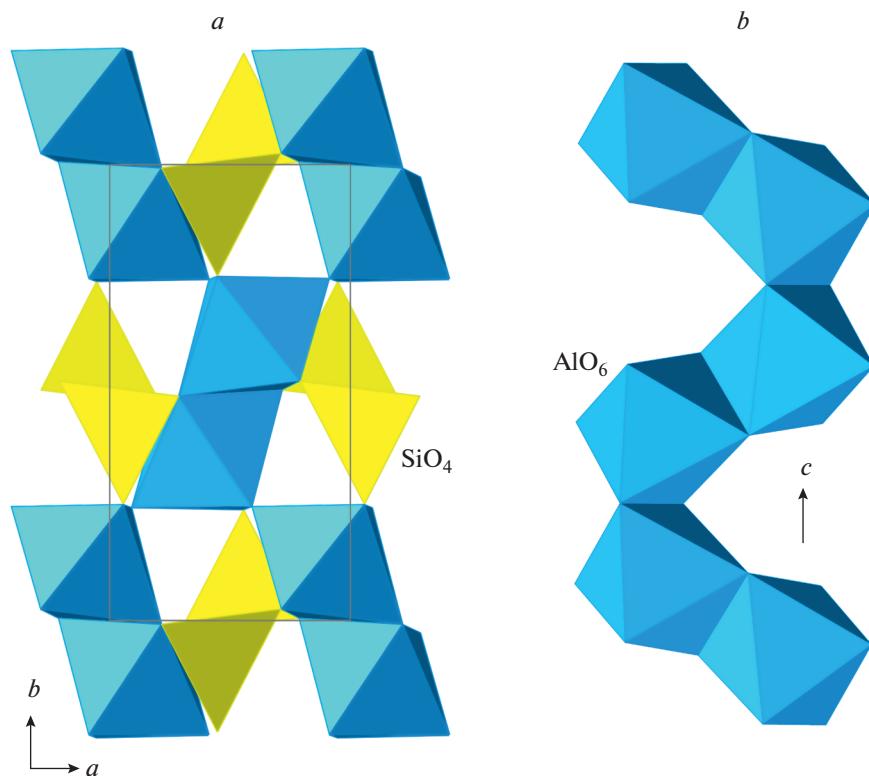


Fig. 31. The crystal structure of topaz-OH projected along the *c* axis (*a*) and the linkage of AlO_6 octahedra along [001] (*b*).

Рис. 31. Кристаллическая структура топаза-ОН в проекции вдоль оси *c* (*a*) и связь октаэдров AlO_6 в цепочку вдоль направления [001] (*b*).

10. Ca, Sr AND Ba HP SILICATES AND ALUMINOSILICATES

The crystallographic data on known HP silicates of Ca, Sr and Ba and related phases are given in Table 11. The Ca–Si–O system is of special interest, since the CaSiO_3 perovskite (Ca–Pv) is thought to be one of the most important Earth's minerals. According to the current estimates, it may constitute about 7% of the peridotitic mantle and 23% of the mid-oceanic ridge basalts in subducting slabs at lower-mantle pressures (Hirose et al., 2005). The Ca–Pv phase was first reported by Liu and Ringwood (1975) and was the subject of extensive experimental and theoretical studies (Swamy, Dubrovinsky, 1997; Akber-Knutson et al., 2002; Caracas et al., 2005; Jung, Oganov, 2005; Adams, Oganov, 2006; Caracas, Wentzcovitch, 2006, etc.). Initially, it was proposed that Ca–Pv has the only possible cubic symmetry (Mao et al., 1989), until Stixrude et al. (1996) predicted the instability of the cubic phase and its possible transformation into a lower-symmetry polymorph. The existence of tetragonal and orthorhombic Ca–Pv phases was confirmed experimentally (Shim et al., 2002; Kurashina et al., 2004; Komabayashi et al., 2007; Uchida et al., 2009; Chen et al., 2018), but there are no full crystal-structure data for any of them and even space groups cannot be determined reliably. The only natural occurrence of Ca–Pv was reported by Nestola et al. (2018), who found the orthorhombic phase in inclusions in a diamond from South African Cullinan kimberlite. It is believed that, under the release of

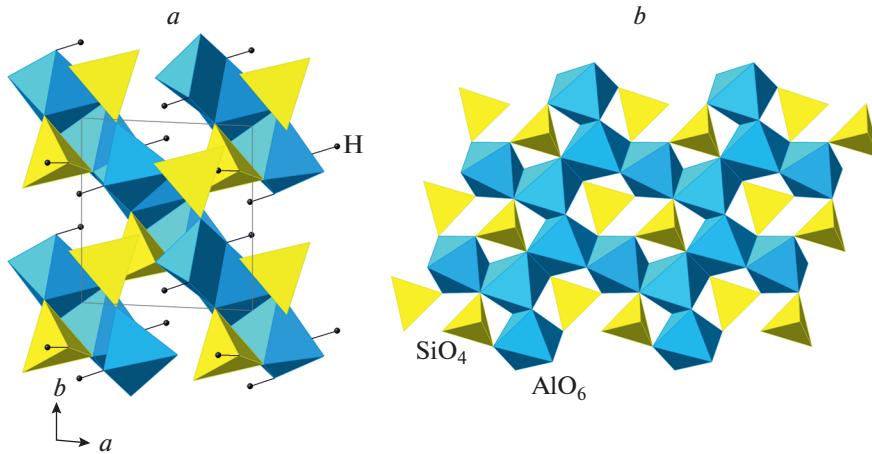


Fig. 32. The crystal structure of the phase Pi in projection along the c axis (*a*) and the octahedral-tetrahedral layer parallel to (110) (*b*).

Рис. 32. Кристаллическая структура фазы Pi в проекции вдоль оси c (*a*) и окта-тетраэдрический слой, параллельный плоскости (110) (*b*).

high pressure, Ca–Pv transforms into breyite, a walstromite-structured CaSiO_3 HP polymorph with tetrahedral Si (Joswig et al., 2003; Anzolini et al., 2016; Brenker et al., 2021). Woodland et al. (2020) pointed out that the formation of breyite as retrogressed Ca–Pv does not preclude its direct crystallization under upper-mantle conditions.

The pressure-induced polymorphism of CaSiO_3 was the focus of the recent study by Milani et al. (2021). The low-pressure CaSiO_3 polymorphs are wollastonite and pseudowollastonite that may exist in several polytypes each. Milani et al. (2021) reported the cold compression study of wollastonite and breyite (Table 11) and the occurrence of two new phase transitions for both minerals. The crystal structure of wollastonite is based upon $[\text{SiO}_3]$ chains of SiO_4 tetrahedra, whereas that of breyite consists of $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ three-membered rings. The wollastonite-I \rightarrow wollastonite-II \rightarrow wollastonite-III and breyite-I \rightarrow breyite-II \rightarrow breyite-III phase transitions involve rotation of tetrahedra with no changes in the overall structural topologies. During the wollastonite series of phases, the structural complexity is increasing continuously [$I_G/I_{G,\text{total}}$, in bits]: $3.907/117.207 \rightarrow 4.907/294.413 \rightarrow 5.907/708.827$. In contrast, in the breyite series, breyite-II is simpler than breyite-I, but breyite-III is the most structurally complex phase: $3.907/117.207 \rightarrow 3.374/101.207 \rightarrow 3.907/234.413$.

The crystal structure of Ca_2SiO_4 (Liu et al., 1978a) differs drastically from the structures of the M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}$) compounds described above. It can be considered as a cubic perovskite structure broken into slices that are shifted relative to each other by the $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ vector (Fig. 33*a*). The slices are one octahedron thick (Fig. 33*b*).

The existence of the CaSi_2O_5 phase with a titanite-related structure was first mentioned by Kanzaki et al. (1991). Later it was recognized that there are two CaSi_2O_5 polymorphs, triclinic low-pressure and monoclinic high-pressure, denoted as α - and β -phases, respectively (Angel et al., 1996; Angel, 1997; Kudoh, Kanzaki, 1998). The crystal structure of $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (Fig. 34*a*) is remarkable in that it contains four-, five- and six-coordinated Si atoms. The crystal structure of $\beta\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (Fig. 34*b*) belongs to the titanite structure type and is based upon a three-dimensional framework consisting of chains of corner-sharing SiO_6 octahedra interlinked by SiO_4 tetrahedra. In $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$, every second SiO_6 octahedron within the chain is replaced by SiO_5

Table 11. Crystallographic data for high-pressure Ca, Sr and Ba silicates
Таблица 11. Кристаллографические данные для высокобарических силикатов Ca, Sr и Ba

Mineral/phase name	Chemical formula	SG	a [Å]/ α [$^\circ$]	b [Å]/ β [$^\circ$]	c [Å]/ γ [$^\circ$]	V , Å 3	CN(Si)	Reference
Ca-Pv	CaSiO ₃	?	5.397/90	5.404/90	7.646/90	223.0	6	1
	CaSiO ₃	$\overline{P\bar{1}}$	7.079/103.4	7.331/95.3	7.938/90.1	398.9	4	2
Wollastonite-I	CaSiO ₃	$\overline{P\bar{1}}$	6.693/76.0	7.256/87.0	14.297/90.0	702.5	4	2
Wollastonite-II	CaSiO ₃	$\overline{P\bar{1}}$	6.571/75.5	14.142/90.0	14.311/91.2	1287.1	4	2
Wollastonite-III	CaSiO ₃	$\overline{P\bar{1}}$	6.644/69.7	6.689/83.7	9.282/76.2	375.6	4	2
Breyite-I	CaSiO ₃	$C\bar{2}/m$	10.221/90	7.937/105.2	8.621/90	674.8	4	2
Breyite-II	CaSiO ₃	$P\bar{2}_1/c$	8.511/90	7.854/104.9	10.096/90	652.3	4	2
Breyite-III	CaSiO ₃	$I\bar{4}/mmmm$	3.564/90	3.564/90	11.660/90	148.1	6	3
—	Ca ₂ SiO ₄	$\overline{P\bar{1}}$	7.243/81.4	7.546/84.8	6.501/69.6	329.0	4, 5, 6	4
α -CaSi ₂ O ₅	CaSi ₂ O ₅	$A\bar{2}/a$	6.543/90	8.392/113.2	6.342/90	320.1	4, 6	5
β -CaSi ₂ O ₅	CaSi ₂ O ₅	$P\bar{4}/ncc$	6.820/90	6.820/90	10.243/90	476.4	4	6
“Post-natrurite”	Ca ₃ O(SiO ₄) ₂	$P\bar{2}_1/n$	5.461/90	6.712/90	9.276/90	340.0	4	6
“Hydrous larrite”	Ca ₂ Si _{0.9} O _{3.6} (OH) _{0.4}							
SrSiO ₃ I (α)	SrSiO ₃	$C\bar{2}/c$	12.323/90	7.139/11.6	10.873/90	889.5	4	7, 8
SrSiO ₃ II (δ)	SrSiO ₃	$P\bar{1}$	6.874/85.0	6.894/110.6	9.717/104.0	418.3	4	7
SrSiO ₃ III (δ')	SrSiO ₃	$P\bar{2}_1/c$	7.452/90	6.066/117.1	13.479/90	537.1	4	7
SrSiO ₃ -3C	SrSiO ₃	$P\bar{m}\bar{3}m$	3.503/90	3.503/90	3.503/90	43.0	6	9
SrSiO ₃ -6H	SrSiO ₃	$P\bar{6}_3/mmc$	5.069/90	5.069/90	12.418/120	276.3	6	10
—	SrSi ₂ O ₅	$Cmca$	5.239/90	9.280/90	13.441/90	653.5	4, 6	11
BaSiO ₃ -6H	BaSiO ₃	$C\bar{2}/c$	5.113/90	5.113/90	12.387/120	280.4	6	12
BaSiO ₃ -9R	BaSiO ₃	$P\bar{1}$	5.300/90	5.300/90	19.235/120	468.0	6	12
—	BaSi ₄ O ₉	$P\bar{6}_3/mmc$	6.495/90	6.495/90	9.347/120	341.5	4, 6	13
—	BaSi ₄ O ₉	$P\bar{3}$	11.247/90	11.247/90	4.485/120	491.3	4, 6	14
Donwilhelmsite	CaAl ₄ Si ₂ O ₁₁	Ca aluminosilicates and related phases						
Zagamite	CaAl ₂ Si _{3.5} O ₁₁	$P\bar{6}_3/mmc$	5.42/90	5.42/90	12.70/120	323.0	6	15
—	CaAl ₂ Si ₄ O ₂₇	$P\bar{6}_3/mmc$	5.403/90	5.403/90	12.77/120	322.9	4, 6	16
“CaAl _{0.5} Si _{0.5} O _{2.75} ”	CaAl ₂ Si ₂ O ₁₁	$P\bar{3}$	7.223/90	7.223/90	8.614/120	389.2	4, 6	17
“CaAl _{0.4} Si _{0.6} O _{2.8} ”	Ca ₄ Al ₂ Si ₂ O ₁₁	$C\bar{2}/c$	9.137/90	5.224/110.0	17.512/90	823.2	4	18
“CaFe _{0.4} Si _{0.6} O _{2.8} ”	Ca ₅ Al ₂ Si ₃ O ₁₄	$C\bar{2}/c$	9.036/90	5.188/98.0	21.629/90	1004.1	4, 6	18
	Ca ₅ Fe ₂ Si ₃ O ₁₄	$C\bar{2}/c$	9.273/90	5.273/97.9	21.936/90	1062.3	4, 6	19

References: (1) Nestola et al., 2018; (2) Milian et al., 2021; (3) Liu, 1978a; (4) Kudo, Kanazaki, 1998; (5) Angel, 1997; (6) Németh et al., 2017; (7) Machida et al., 1982a; (8) Marsh, Herbst, 1983; (9) Xiao et al., 2013; (10) Yusa et al., 2005; (11) Koitani et al., 2007; (12) Yusa et al., 2007; (13) Finger et al., 1995; (14) Hazen et al., 1999; (15) Fritz et al., 2020; (16) Ma et al., 2019b; (17) Grey et al., 2000; (18) Kanzaki et al., 2017; (19) Kanzaki, 2020.

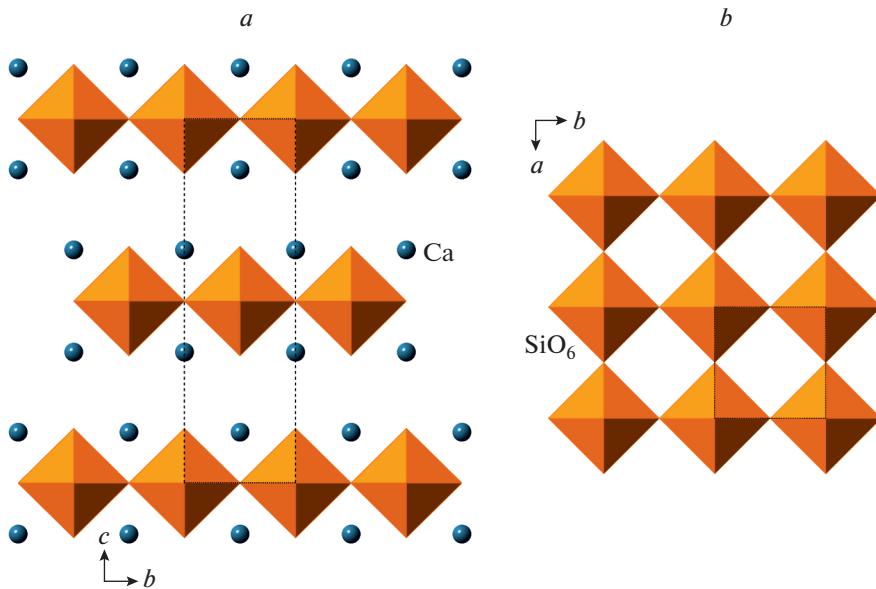


Fig. 33. The crystal structure of Ca_2SiO_4 projected along the a axis (a) and projection of the layer of corner-sharing SiO_6 octahedra (b).

Рис. 33. Кристаллическая структура Ca_2SiO_4 в проекции вдоль оси a (a) и проекция слоя вершинно-связанных октаэдров SiO_6 (b).

tetragonal pyramid (Fig. 34c, d), which was at the time the first example of five-coordinated silicon in a crystalline state (Angel et al., 1996). Under increasing pressure, $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ transforms into $\beta\text{-CaSi}_2\text{O}_5$, which corresponds to the transformation of SiO_5 pyramid into SiO_6 octahedron and the formation of the structure with higher symmetry and lower complexity. It is worthy to note that $\beta\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ had been found in nature in inclusions in natural diamonds (Joswig et al., 1999; Brenker et al., 2005) and therefore may potentially be established as a separate mineral species. Arlt et al. (1998) reported the synthesis and crystal structure of MnSi_2O_5 , which is isotypic to $\beta\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ and belongs to the titanite structure type.

The high-pressure $\text{Ca}_3\text{SiO}_5 = \text{Ca}_3\text{O}(\text{SiO}_4)$ phase (“post-hartrurrite”) was reported by Németh et al. (2017) as a phase isotypic to Sr_3SiO_5 . In contrast to rhombohedral hartrurite, post-hartrurrite has a tetragonal symmetry and belongs to the antiperovskite-type family of structures (Krivovichev, 2008). It is based upon perovskite-type framework consisting of corner-sharing OCa_6 octahedra (Fig. 35). Along with post-hartrurrite, Németh et al. (2017) also described the formation and structure of “hydrous larnite” that has a threefold superstructure compared to the ambient-pressure anhydrous larnite.

The Sr–Si–O system is of interest because of its similarity with the Ca–Si–O system. The high-pressure polymorphism of SrSiO_3 was investigated by Machida et al. (1982a, b). Under compression, the ambient-pressure $\alpha\text{-SrSiO}_3$ transforms into $\delta\text{-SrSiO}_3$ and then to $\delta'\text{-SrSiO}_3$ (all structures contain $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ three-membered tetrahedral rings). The $\alpha \rightarrow \delta \rightarrow \delta'$ sequence of phases corresponds to the increasing total structural complexity, $93.207 \rightarrow 117.207 \rightarrow 132.877$ bit/cell, though the information per atom changes irregularly, $3.107 \rightarrow 3.907 \rightarrow 3.322$ bit/atom. The existence of perovskite-related SrSiO_3 phases with octahedral coordi-

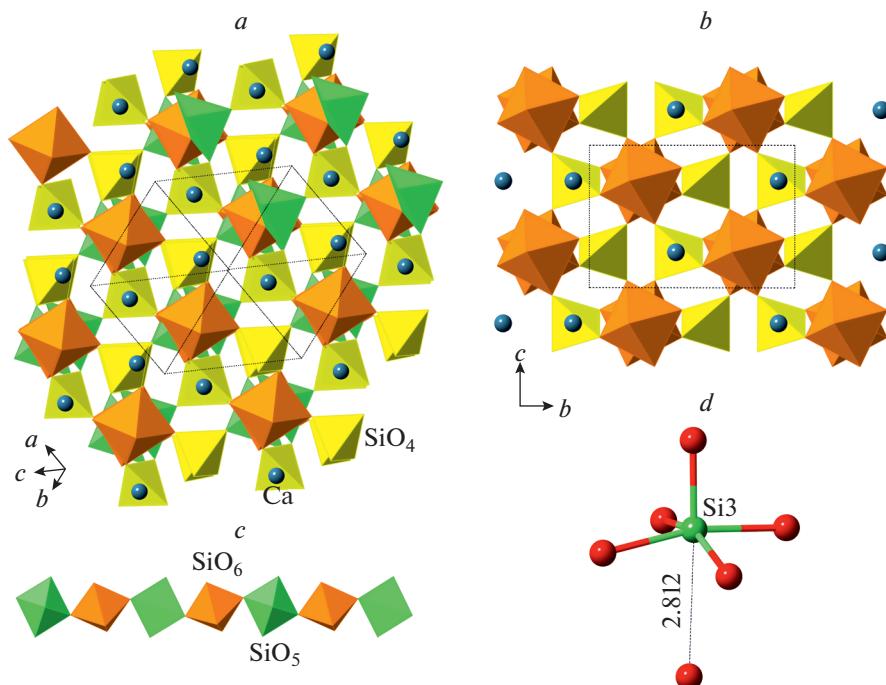


Fig. 34. The crystal structures of α - (a) and β - (b) polymorphs of CaSi_2O_5 , the chain of SiO_6 octahedra and SiO_5 square pyramids in $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (c) and coordination of $\text{Si}3$ site in $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (d) as having additional O atom at the $\text{Si}-\text{O}$ distance of 2.812 \AA .

Рис. 34. Кристаллические структуры α - (а) и β - (б) полиморфов CaSi_2O_5 , цепочка из октаэдров SiO_6 и тетрагональных пирамид SiO_5 в структуре $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (с) и координация позиции $\text{Si}3$ в $\alpha\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ (д), имеющая дополнительный атом О на расстоянии $\text{Si}-\text{O} = 2.812 \text{ \AA}$.

nation of Si was discovered by Yusa et al. (2005) and Xiao et al. (2013), who reported the occurrence of hexagonal (6H) and cubic (3C) SrSi_2O_5 perovskites, respectively. The crystal structure of the cubic phase has the highest possible symmetry $Pm\bar{3}m$, whereas the crystal structure of the hexagonal phase was not reported in details.

The crystal structure of SrSi_2O_5 (Kojitani et al., 2005) differs from those observed for the CaSi_2O_5 polymorphs (see above). It consists of $[\text{VI}\text{SiO}(\text{IV}\text{SiO}_4)]$ sheets based upon chains of corner-sharing SiO_6 octahedra running parallel to the *a* axis and interlinked via SiO_4 tetrahedra (Fig. 36). Alternatively, the crystal structure may be described as a 6-layer ABACBC closest packing of Sr and O atoms with Si atoms distributed equally between octahedral and tetrahedral interstices. The octahedral-tetrahedral layers and the layers of close-packed Sr and O atoms are parallel to (001).

The HP polymorphism of BaSi_2O_5 was studied by Yusa et al. (2007), who reported the crystal structures of two perovskite polytypes, 6H and 9R, both of which contain units of face-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 37). The only other HP silicate structures with such a remarkable feature are coesite-IV and -V (see above). As in the coesite polymorphs, the linkage of two octahedra by sharing a common face results in the significant distortion of octahedral geometry. In BaSi_2O_5 -9R, there are triples of face-sharing octahedra, whereas BaSi_2O_5 -6H features di-

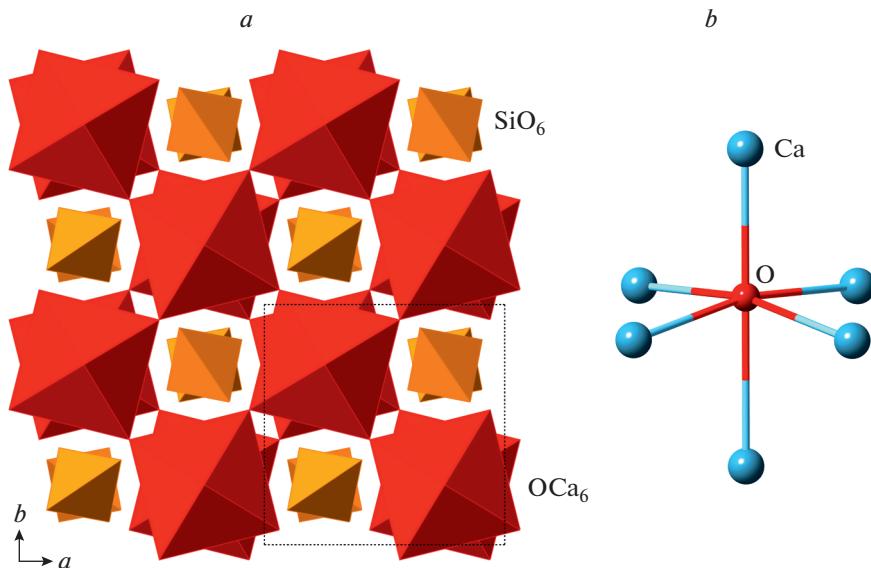


Fig. 35. The crystal structure of “post-hatrurite”, Ca_3SiO_5 (a), consisting of an antiperovskite framework formed by corner-sharing OCa_6 octahedra (b) with SiO_4 tetrahedra in interstices.

Рис. 35. Кристаллическая структура “постхатрурита” Ca_3SiO_5 (а), содержащая антипировский каркас из оксоцентрированных октаэдров OCa_6 (б) с полостями, занятыми тетраэдрами SiO_4 .

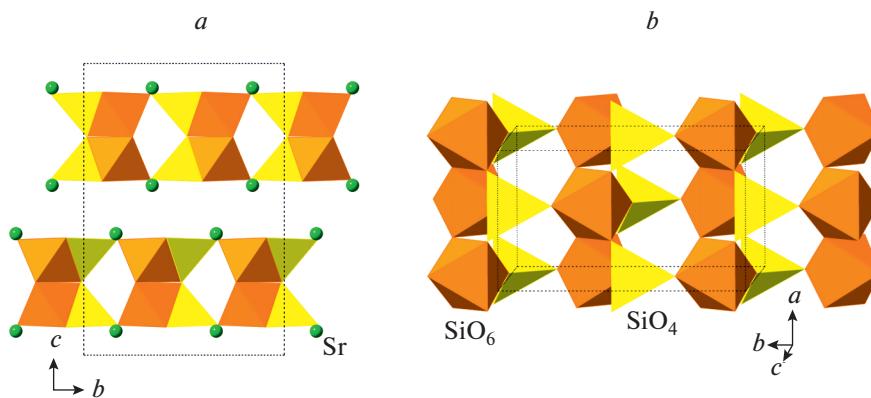


Fig. 36. The crystal structure of SrSi_2O_5 projected along the a axis (a) and projection of the heteropolyhedral silicate layer (b).

Рис. 36. Кристаллическая структура SrSi_2O_5 в проекции вдоль оси a (а) и проекция гетерополиэдрического силикатного слоя (б).

mers of face-sharing octahedra (Fig. 37b, d). In both HP BaSiO_3 polymorphs, Ba and O atoms form close packing with layers parallel to (001). The stacking sequences are ABACBC and ABABCBCAC for the 6H and 9R polytypes, respectively.

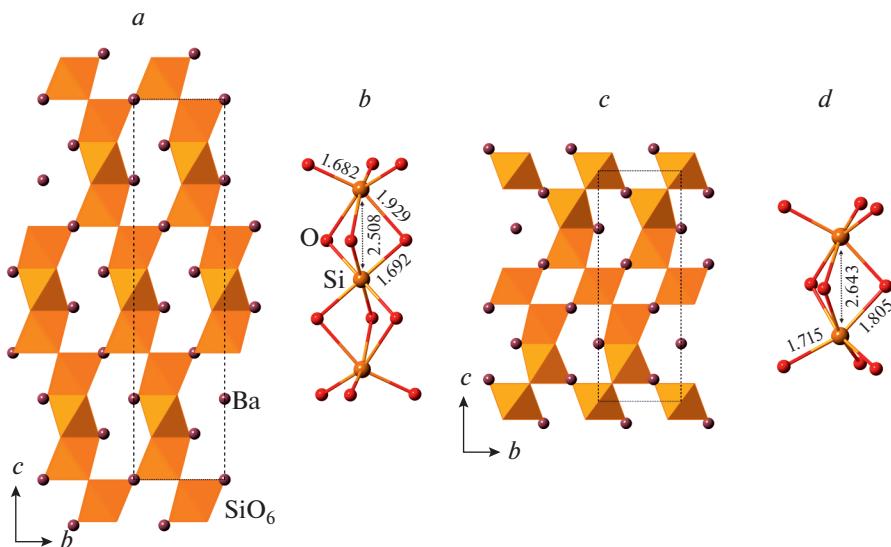


Fig. 37. The crystal structures of $\text{BaSiO}_3\text{-9R}$ (*a*) and $\text{BaSiO}_3\text{-6H}$ (*c*) and configurations of trimers (*b*) and dimers (*d*) of face-sharing SiO_6 octahedra in 9R- and 6H-polymorphs, respectively.

Рис. 37. Кристаллические структуры $\text{BaSiO}_3\text{-9R}$ (*a*) и $\text{BaSiO}_3\text{-6H}$ (*c*) и конфигурации тримеров (*b*) и димеров (*d*) из связанных общими гранями октаэдров SiO_6 в 9R- и 6H-полиморфах, соответственно.

There are two polymorphs of BaSi_4O_9 based upon octahedral-tetrahedral silicate frameworks of the same topology. The hexagonal polymorph crystallizes in the $P\bar{6}c2$ space group and belongs to the benitoite structure type (Finger et al., 1995) (Fig. 38*a*). In contrast, the trigonal polymorph has the $P3$ space group and is isotypic to BaGe_4O_9 (Hazen et al., 1999) (Fig. 38*b*). Both crystal structures are based upon topologically identical heteropolyhedral frameworks consisting of SiO_6 octahedra interlinked by $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ triple tetrahedral rings. The frameworks have large channels occupied by Ba^{2+} cations. Despite the topological similarities, the $P3$ polymorph is 4.2% denser than the benitoite form, which indicates that the former corresponds to the higher pressure modification. The phase transition between the two forms had not been experimentally observed, but most probably is displacive in character. The structural complexity of the denser polymorph (3.921 bit/atom and 164.664 bit/cell) is higher than that for the benitoite form (2.020 bit/atom and 56.567 bit/cell), which is in agreement with similar observations for displacive phase transitions.

The HP Ca aluminosilicates attracted attention due to the discovery of the $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ phase (CAS) during the experiments on the densification of terrigenous and pelagic sediments in the mantle transition zone (Irfune et al., 1994). This phase was later found as inclusions in shocked basaltic Martian meteorites (shergottites: Beck et al., 2004; El Goresy et al., 2013; Tomioka, Miyahara, 2017) and lunar meteorites and was recently established as a separate mineral species, donwilhelmsite (Fritz et al., 2020). The phase forms a solid solution with its Na analogue, $\text{NaAl}_3\text{Si}_2\text{O}_{11}$ (NAS) (Akaogi et al., 2010; Zhou, Irfune, 2020). The crystal structure of synthetic CAS was investigated using different diffraction and spectroscopic techniques (Gautron et al., 1999; Grey et al., 1999; Ono et al., 2005; Xue et al., 2009). It is based upon close packing of Ca and O atoms that follow the hexagonal ABABAB = $[\text{AB}]^3$ sequence (six layers per unit cell), but with different occupancies of the close-packed layers by Ca, which

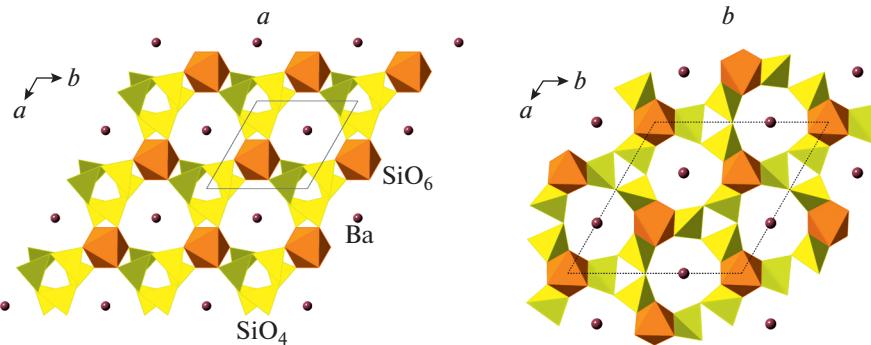


Fig. 38. The crystal structures of the hexagonal (*a*) and trigonal (*b*) polymorphs of BaSi_4O_9 , both based upon 3D framework of SiO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra.

Рис. 38. Кристаллическая структура гексагонального (*a*) и тригонального (*b*) полиморфов BaSi_4O_9 , содержащих трехмерные каркасы из октаэдров SiO_6 и тетраэдров SiO_4 .

generates a threefold superstructure along the *c* axis. The structure can also be described as consisting of two types of layers, \mathbf{L}_1 and \mathbf{L}_2 (Fig. 39*a*). The \mathbf{L}_1 layer is a dioctahedral layer formed by edge-sharing SiO_6 octahedra (Fig. 39*b*), whereas the \mathbf{L}_2 layer (Fig. 39*c*) is formed by dimers of face-sharing AlO_6 octahedra (Fig. 39*d*) and dimers of face-sharing AlO_4 tetrahedra (Fig. 39*e*). The face-sharing octahedra are fully occupied and strongly distorted due to the $\text{Al}^{3+}\cdots\text{Al}^{3+}$ repulsion, whereas the face-sharing AlO_4 tetrahedra are half-occupied only, due to the extremely short ${}^{\text{IV}}\text{Al}\cdots{}^{\text{IV}}\text{Al}$ distance. Zagamiite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{11}$, is the Si-rich analogue of donwilhelmsite discovered by Ma and Tschauner (2017) and briefly described by Ma et al. (2019b) in basaltic shergottites Zagami and NWA856, where the mineral formed as a result of a shock metamorphism. Donwilhemsite and zagamiite crystallize in the same structure type and differ in the occupancies of the cation sites only.

Whereas both donwilhelmsite and zagamiite contain partially or mixed occupied sites, it seems that all other known quaternary phases in the Ca–Al–Si–O system are fully ordered. The crystal structure of the high-pressure compound $\text{CaAl}_1\text{Si}_4\text{O}_{27}$ was determined by Grey et al. (2000) and was described as consisting of a dense framework formed by AlO_6 and SiO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra (Fig. 40*a*). It can be considered as formed by layers of two types, \mathbf{L}_1 and \mathbf{L}_2 . The \mathbf{L}_1 layer (Fig. 40*c*) is formed by two identical \mathbf{L}'_1 sublayers shown in Fig. 40*b*. The latter are built from SiO_6 octahedra sharing edges with trimers of edge-sharing AlO_6 octahedra. The \mathbf{L}_2 layer contains Lindquist-type $[\text{Al}_6\text{O}_{19}]$ hexamers interlinked by SiO_4 tetrahedra by sharing common corners.

Two other structurally characterized Ca-Al-Si-O phases belong to the group of defect perovskite structures and have been prepared during the investigation of incorporation of Al into CaSiO_3 perovskite. Fitz Gerald and Ringwood (1991), following early observations of Liu (1978b), reported the formation of the $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ phase with rhombohedral symmetry and fivefold perovskite superstructure, but structure details have never been reported in full (see also: Kojitani et al., 2009). The system was further investigated by Bläß et al. (2004, 2007), who discovered the $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (= $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$) and $\text{CaAl}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ (= $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$) phases, along with the Fe analogue of the latter. The crystal-structure solution for these phases was done by Kanzaki et al. (2017) and Kanzaki (2020). Both structures (Fig. 41) can be viewed as belonging to the same polysomatic series and consist of perovskite slabs of corner-sharing

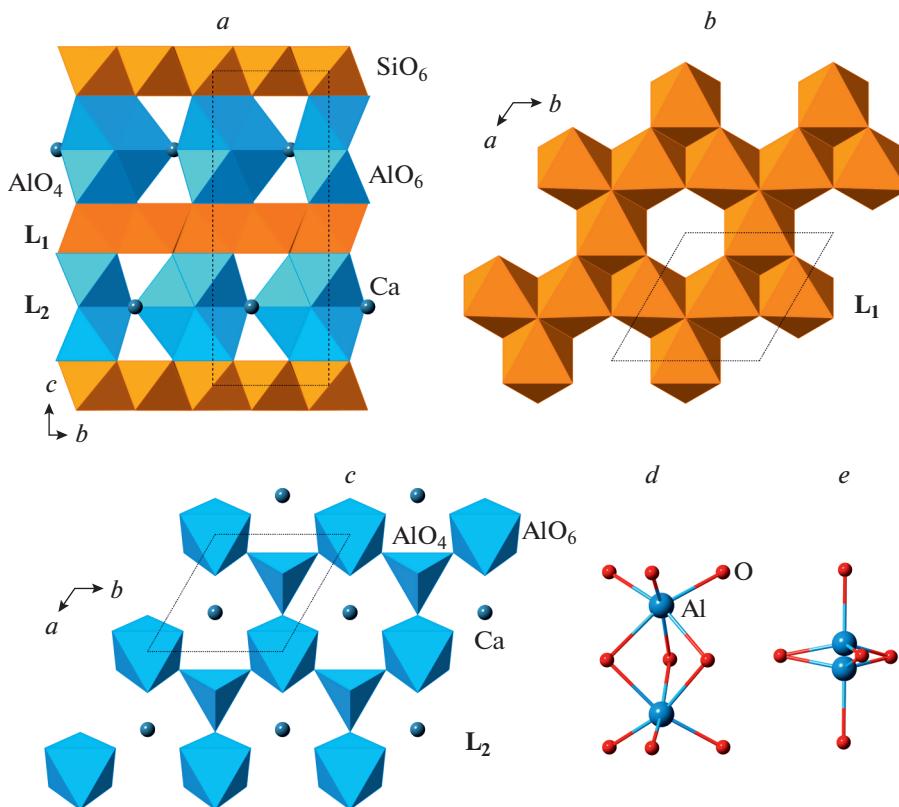


Fig. 39. The crystal structure of donwilhelmsite projected along the *a* axis (*a*) and the projections of the *L*₁ (*b*) and *L*₂ (*c*) layers along [001]. The *L*₂ layer is based upon corner-sharing dimers of fully occupied *AlO*₆ octahedra (*d*) and dimers of face-sharing half-occupied *AlO*₄ tetrahedra (*e*).

Рис. 39. Кристаллическая структура донвильхемита в проекции вдоль оси *a* (*a*) и проекции составляющих ее слоев *L*₁ (*b*) и *L*₂ (*c*) вдоль направления [001]. Слой *L*₂ образован вершинным объединением димеров из гранно-связанных полностью заселенных октаэдров *AlO*₆ (*d*) и димеров из гранно-связанных полузаселенных тетраэдров *AlO*₄ (*e*).

octahedra incrusted on both sides by *SiO*₄ tetrahedra. In $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ (= $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$), the octahedra are occupied by Al and slabs are two octahedra thick, whereas, in $\text{CaAl}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ (= $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$), the slabs are three octahedra thick and contain both *AlO*₆ and *SiO*₆ octahedra. Thus, the crystal-chemical formulae of the first and the second compounds should be written as $\text{Ca}_4[\text{VIAl}_2\text{O}_3(\text{IVSiO}_4)_2]$ and $\text{Ca}_5[\text{VIAl}_2\text{VI}\text{SiO}_6(\text{IVSiO}_4)_2]$, respectively. Considering the polysomatic series consisting of perovskite slabs, one may notice that merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$, can be counted as the first phase in the family containing octahedral slabs one octahedron thick (Moore, Araki, 1972; Kim et al., 2017; Dewangan et al., 2019). Moore and Araki (1972) described the crystal structure of merwinite as distorted close packing formed by Ca and O atoms. However, the arrangement is quite far from being close-packed, despite the fact that it contains some closely packed layers. Moriyama et al. (1992) noted that merwinite is stable at least up to 16 GPa and 2300 K, whereas Zedgenizov et al. (2014) reported on the occurrence of merwinite in diamond inclusions along with breyite and olivine.

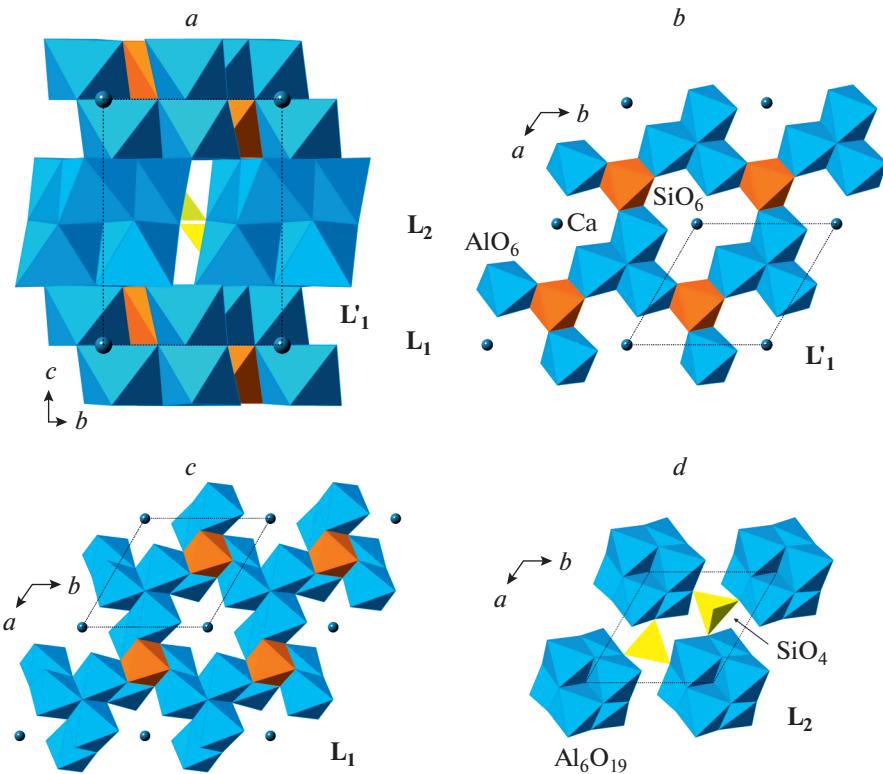


Fig. 40. The crystal structure of $CaAl_{12}Si_4O_{27}$ projected along the a axis (*a*) and the projections of the L_1' sublayer (*b*), and L_1 (*c*) and L_2 (*d*) layers along [001].

Рис. 40. Кристаллическая структура $CaAl_{12}Si_4O_{27}$ в проекции вдоль оси a (*a*) и проекции субслоя L_1' (*b*) и слоев L_1 (*c*) и L_2 (*d*) вдоль [001].

Tissintite, $(Ca,Na,\square)AlSi_2O_6$, is a Ca,Na aluminosilicate found in shock melt pockets in the Martian meteorite Tissint (Ma et al., 2015; Rucks et al., 2018) and found later in shock-lithified lunar regolith (Zhang et al., 2021). It has a high-pressure $C2/c$ clinopyroxene crystal structure with Si in tetrahedral coordination.

11. ALKALI METAL HP SILICATES AND ALUMINOSILICATES

Alkali metal high-pressure silicates and aluminosilicates have already been mentioned in this review (e.g., HP feldspar polymorphs and phase X). Herein we provide an overview on Na and K HP silicates with Si in octahedral coordination.

The alkali metal HP silicates with octahedral-tetrahedral structures (i.e. those based upon units of linked SiO_6 octahedra and Si_2O_7 groups) have been reviewed by Finger and Hazen (2000). Surprisingly enough, not much new information on these phases appeared in the literature over the past 20 years. The crystallographic data and relevant references are provided in Table 12.

The crystal structure of $Na_2^{VI}Si^{IV}Si_2O_7$ is based upon 3D framework formed by corner linkage of SiO_6 octahedra and Si_2O_7 groups (Fig. 42a). Krivovichev (2005) noticed that the

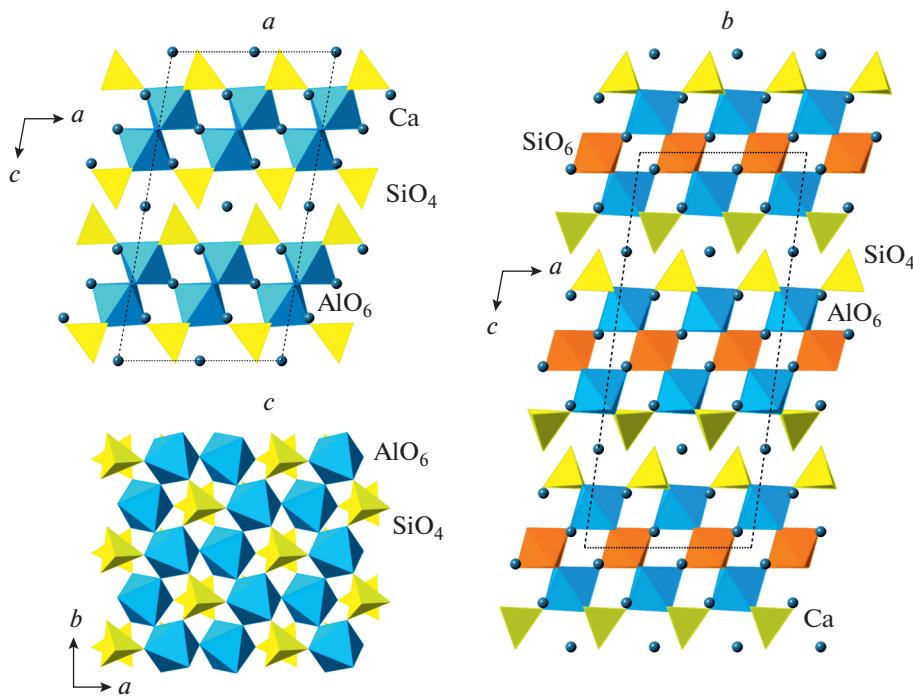


Fig. 41. Ca–Al–Si defect perovskites: the crystal structures of $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($= \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$) (a) and $\text{CaAl}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ ($= \text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$) (b) projected along their b axes.

Рис. 41. Ca–Al–Si дефектные перовскиты: кристаллические структуры $\text{CaAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ($= \text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{11}$) (a) и $\text{CaAl}_{0.4}\text{Si}_{0.6}\text{O}_{2.8}$ ($= \text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{14}$) (b) в проекциях вдоль осей b .

structure topology of this compound corresponds to the **fsh** keldyshite-parakeldyshite type, which is also typical for khibinskite and several synthetic materials (see: Kabanova et al., 2020, and references therein). The crystal structure of $\text{Na}_8^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ belongs to the lovozerite structure type and is the simplest archetype in the family of lovozerite-like structures (Pekov et al., 2009; Krivovichev, 2015). It represents a framework of six-membered silicate rings with a chair conformation linked via SiO_6 octahedra (Fig. 42b). The crystal structure of $\text{Na}_6^{\text{VI}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{Si}_9\text{O}_{27}$ has no natural or synthetic analogues and consists of nine-membered tetrahedral silicate rings arranged within the (010) plane and interlinked by SiO_6 octahedra into a 3D framework (Fig. 43). The crystal structure of $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{Si}_5\text{O}_{14}$ belongs to the $\text{Ca}_3(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_3\text{O}_{14}$ structure type (Belokoneva et al., 1980). Among minerals, this structure type is possessed by dugganite, $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Te}^{6+}\text{As}_2\text{O}_{14}$ (Lam et al., 1998), and its phosphate analogue kuksite, $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Te}^{6+}\text{P}_2\text{O}_{14}$ (Mills et al., 2010). The crystal structure (Fig. 44a, b) is based upon the $[\text{Si}_5\text{O}_{14}]$ layers of corner-sharing SiO_4 tetrahedra consisting of the nine-membered $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ rings similar to those observed in $\text{Na}_6^{\text{VI}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{Si}_9\text{O}_{27}$ (Fig. 44c, d). In dugganite and kuksite, the layers are built up by condensation of ZnO_4 and TO_4 ($\text{T} = \text{P}, \text{As}$) tetrahedra. The crystal structure of $\text{K}_2^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_9$ (Fig. 45) is of the wadeite, $\text{K}_2^{\text{VI}}\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Si}_3\text{O}_9$, structure type (Krivovichev, 2005) and contains three-membered silicate tetrahedral rings interlinked by SiO_6 tetrahedra (Fig. 45). The wadeite framework topology is different from those of benitoite and trigonal $\text{BaGe}(\text{Ge}_3\text{O}_9)$ that had

Table 12. Crystallographic data for high-pressure alkali metal silicates and aluminosilicates

Таблица 12. Кристаллографические данные для высокобарических силикатов и алюмосиликатов щелочных металлов

Chemical formula	Structure topology	SG	$a \text{ [\AA}/\alpha [^\circ]$	$b \text{ [\AA}/\beta [^\circ]$	$c \text{ [\AA}/\gamma [^\circ]$	$V, \text{ \AA}^3$	CN(Si)	Reference
$\text{Na}_2^{\text{VI}}\text{Si}(\text{IV}\text{Si}_2\text{O}_7)$	Keldyshite	$C2/c$	8.922/90	4.849/102.6	11.567/90	488.3	4, 6	1
$\text{Na}_8^{\text{VI}}\text{Si}(\text{IV}\text{Si}_6\text{O}_{18})$	Lovozerite	$R\bar{3}$	7.180/87.3	$= a/\alpha$	$= a/\alpha$	368.9	4, 6	2
$\text{Na}_6^{\text{VI}}\text{Si}_3(\text{IV}\text{Si}_9\text{O}_{27})$	—	$P2_1/n$	10.875/90	9.326/90.2	19.224/90	1949.7	4, 6	3
$\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}^{\text{VI}}\text{Si}(\text{IV}\text{Si}_5\text{O}_{14})$	$\text{Ca}_3(\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_3\text{O}_{14}$	$P321$	7.889/90	$= a/\alpha$	4.595/120	248.3	4, 6	4
$\text{K}_2^{\text{VI}}\text{Si}(\text{IV}\text{Si}_3\text{O}_9)$	Wadeite	$P6_3/m$	6.612/90	$= a/\alpha$	9.510/120	360.1	4, 6	5
NaAlSiO_4	CaFe_2O_4	$Pbnm$	10.155/90	8.664/90	2.739/90	240.9	6	6
$(\text{K},\text{Na})_{0.9}(\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Si})_6\text{O}_{12}$	$\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	$P6_3/m$	8.830/90	$= a/\alpha$	2.779/120	187.7	6	7
$\text{KMg}_2\text{Al}_{4.80}\text{Si}_{11.15}\text{O}_{12}$	$\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	$P6_3/m$	8.817/90	$= a/\alpha$	2.768/120	186.4	6	8
$\text{Na}_{1.04}\text{Mg}_{1.88}\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.32}\text{O}_{12}$	$\text{BaCa}_2\text{In}_6\text{O}_{12}$	$P6_3/m$	8.727/90	$= a/\alpha$	2.766/120	182.5	6	8

References: (1) Fleet, Hedrson, 1995; (2) Fleet, 1996; (3) Fleet, 1998; (4) Gasparik et al., 1995; (5) Swanson, Prewitt, 1983; (6) Yamada et al., 1983; (7) Gasparik et al., 2000; (8) Kojitani et al., 2011.

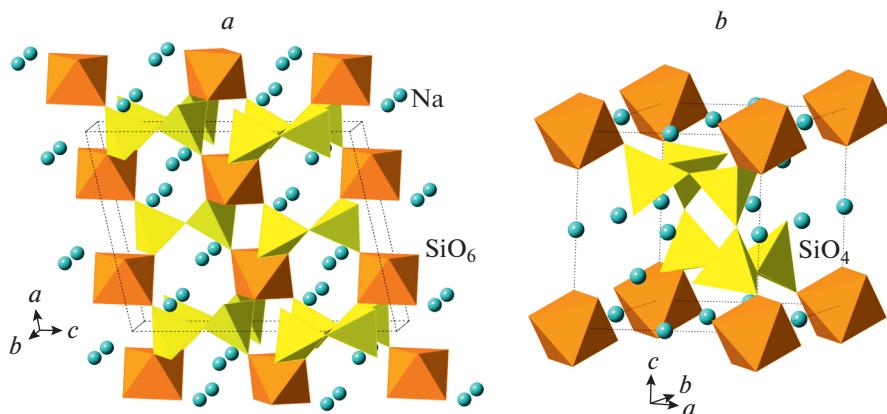


Fig. 42. The crystal structures of $\text{Na}_2^{\text{VI}}\text{Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_2\text{O}_7$ (a) and $\text{Na}_8^{\text{VI}}\text{Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (b).

Рис. 42. Кристаллические структуры $\text{Na}_2^{\text{VI}}\text{Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_2\text{O}_7$ (а) и $\text{Na}_8^{\text{VI}}\text{Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (б).

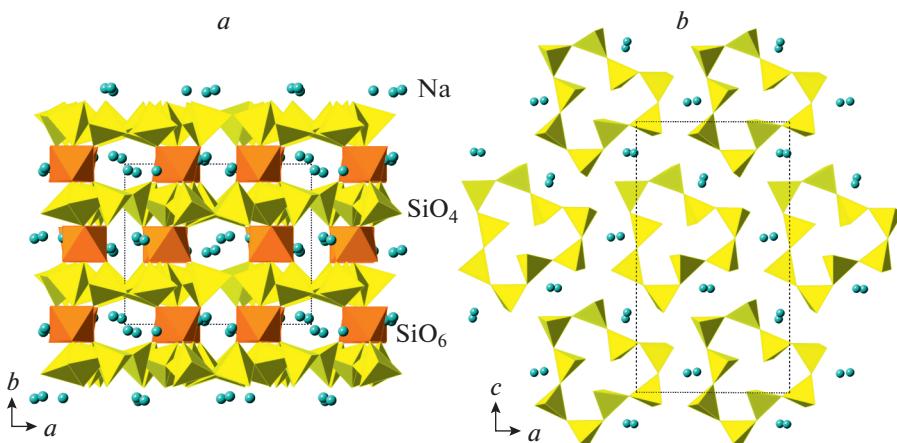


Fig. 43. The crystal structure of $\text{Na}_6^{\text{VI}}\text{Si}_3^{(\text{IV})}\text{Si}_9\text{O}_{27}$ (a) and the projection of the layer of nine-membered silicate rings parallel to (010) (b).

Рис. 43. Кристаллическая структура $\text{Na}_6^{\text{VI}}\text{Si}_3^{(\text{IV})}\text{Si}_9\text{O}_{27}$ (а) и проекция слоя из девятичленных колец, параллельного плоскости (010) (б).

been observed for isochemical $[\text{VI}^{\text{VI}}\text{Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_3\text{O}_9]$ frameworks in the BaSi_4O_9 polymorphs (see above). No crystal-structure information exists for the HP phases with sixfold coordination of Si in Rb- and Cs-bearing silicate systems, which represents an interesting avenue for the chemical explorative studies.

Except for the HP polymorphs of albite and microcline (Pakhomova et al., 2020; Krivovichev, 2020), the alkali metal HP aluminosilicates are remarkable in the fact that they possess exclusively octahedral coordination. In addition to the hollandite-type lingunite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, and

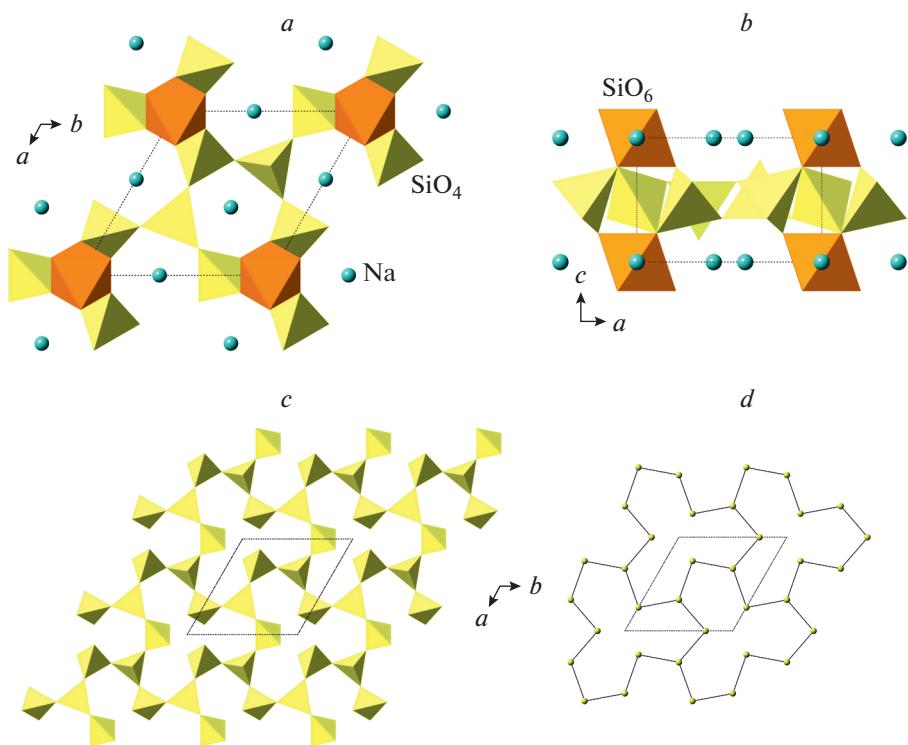


Fig. 44. The crystal structure of $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{VI Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_5\text{O}_{14}$ in projections along the c (a) and b (b) axes, the silicate layer (c) and its graph (d).

Рис. 44. Кристаллическая структура $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{VI Si}^{(\text{IV})}\text{Si}_5\text{O}_{14}$ в проекциях вдоль осей c (а) и b (б), силикатный слой (с) и его граф (д).

liebermannite, KAlSi_3O_8 (see: Krivovichev, 2020), there are two structure types consisting of frameworks with tunnels outlined by double chains of edge-sharing MO_6 octahedra ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$). The chemical analogue of trinepheline, NaAlSiO_4 , with the CaFe_2O_4 (CF) structure type, was first reported by Liu (1977) and structurally characterized by Yamada et al. (1980). Its structure is based upon a 3D framework formed by lateral condensation of double octahedral chains that creates tunnels occupied by Na^+ cations (Fig. 46a). The NAL phase (new Al-rich phase) first prepared by Irifune and Ringwood (1993) has a complex crystal chemistry and is based upon a 3D framework also formed by double octahedral chains. However, the framework topology is different from that adopted by CF- NaAlSiO_4 and contains channels of two types (Fig. 46b). The channels with trigonal cross-section accommodate smaller cations (such as Mg^{2+}), whereas channels with hexagonal cross-section are large enough to host large cations such as K^+ . In all known chemical variations of the NAL phase (Table 12), Al is the dominant octahedral cation, whereas Si is a subordinate component. Neither CF- nor NAL-type phases are known in nature, though their existence in inclusions in diamonds was suggested on the basis of the chemical studies (Walter et al., 2011; Kaminsky, 2017).

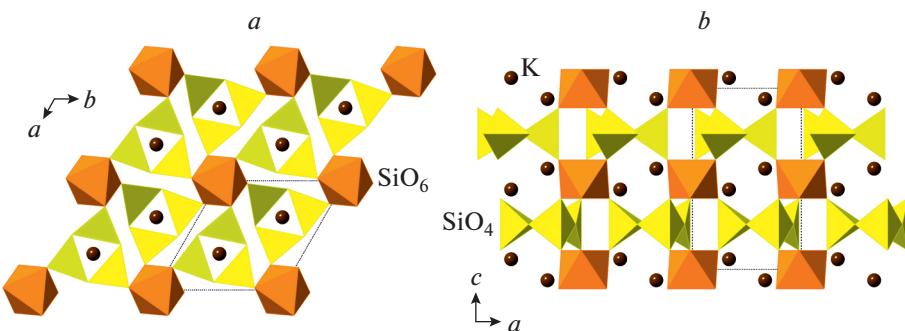


Fig. 45. The crystal structure of $\text{K}_2[\text{VI}]\text{Si}([\text{IV}]\text{Si}_3\text{O}_9)$ projected along the a (a) and b (b) axes.

Рис. 45. Кристаллическая структура $\text{K}_2[\text{VI}]\text{Si}([\text{IV}]\text{Si}_3\text{O}_9)$ в проекциях вдоль осей a (a) и b (b).

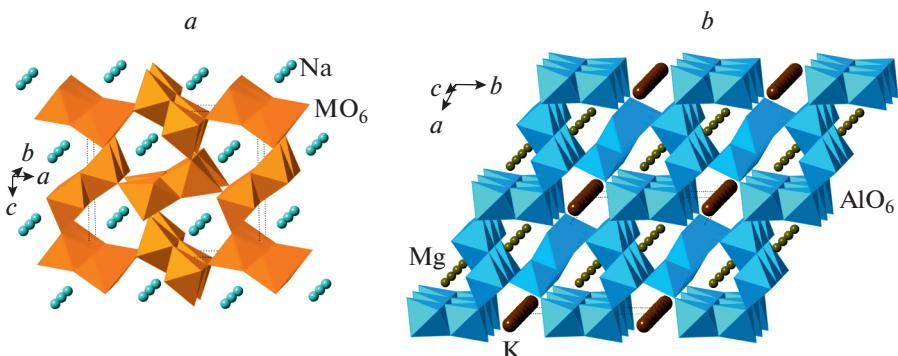


Fig. 46. The crystal structures of CF-NaAlSiO₄ (a) and the NAL phase (b).

Рис. 46. Кристаллическая структура CF-NaAlSiO₄ (a) и фазы NAL (b).

12. MISCELLANEOUS

12.1. Silicate pyrochlores and related structures

Silicate pyrochlores with Si in octahedral coordination have been first reported by Shannon and Sleight (1968). Reid et al. (1977) provided crystal-structure data for $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (Table 13), whereas Xu et al. (2011) and Zhai et al. (2013) investigated structure and properties of $\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$. All three mentioned compounds belong to the cubic pyrochlore structure type (Fig. 47) based upon three-dimensional framework consisting of corner-sharing SiO_6 octahedra. The framework has the $[\text{VI}]\text{SiO}_3]$ composition and the crystal-chemical formula of the compounds should be written as $\text{A}_2\text{O}[\text{VI}]\text{Si}_2\text{O}_6]$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Mg}, \text{Zr}$). Bindi et al. (2017a) described the high-pressure synthesis and crystal structure of $\text{MgTiSi}_2\text{O}_7$, which is remarkably different from that of $\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$ and belongs to the weberite structure type (Fig. 47b). The topological relations between the pyrochlore and weberite structure types is shown in Fig. 48 in terms of the nodal representation (Krivovichev, 2005). Both structures can be described as based upon kagomé-type layers of corner-sharing Si-centered octahedra with topology shown in Fig. 48a. However, the stacking sequence of the layers and their linkage is different (Figs. 48b–e).

Table 13. Crystallographic data for silicate pyrochlores and related phases**Таблица 13.** Кристаллографические данные для силикатных пирохлоров и родственных фаз

Chemical formula	SG	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	CN(Si)	Reference
$\text{In}_2\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	$Fd\bar{3}m$	9.413	$= a$	834.0	6	1
$\text{Sc}_2\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	$Fd\bar{3}m$	9.287	$= a$	801.0	6	1
$\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$	$Fd\bar{3}m$	9.288	$= a$	801.3	6	2
$\text{MgTiSi}_2\text{O}_7$	$P\bar{3}_121$	6.335	16.325	567.4	6	3

References: (1) Reid et al., 1977; (2) Xu et al., 2011; (3) Bindi et al., 2017a.

In both structures, the layers are linked by additional octahedra located in the interlayer space. In the pyrochlore structure type (Fig. 48f), the additional octahedron is six-connected and connects two triangular units from the adjacent layers, whereas, in the weberite structure type (Fig. 48g), the additional octahedron (centered by the Si1 site) is only four-connected, i.e. the Si_1O_6 octahedron has pending Si–O bonds to non-shared O atoms. As a consequence, the silicate framework no longer has the Si : O ratio of 1 : 3 as in pyrochlore, but 2 : 7, i.e. the framework has the composition $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Thus the $\text{Zr} \leftrightarrow \text{Ti}$ substitution has considerable influence upon the structural topology of the silicate octahedral framework.

12.2. HP behavior of the layered silicates of the gadolinite supergroup

The crystal structures of the gadolinite-supergroup minerals are based upon tetrahedral sheets of corner-sharing SiO_4 and TO_4 tetrahedra ($\text{T} = \text{B}, \text{Be}$) shown in Fig. 49a. The sheet is composed from four- and eight-membered tetrahedral rings. Gorelova et al. (2018) investigated the high-pressure behavior of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, and found out that, in between

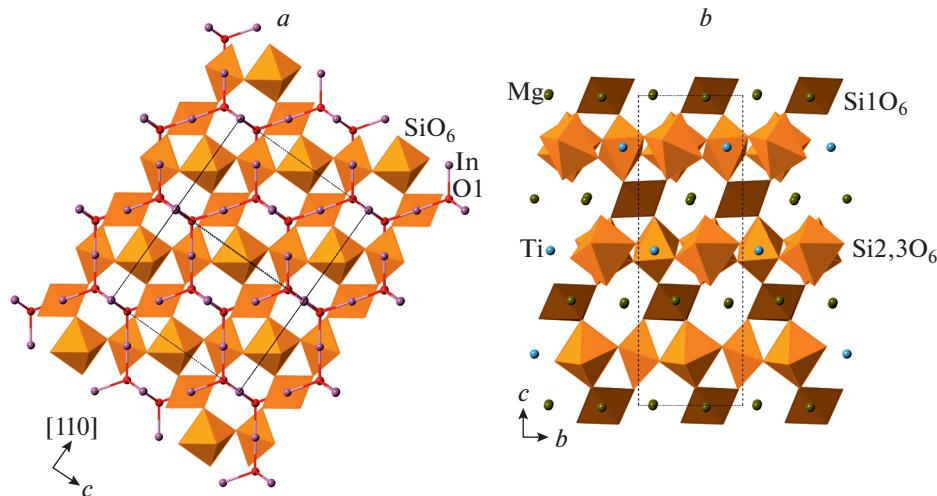
**Fig. 47.** The crystal structure of silicate pyrochlore $\text{In}_2\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ in projection along $[\bar{1}10]$ (a) and the crystal structure of the weberite-type $\text{MgTi}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ projected along the a axis (b).

Рис. 47. Кристаллическая структура силикатного пирохлора $\text{In}_2\text{O}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ в проекции вдоль направления $[\bar{1}10]$ (a) и кристаллическая структура соединения $\text{MgTi}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ со структурным типом веберита в проекции вдоль оси a (b).

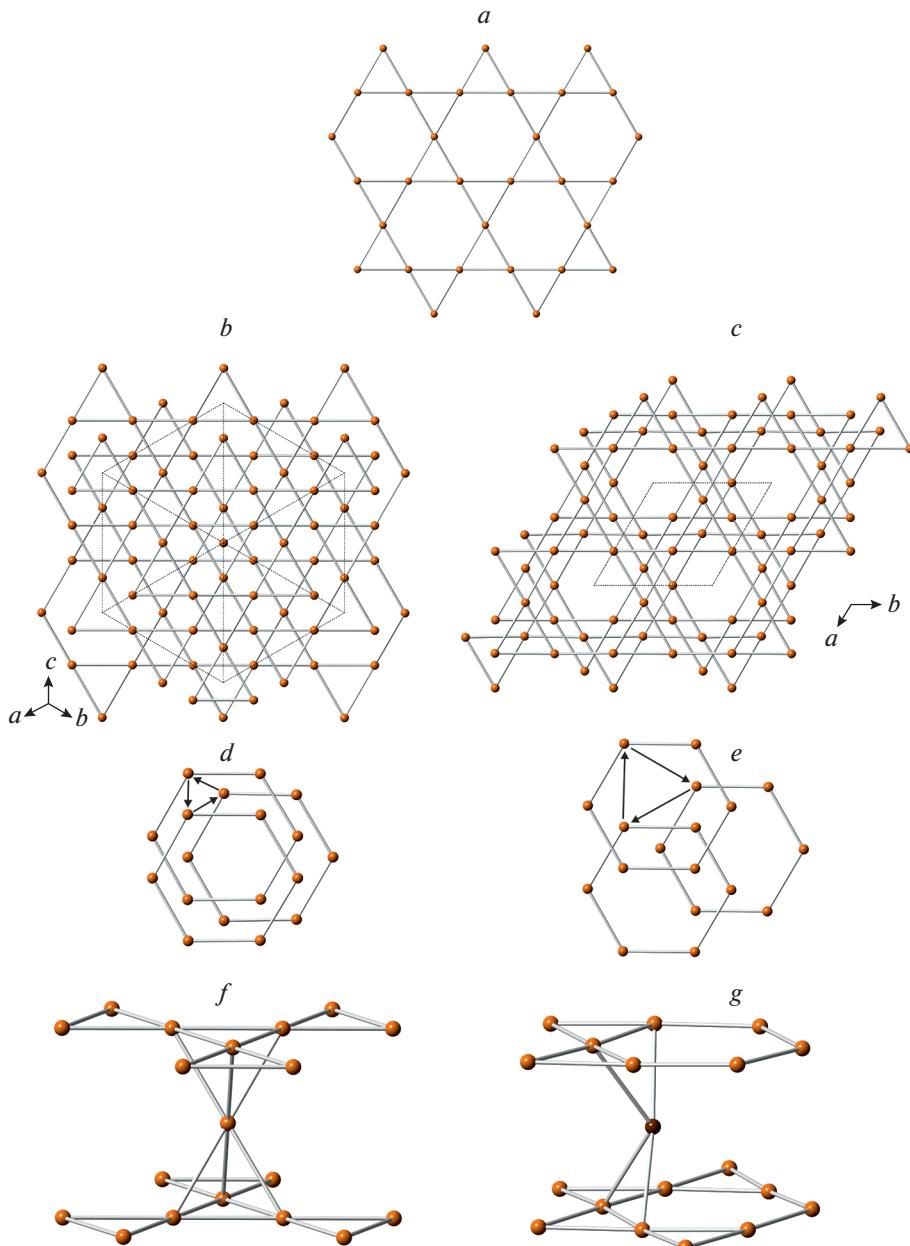


Fig. 48. Relations between topologies of octahedral frameworks in the pyrochlore and weberite structure types: both frameworks are based upon the same kagome-type layers (*a*), but with different stacking modes (*b*: pyrochlore; *c*: weberite) that can be described in terms of the arrangement of six-membered rings (*d*: pyrochlore; *e*: weberite; arrows indicate the stacking direction from bottom to top). The layers are linked by six-connected Si node in pyrochlore (*f*) and four-connected Si node in weberite (*g*).

Рис. 48. Сравнение топологии октаэдрических каркасов в структурных типах пирохлора и веберита: оба каркаса основаны на одинаковых сетках кагомэ (*a*) с различной укладкой (*b*: пирохлор; *c*: веберит), которая может быть описана в терминах укладки шестичленных колец (*d*: пирохлор; *e*: веберит; стрелки указывают направление укладки снизу вверх). Сетки кагомэ соединены шестивязными Si-узлами в пирохлоре (*f*) и четырехвязными Si-узлами в веберите (*g*).

Table 14. Crystallographic data for miscellaneous HP silicates
Таблица 14. Кристаллографические данные для разнообразных высокобарических силикатов

Mineral/phase name	Chemical formula	SG	a [Å]/ α [°]	b [Å]/ β [°]	c [Å]/ γ [°]	V , Å ³	CN(Si)	Reference
Datolite (0.0001 GPa)	CaBSiO ₄ (OH)	$P2_1/c$	4.835/90	7.608/90.2	9.629/90	354.2	4	1
Datolite II (37.6 GPa)	CaBSiO ₄ (OH)	$P2_1/c$	4.479/90	6.717/90.6	9.242/90	278.0	5	1
Jeffbenite	Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	$\bar{I}4d$	6.523/90	= a/α	18.176/90	773.4	4	2
Reidite	ZrSiO ₄	$I4_1/a$	4.738/90	= a/α	10.506/90	235.8	4	3
“Scheelite-USiO ₄ ”	USiO ₄	$I4_1/a$	4.768/90	= a/α	10.988/90	249.8	4	4
Cordierite (0.0001 GPa)	Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)(H ₂ O)	$Cc\bar{m}$	17.051/90	9.713/90	9.336/90	1546.1	4	5
Cordierite II (7.5 GPa)	Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)(H ₂ O)	$P\bar{1}$	15.567/90.0	9.624/86.3	9.066/91.0	1355.1	4, 5	5
Cordierite III (15.2 GPa)	Mg ₂ Al ₃ (AlSi ₅ O ₁₈)(H ₂ O)	$P\bar{1}$	8.519/85.7	8.245/86.0	9.163/70.8	605.5	4, 5, 6	5
“Beryl II”	Cs(Be ₂ Li)Al ₂ Si ₆ O ₁₈	$R\bar{3}c$	15.658/90	= a/α	27.166/120	5768.0	4	6
“Dravite II”	NaMg ₃ Al ₆ (Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH) ₄	$R\bar{3}$	15.449/90	= a/α	6.695/120	1383.8	4	7

References: (1) Gorelova et al., 2018; (2) Nestola et al., 2016; (3) Glass et al., 2002; (4) Bauer et al., 2014; (5) Finkelstein et al., 2015b; (6) Ende et al., 2021; (7) O'Bannon et al., 2018.

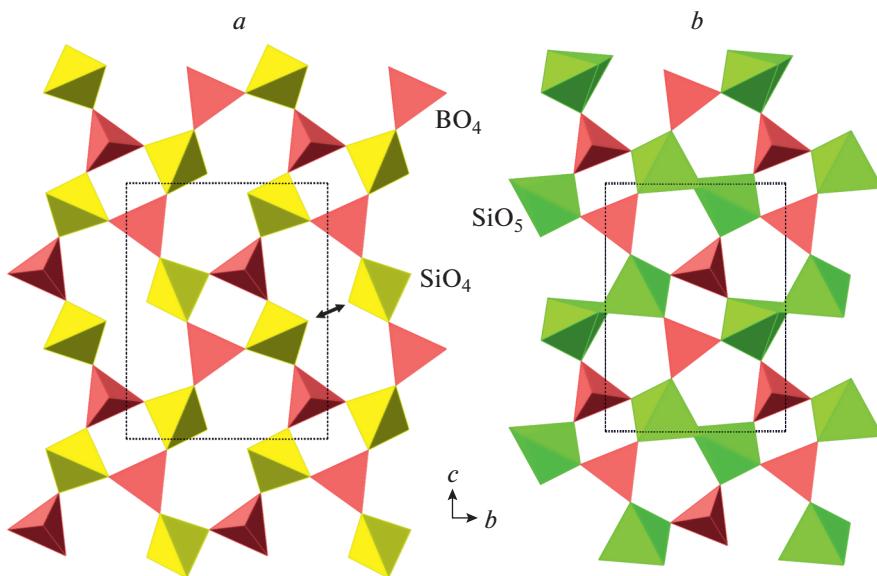


Fig. 49. The $[BSiO_4(OH)]$ borosilicate layer in datolite (a) and its high-pressure polymorph datolite II (b).

Рис. 49. Боросиликатный слой $[BSiO_4(OH)]$ в датолите (а) и его высокобарическом полиморфе датолите II (б).

27 and 33 GPa, the mineral isosymmetrically transforms into its HP polymorph datolite II. The phase transition is associated with the collapse of the eight-membered rings and the formation of dimers of edge-sharing SiO_5 trigonal bipyramids (Fig. 49b). The resulting sheet topology does not contain eight-membered rings, which transform into pairs of five-membered rings. It is of interest that another member of the gadolinite supergroup, hingganite-(Y), $YBeSiO_4(OH)$, does not show similar phase transitions, though there is a strong tendency of two SiO_4 tetrahedra across the ring to approach each other (Gorelova et al., 2020). After danburite II (Pakhomova et al., 2017a), datolite-II is the second example of an inorganic silicate that contains Si in exclusively fivefold coordination.

12.3. Jeffbenite

Jeffbenite, $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$, was originally described by Harris et al. (1997) in an inclusion in a lower-mantle diamond and was identified as a “tetragonal almandine-pyrope phase” (TAPP). Nestola et al. (2016) established its status as a separate mineral species and discussed its origin (see also: Kaminsky, 2012, 2020; Zedgenizov et al., 2020). The crystal structure of jeffbenite represents a framework of Mg, Al and Si coordination polyhedra (Fig. 50a). The aluminosilicate subframework is formed by AlO_6 octahedra and SiO_4 tetrahedra as strongest structural subunits. It is remarkable that each AlO_6 octahedron shares an edge with the adjacent SiO_4 tetrahedron. The resulting units are linked by corner sharing into kröhnkite-type chains (Fig. 50b) that run parallel to the a and c axes on different z levels, thus forming a trellis-like arrangement. The adjacent chains are interlinked by additional SiO_4 tetrahedra into a 3D framework. Mg atoms are located in the cavities of the aluminosilicate framework.

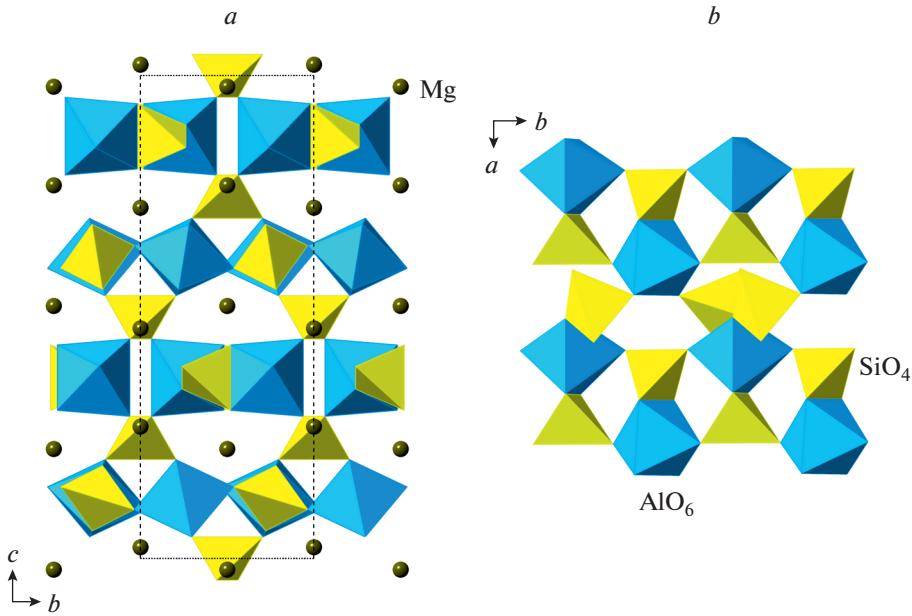


Fig. 50. The crystal structure of jeffbenite projected along the *a* axis (*a*) and the projection of the layer of kröhnkite-type chains (*b*).

Рис. 50. Кристаллическая структура джеффбенита в проекции вдоль оси *a* (*a*) и проекция слоя и крёнкитоподобных цепочек (*b*).

12.4. Reidite

Reidite is a high-pressure scheelite-type polymorph of zircon, ZrSiO_4 , that was first obtained experimentally by Reid and Ringwood (1969). Glass and Liu (2001) found reidite in natural shock-metamorphized zircons, which allowed Glass et al. (2002) to establish it as a separate mineral species. Figure 51 compares the crystal structures of zircon and reidite (the latter is inferred from the scheelite structure model). Both minerals are based upon dense frameworks of ZrO_8 polyhedra and SiO_4 tetrahedra. However, the framework topologies are different. In zircon, the ZrO_8 and SiO_4 polyhedra share edges to produce chains parallel to [001], whereas, in reidite, only corner-linkage between the ZrO_8 and SiO_4 polyhedra is observed. The same type of zircon \rightarrow scheelite pressure induced phase transition is also known for coffinite, USiO_4 (Bauer et al., 2014).

12.4. HP polymorphs of ring silicates

Finkelstein et al. (2015b) investigated high-pressure phase transitions in cordierite under ambient temperature and observed the formation of two new high-pressure polymorphs, cordierite II and III. Figure 52 provides a comparison of the three known polymorphs of cordierite. The ambient-pressure structure (Fig. 52*a*) possesses hexagonal channels occupied by H_2O molecules and outlined by hexagonal rings formed by (Si_2O_7) tetrahedral dimers and AlO_4 tetrahedra. During the phase transition from cordierite I to cordierite II, the channels collapse and some of the Si and Al atoms become pentacoordinated (Fig. 52*b*). Further compression results in the transformation of cordierite II into cordierite III that contains Si in four-, five- and sixfold coordination at the same time (Fig. 52*c*). From the viewpoint of sili-

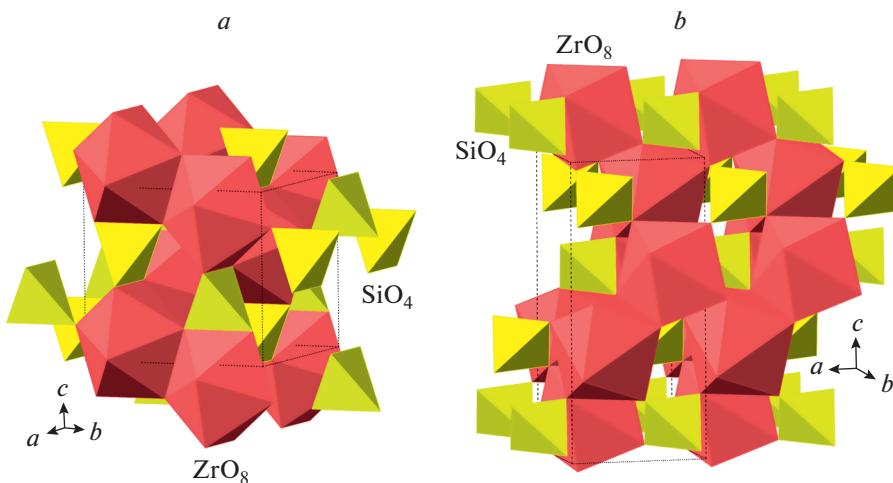


Fig. 51. Comparison of the crystal structures of zircon (*a*) and its high-pressure polymorph reidite (*b*).

Рис. 51. Сравнение кристаллических структур циркона (*a*) и его высокобарического полиморфа реидита (*b*).

cate connectivity, the phase transitions result in the increasing degree of condensation of Si polyhedra. In cordierite I, only silicate dimers ^{IV}Si – ^{IV}Si and isolated ^{IV}Si tetrahedra are present. In cordierite II, with the increasing of coordination number of Si sites, these two units are transformed into a single oligomer ^{IV}Si – ^{IV}Si – ^VSi that involves SiO_5 trigonal bipyramids. The formation of cordierite III results in the branched oligomeric unit shown in Fig. 52*d* and consisting of four SiO_6 octahedra, three dimers of edge-sharing SiO_5 trigonal bipyramids and five SiO_4 tetrahedra that exist as branches to the backbone formed by Si in five- and sixfold coordination.

Ende et al. (2021) and O'Bannon et al. (2018) studied the high-pressure transformations of beryl-type $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ and dravite, $\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, respectively. In both cases, high-pressure-induced phase transitions have been observed associated with the symmetry reduction without remarkable coordination changes.

12.5. HP behavior and polymorphism in zeolites and other open-framework silicates

During last two decades, the HP polymorphism of zeolites and open-framework silicates was a subject of a number of studies, and several new pressure-induced polymorphic transitions were observed as partly reviewed by Gatta et al. (2018). In most cases, the observed phase transitions are displacive in character and are accompanied by the symmetry reduction (Gatta et al., 2006; Lotti et al., 2015, 2018; Thibaud et al., 2017; Seryotkin et al., 2017; Seryotkin, 2019; Comboni et al., 2019, etc.) associated with the increase in structural complexity and respective decrease in configurational entropy (Krivovichev, 2016). The detailed analysis of these phenomena will be described elsewhere. In all the case mentioned above, the coordination of Si atoms remains tetrahedral in the studied pressure ranges.

13. CONCLUSIONS

Finger and Hazen (1991) first reviewed the field of high-pressure silicates and listed twelve different structure types with octahedrally coordinated Si atoms. In 2000, the same authors provided a review of twenty-four such structure types, i.e. the number has doubled over one

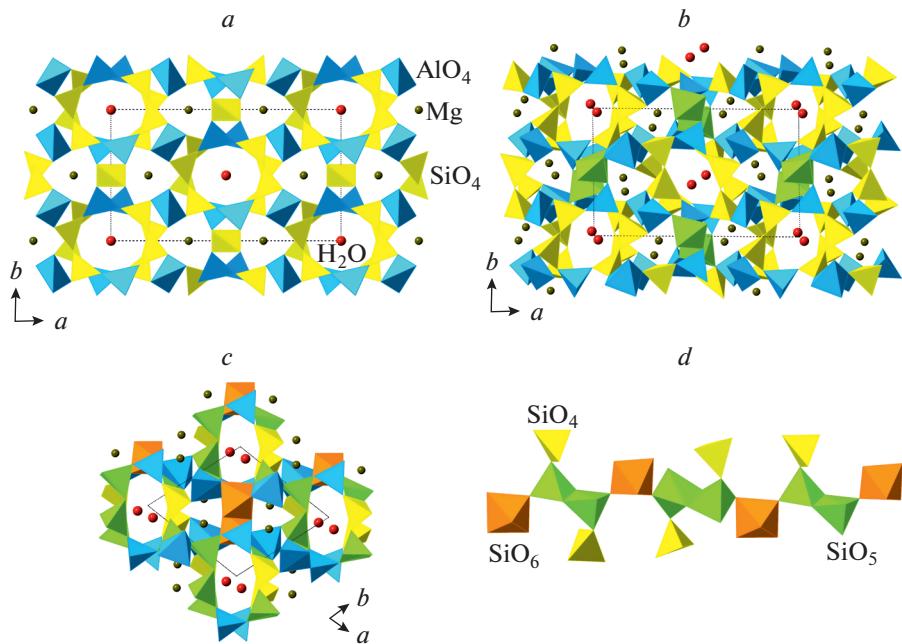


Fig. 52. The crystal structures of cordierite (a), cordierite II (b), and cordierite III (c), an oligomeric unit formed by Si-centered polyhedra in cordierite III (d).

Рис. 52. Кристаллическая структура кордиерита (а), кордиерита II (б), кордиерита III (в) и олигомер из пятнадцати Si-центрированных полиэдров в кордиерите III (д).

decade (Finger, Hazen, 2000). In this paper, more than seventy-six structure types with ^{VI}Si are considered, i.e. their number has tripled since 2000. The field was also extended due to the new discoveries of structures with pentacoordinated Si: in 2000, only such structure was known, whereas herein we provided description of at least twelve structures possessing this unique structural feature. Only thirteen structures containing both ^{IV}Si and ^{VI}Si were known in 2000 (Hazen et al., 1996; Finger, Hazen, 2000), whereas more than thirty have been described above.

Finger and Hazen (2000) classified all high-pressure silicates with ^{VI}Si into three major structural groups: octahedral structures, octahedral-tetrahedral frameworks and other structures containing both ^{IV}Si and ^{VI}Si. In 2021, this classification should be complemented by the structures containing ^VSi, and it should be noted that there exist structures containing exclusively ^VSi, and containing both ^VSi and ^{VI}Si, ^{IV}Si and ^VSi, and all three known types of Si coordination polyhedra, SiO₄, SiO₅ and SiO₆ groups. Thus, the systematics by Finger and Hazen (2000) should be extended by addition of four new structural groups according to the different combinations of Si coordination numbers in the same crystal structure. In the whole crystal chemistry of inorganic silicates, now seven groups can be recognized with CN(Si) = 4; 4 + 5; 4 + 5 + 6; 4 + 6; 5; 5 + 6; 6. We note that there many high-pressure inorganic silicates that contain Si in exclusively fourfold coordination, and only some are considered in this review.

The tendency of oxide crystal structures to form close-packed arrangements of anions under increasing pressure has been widely recognized (Prewitt, Downs, 1998). However, from over 160 HP silicates considered in this work less than half (~45%) are based upon closest packing of atoms, mostly oxygen, but also including mixed-ion closest packings based upon

O^{2-} and large M^{2+} cations ($M = Ca, Sr, Ba$). It is remarkable that the hypothetically most common Earth's mineral bridmanite, $MgSiO_3$, has an atomic arrangement that is quite far from the eutactic (close-packed) one. Pushcharovsky (1986) noted that, under compression, the $^{IV}Si \rightarrow ^{VI}Si$ transition occurs more easily for silicates containing cations with higher electronegativity.

Liebau (1985) formulated the rules of topology for silicate anions based upon SiO_4 tetrahedra with two major rules that "...[SiO_4] tetrahedra are linked to other [SiO_4] tetrahedra via corners rather than edges or faces" and that "...one oxygen atom can belong to no more than two [SiO_4] tetrahedra" (Liebau, 1985). The recent research on HP crystal chemistry of silicates complement the first rule by the additional experimental data on silicates containing SiO_5 and SiO_6 polyhedra. In particular, it was shown that SiO_5 polyhedra may share edges, whereas SiO_6 octahedra may share faces. It seems that the second rule has to be expressed as following: "one oxygen atom can belong to no more than three Si-centered oxygen polyhedra". The only one structure with fourfold coordination of O by Si atoms reported so far is the silica polymorph "IP-phase" (see above), which has been studied by the combination of experimental and theoretical methods so that the structure model is rather hypothetical than solidly proved.

The generalization of the existing data on crystal chemistry of silicates based on the new results allows for the formulation of general rules concerning their coordination features, topology, atomic arrangements, etc. A detailed analytical account of the HP crystal chemistry of silicates will be published elsewhere.

The outstanding progress in the HP crystal chemistry of silicates during recent two decades has been marked by the unique mineralogical discoveries. In particular, at least sixteen HP silicates have been established since 2000 as separate mineral species: ahrensite, asimowite, breyite, bridgemanite, downwilhelmsite, hemleyite, hiroseite, jeffbenite, liebermannite, lingtonite, poirerite, reidite, seifertite, stöfflerite, tissintite, zagamiite (see references above). The number of potential new minerals discovered in shocked meteorites, mineral inclusions in diamonds, and other high-pressure environments is still high and there are no doubts that there will be interesting advances in the field of descriptive HP mineralogy in the nearest future.

I am grateful to Acad. D.Yu. Pushcharovsky for the useful comments on the first version of this paper.

The reported study was funded by RFBR, project number 20-15-50193.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50193.

REFERENCES

- Adams D.J., Oganov A.R. Ab initio molecular dynamics study of $CaSiO_3$ perovskite at $P-T$ conditions of Earth's lower mantle. *Phys. Rev. B*. **2006**. Vol. 73. P. 184106.
- Ahmed-Zaid I., Madon M. A high-pressure form of Al_2SiO_5 as a possible host of aluminum in the lower mantle. *Nature*. **1991**. Vol. 353. P. 426–428.
- Ahmed-Zaid I., Madon M. Electron microscopy of high-pressure phases synthesized from natural garnets in a diamond anvil cell: Implications for the mineralogy of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1995**. Vol. 129. P. 233–247.
- Akaogi M., Haraguchi M., Nakanishi K., Ajiro H., Kojitani H. High-pressure phase relations in the system $CaAl_4Si_2O_{11}$ – $NaAl_3Si_3O_{11}$ with implication for Na-rich CAS phase in shocked Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2010**. Vol. 289. P. 503–508.
- Akber-Knutson S., Bukowinski M.S.T., Matas J. On the structure and compressibility of $CaSiO_3$ perovskite. *Geophys. Res. Lett.* **2002**. Vol. 29. P. 1034.
- Akimoto S., Sato Y. High-pressure transformations in Co_2SiO_4 olivine and some geophysical implications. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1968**. Vol. 1. P. 498–504.
- Akins J.A., Ahrens T.J. Dynamic compression of SiO_2 : A new interpretation. *Geophys. Res. Lett.* **2002**. Vol. 29. P. 31–1–31–4.
- Al'tshuler L.V., Podurets M.A., Simakov G.V., Trunin R.F. High-density forms of fluorite and rutile. *Sov. Phys. Solid State*. **1973**. Vol. 15. P. 969–971.

- Andrault D., Fiquet G., Guyot F., Hanfland M.* Pressure-induced Landau-type transition in stishovite. *Science*. **1998**. Vol. 282. P. 720–724.
- Andrault D., Angel R.J., Mosenfelder J.L., Le Bihan T.* Equation of state of stishovite to lower mantle pressures. *Amer. Miner.* **2003**. Vol. 88. P. 301–307.
- Angel R.J.* High-pressure structure of anorthite. *Amer. Miner.* **1988**. Vol. 73. P. 1114–1119.
- Angel R.J.* Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon in calcium silicate, CaSi_2O_5 . *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 836–839.
- Angel R.J., Gasparik T., Ross N.L., Finger L.W., Prewitt C.T., Hazen R.M.* A silica-rich sodium pyroxene phase with six-coordinated silicon. *Nature*. **1988**. Vol. 335. P. 156–158.
- Angel R.J., Finger L.W., Hazen R.M., Kanzaki M., Weidner D.J., Liebermann R.C., Veblen D.R.* Structure and twinning of single-crystal MgSiO_3 garnet synthesized at 17 GPa and 1800 °C. *Amer. Miner.* **1989**. Vol. 74. P. 509–512.
- Angel R.J., Ross N.L., Seifert F., Fliervoet T.E.* Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature*. **1996**. Vol. 384. P. 441–444.
- Angel R.J., Mosenfelder J.L., Shaw C.S.J.* Anomalous compression and equation of state of coesite. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2001a**. Vol. 124. P. 71–79.
- Angel R.J., Frost D.J., Ross N.L., Hemley R.* Stabilities and equations of state of dense hydrous magnesium silicates. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2001b**. Vol. 127. P. 181–196.
- Angel R.J., Shaw C.S.J., Gibbs G.V.* Compression mechanisms of coesite. *Phys. Chem. Miner.* **2003**. Vol. 30. P. 167–176.
- Anzolini C., Angel R.J., Merlini M., Derzsi M., Tokár K., Milani S., Krebs M.Y., Brenke F.E., Nestola F., Harris J.W.* Depth of formation of CaSiO_3 -walstromite included in super-deep diamonds. *Lithos*. **2006**. Vol. 265. P. 138–147.
- Araki T., Zoltai T.* Refinement of a coesite structure. *Z. Kristallogr.* **1969**. Bd. 129. S. 381–387.
- Arlt T., Armbruster T., Ulmer P., Peters T.* MnSi_2O_5 with the titanite structure: A new high-pressure phase in the $\text{MnO}-\text{SiO}_2$ binary. *Amer. Miner.* **1998**. Vol. 83. P. 657–660.
- Ballaran T.B., Frost D.J., Miyajima N., Heidelblbach F.* The structure of a super-aluminous version of the dense hydrous-magnesium silicate phase D. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1113–1116.
- Bauer J.D., Labs S., Weiss S., Bayarjargal L., Morgenroth W., Milman V., Perlov A., Curtius H., Bosbach D., Zänker H., Winkler B.* High-pressure phase transition of coffinite, USiO_4 . *J. Phys. Chem. C*. **2014**. Vol. 118. P. 25141–25149.
- Beck P., Gillet P., Gautron L., Daniel I., El Goresy A.* A new natural high-pressure (Na, Ca)-hexaluminosilicate $[(\text{Ca}_x\text{Na}_{1-x})\text{Al}_x^{3+}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{11}]$ in shocked Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2004**. Vol. 219. P. 1–12.
- Belokoneva E.L., Simonov M.A., Batushin A.V., Mill B.V., Belov N.V.* The crystal structure of Ca-gallogermanate $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ca}_2\text{Ge}((\text{Ga}_2\text{Ge})\text{Ge}_2\text{O}_{14})$ and its analog $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14} = \text{Ba}_3\text{Fe}((\text{FeGe}_2)\text{Ge}_2\text{O}_{14})$. *Dokl. Acad. Sci. SSSR*. **1980**. Vol. 255. P. 1099–1104.
- Bindi L., Bobrov A., Litvin Y.A.* Incorporation of Fe^{3+} in phase-X, $\text{A}_2^{-x}\text{M}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_x$, a potential high-pressure K-rich hydrous silicate in the mantle. *Miner. Mag.* **2007**. Vol. 71. P. 265–272.
- Bindi L., Dymshits A.M., Bobrov A.V., Litasov K.D., Shatskiy A.F., Ohtani E., Litvin Y.A.* Crystal chemistry of sodium in the Earth's interior: The structure of $\text{Na}_2\text{MgSi}_5\text{O}_{12}$ synthesized at 17.5 GPa and 1700 °C. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 447–450.
- Bindi L., Nishi M., Tsuchiya J., Irifune T.* Crystal chemistry of dense hydrous magnesium silicates: the structure of phase H, MgSiH_2O_4 , synthesized at 45 GPa and 1000 °C. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 1802–1805.
- Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Irifune T.* Structural and chemical characterization of $\text{Mg}[(\text{Cr}, \text{Mg})(\text{Si}, \text{Mg})]\text{O}_4$, a new post-spinel phase with sixfold-coordinated silicon. *Amer. Miner.* **2015a**. Vol. 100. P. 1633–1636.
- Bindi L., Nishi M., Irifune T.* Partition of Al between Phase D and Phase H at high pressure: Results from a simultaneous structure refinement of the two phases coexisting in a unique grain. *Amer. Miner.* **2015b**. Vol. 100. P. 1637–1640.
- Bindi L., Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Pushcharovsky D., Irifune T.* Discovery of $\text{MgTiSi}_2\text{O}_7$: a new high-pressure silicate with the weberite structure synthesized at transition-zone conditions. *Phys. Chem. Miner.* **2017a**. Vol. 44. P. 419–424.
- Bindi L., Chen M., Xie X.* Discovery of the Fe-analogue of akimotoite in the shocked Suizhou L6 chondrite. *Sci. Rep.* **2017b**. Vol. 7. P. 42674.
- Bindi L., Brenker F.E., Nestola F., Koch T.E., Prior D.J., Lilly K., Krot A.N., Bizzarro M., Xie X.* Discovery of asimowite, the Fe-analog of wadsleyite, in shock-melted silicate droplets of the Suizhou L6 and the Quebrada Chimborazo 001 CB3.0 chondrites. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 775–778.
- Bindi L., Bendeliani A., Bobrov A., Matrosova E., Irifune T.* Incorporation of Mg in phase Egg, $\text{Al-SiO}_3\text{OH}$: Toward a new polymorph of phase H, MgSiH_2O_4 , a carrier of water in the deep mantle. *Amer. Miner.* **2020a**. Vol. 105. P. 132–135.
- Bindi L., Shim S-H., Sharp T.G., Xie X.* Evidence for the charge disproportionation of iron in extra-terrestrial bridgmanite. *Sci. Adv.* **2020b**. Vol. 6. P. eaay7893.

- Bindi L., Welch M.D., Bendeliani A.A., Bobrov A.V.* Si-rich Mg-sursassite $Mg_4Al_5Si_7O_{23}(OH)_5$ with octahedrally coordinated Si: A new ultrahigh-pressure hydrous phase. *Amer. Miner.* **2020c**. Vol. 105. P. 1432–1435.
- Binns R.A., Davis R.J., Reed S.J.B.* Ringwoodite, natural $(Mg,Fe)_2SiO_4$ spinel in the Tenham meteorite. *Nature*. **1969**. Vol. 221. P. 943–944.
- Bläß U.W., Langenhorst F., Boffa-Ballaran T., Seifert F., Frost D.J., McCammon C.A.* A new oxygen-deficient perovskite phase $Ca(Fe_{0.4}Si_{0.6})O_{2.8}$ and phase relations along the join $CaSiO_3$ – $CaFeO_2.5$ at transition zone conditions. *Phys. Chem. Miner.* **2004**. Vol. 31. P. 52–65.
- Bläß U.W., Langenhorst F., Frost D.J., Seifert F.* Oxygen deficient perovskites in the system $CaSiO_3$ – $CaAlO_{2.5}$ and implications for the Earth's interior. *Phys. Chem. Miner.* **2007**. Vol. 34. P. 363–376.
- Brenker F.E., Vincze L., Vekemans B., Nasdala L., Stachel T., Vollmer C., Kersten M., Somogyi A., Adams F., Joswig W., Harris J.W.* Detection of a Ca-rich lithology in the earth's deep (>300 km) convecting mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 236. P. 579–587.
- Brenker F.E., Nestola F., Brenker L., Peruzzo L., Harris J.W.* Origin, properties, and structure of breyite: The second most abundant mineral inclusion in super-deep diamonds. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 38–43.
- Bykova E.A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Bindi L., Ovsyannikov S.V., Dubrovinsky L.S., Litvin Y.A.* X-ray single-crystal and Raman study of knorrtingite, $Mg_3(Cr_{1.58}Mg_{0.21}Si_{0.21})Si_3O_{12}$, synthesized at 16 GPa and 1600 °C. *Phys. Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 267–272.
- Bykova E., Bykov M., Černok A., Tidholm J., Simak S.I., Hellman O., Belov M.P., Abrikosov I.A., Liermann H.-P., Hanfland M., Prakapenka V.B., Prescher C., Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L.* Metastable silica high pressure polymorphs as structural proxies of deep Earth silicate melts. *Nature Comm.* **2018**. Vol. 9. P. 4789.
- Cai N., Inoue T., Fujino K., Ohfuchi H., Yurimoto H.* A possible new Al-bearing hydrous Mg silicate (23 Å phase) in the deep upper mantle. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 2330–2335.
- Caracas R., Wentzcovitch R.* Theoretical determination of the structures of $CaSiO_3$ perovskites. *Acta Crystallogr.* **2006**. Vol. B62. P. 1025–1030.
- Caracas R., Wentzcovitch R., Price G.D., Brodholt J.* $CaSiO_3$ perovskite at lower mantle pressures. *Geophys. Res. Lett.* **2005**. Vol. 32. P. L06306.
- Carl E.-R., Mansfeld U., Liermann H.-P., Danilewsky A., Langenhorst F., Ehm L., Trullenque G., Kenkmann T.* High-pressure phase transitions of α-quartz under nonhydrostatic dynamic conditions: A reconnaissance study at PETRA III. *Meteor. Planet. Sci.* **2017**. Vol. 52. P. 1465–1474.
- Černok A., Bykova E., Boffa-Ballaran T., Liermann H.-P., Hanfland M., Dubrovinsky L.* High-pressure crystal chemistry of coesite-I and its transition to coesite-II. *Z. Kristallogr.* **2014a**. Vol. 229. P. 761–773.
- Černok A., Ballaran T.B., Caracas R., Miyajima N., Bykova E., Prakapenka V., Liermann H.-P., Dubrovinsky L.S.* Pressure-induced phase transitions in coesite. *Amer. Miner.* **2014b**. Vol. 99. P. 755–763.
- Černok A., Marquardt K., Caracas R., Bykova E., Habler G., Liermann H.-P., Hanfland M., Mezouar M., Bobociu E., Dubrovinsky L.* Compressional pathways of α-cristobalite, structure of cristobalite X-I, and towards the understanding of seifertite formation. *Nature Comm.* **2017**. Vol. 8. P. 15647.
- Chao E.C.T., Shoemaker E.M., Madsen B.M.* First natural occurrence of coesite. *Science*. **1960**. Vol. 132. P. 220–223.
- Chao E.C.T., Fahey J.J., Littler J., Milton E.J.* Stishovite, a very high pressure new mineral from Meteor Crater, AZ. *J. Geophys. Res.* **1962**. Vol. 67. P. 419–421.
- Chen H., Shim S.-H., Leinenweber K., Prakapenka V., Meng Y., Prescher C.* Crystal structure of $CaSiO_3$ perovskite at 28–62 GPa and 300 K under quasi-hydrostatic stress conditions. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 462–468.
- Chopin C.* Coesite and pure pyrope in high-grade blueschists of the Western Alps: A first record and some consequences. *Contrib. Miner. Petrol.* **1984**. Vol. 86. P. 107–118.
- Choudhury N., Chaplot S.L.* Ab initio studies of phonon softening and high-pressure phase transitions of α-quartz SiO_2 . *Phys. Rev. B*. **2006**. Vol. 73. P. 094304.
- Churakov S., Wunder B.* Ab-initio calculations of the proton location in topaz-OH, $Al_2SiO_4(OH)_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2004**. Vol. 31. P. 131–141.
- Coes L.* A new dense crystalline silica. *Science*. **1953**. Vol. 118. P. 131–132.
- Coes L., Jr.* Synthesis of minerals at high pressures. In: Wentorf R. (Ed.): *Modern Very High Pressure Techniques*. London: Butterworths, **1962**. P. 137–150.
- Cohen R.E.* Bonding and elasticity of stishovite SiO_2 at high pressure: linearized augmented plane wave calculations. *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 733–742.
- Cohen R.E., Lin Y.* Prediction of a potential high-pressure structure of $FeSiO_3$. *Phys. Rev. B*. **2014**. Vol. 90. P. 140102.
- Comboni D., Lotti P., Gatta G.D., Lacalamita M., Mesto E., Merlini M., Hanfland M.* Armstrongite at non-ambient conditions: An in-situ high-pressure single-crystal X-ray diffraction study. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**. Vol. 274. P. 171–175.
- Comodi P., Fumagalli P., Nazzareni S., Zanazzi P.F.* The 10-Å phase: crystal structure from X-ray single-crystal data. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 1012–1016.

- Daniels P., Wunder B. $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$, phase Pi (formerly piezotite): Crystal structure of a synthetic high-pressure silicate rediscovered. *Eur. J. Miner.* **1996**. Vol. 8. P. 1283–1292.
- Das P.K., Mohn C.E., Brodholt J.P., Trønnes R.G. High-pressure silica phase transitions: Implications for deep mantle dynamics and silica crystallization in the protocore. *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. P. 1014–1020.
- Dera P., Prewitt C.T., Boctor N.Z., Hemley R.J. Characterization of a high-pressure phase of silica from the Martian meteorite Shergotty. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 1018–1023.
- Dera P., Lazarz J.D., Prakapenka V.B., Barkley M., Downs R.T. New insights into the high-pressure polymorphism of SiO_2 cristobalite. *Phys. Chem. Miner.* **2011**. Vol. 38. P. 517–529.
- Dera P., Finkelstein G.J., Duffy T.S., Downs R.T., Meng Y., Prakapenka V., Tkachev S. Metastable high-pressure transformations of orthoferrosilite Fs_{82} . *Phys. Earth Planet. Inter.* **2013**. Vol. 221. P. 15–21.
- Dewangan P., Bisen D.P., Brahma N., Sharma S. Structural characterization and luminescence properties of Dy^{3+} doped $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ phosphors. *J. Alloys Compds.* **2019**. Vol. 777. P. 423–433.
- Dobson D.P., Jacobsen S.D. The flux growth of magnesium silicate perovskite single crystals. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 807–811.
- Dove M., Craig M., Keen D., Marshall W., Redfern S., Trachenko K., Tucker M. Crystal structure of the high-pressure monoclinic phase-II of cristobalite, SiO_2 . *Miner. Mag.* **2000**. Vol. 64. P. 569–576.
- Downs R.T., Hazen R.M., Finger L.W., Gasparik T. Crystal chemistry of lead aluminosilicate hollandite: A new high-pressure synthetic phase with octahedral Si. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. P. 937–940.
- Dubrovinsky L.S., Belonoshko A.B. Pressure-induced phase transition and structural changes under deviatoric stress of stishovite to CaCl_2 -like structure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1996**. Vol. 60. P. 3657–3663.
- Dubrovinsky L.S., Saxena S.K., Lazor P., Ahuja R., Eriksson O., Wills J.M., Johansson B. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure phase of silica. *Nature.* **1997**. Vol. 388. P. 362–365.
- Dubrovinsky L.S., Dubrovinskaia N.A., Saxena S.K., Tutti F., Rekhi S., Le Bihan T., Shen G., Hu J. Pressure-induced transformations of cristobalite. *Chem. Phys. Lett.* **2001**. Vol. 333. P. 264–270.
- Eggleton R.A., Boland J.N., Ringwood A.E. High pressure synthesis of a new aluminium silicate: $\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{17}(\text{OH})$. *Geochem. J.* **1978**. Vol. 12. P. 191–194.
- El Goresy A., Dubrovinsky L., Sharp T.G., Saxena S.K., Chen M. A monoclinic post-stishovite polymorph of silica in the Shergotty meteorite. *Science.* **2000a**. Vol. 288. P. 1632–1634.
- El Goresy A., Dubrovinsky L. S. Shock-induced high-pressure phase-transition of labradorite to hollandite “ $(\text{Na}_{47}\text{--Ca}_{51}\text{--K}_2)$ ” in Zagami and the assemblage hollandite “ $(\text{Na}_{80}\text{--Ca}_{12}\text{--K}_8)$ ” + jadeite in L chondrites: constraints to peak-shock pressures. *Meteor. Planet. Sci.* **2000b**. Vol. 35. Suppl. P. A51.
- El Goresy A., Dubrovinsky L., Sharp T.G., Chen M. Stishovite and post-stishovite polymorphs of silica in the shergotty meteorite: their nature, petrographic settings versus theoretical predictions and relevance to Earth’s mantle. *J. Phys. Chem. Solids.* **2004**. Vol. 65. P. 1597–1608.
- El Goresy A., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Boctor N.Z., Hemley R.J. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *Eur. J. Miner.* **2008**. Vol. 20. P. 523–528.
- El Goresy A., Gillet P., Miyahara M., Ohtani E., Ozawa S., Beck P., Montagnac G. Shock-induced deformation of Shergottites: Shock-pressures and perturbations of magmatic ages on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2013**. Vol. 101. P. 233–262.
- Ende M., Gatta G.D., Lotti P., Grandtner A., Miletich R. $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, a cesium-stuffed host-guest structure, and its structure-property variations with temperature and pressure. *J. Solid State Chem.* **2021**. Vol. 293. Paper 121841.
- Ferroir T., Onozawa T., Yagi T., Merkel S., Miyajima N., Nishiyama N., Irfune T., Kikegawa T. Equation of state and phase transition in KAISi_3O_8 hollandite at high pressure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 327–332.
- Ferroir T., Beck P., Van de Moortèle B., Bohn M., Reynard B., Simionovici A., El Goresy A., Gillet P. Akimotoite in the Tenham meteorite: Crystal chemistry and high-pressure transformation mechanisms. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2008**. Vol. 275. P. 26–31.
- Finger L.W., Hazen R.M. Crystal chemistry of six-coordinated silicon: a key to understanding the Earth’s deep interior. *Acta Crystallogr.* **1991**. Vol. B47. P. 561–580.
- Finger L.W., Hazen R.M. Systematics of high-pressure silicate structures. *Rev. Miner. Geochem.* **2000**. Vol. 41. P. 123–155.
- Finger L.W., Ko J., Hazen R.M., Gasparik T., Hemley R.J., Prewitt C.T., Weidner D.J. Crystal chemistry of phase B and an anhydrous analogue: implications for water storage in the upper mantle. *Nature.* **1989**. Vol. 341. P. 140–142.
- Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt C.T. Crystal structures of $\text{Mg}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{19}(\text{OH})_2$ (phase B) and $\text{Mg}_{14}\text{Si}_5\text{O}_{24}$ (phase AnhB). *Amer. Miner.* **1991**. Vol. 76. P. 1–7.
- Finger L.W., Hazen R.M., Fursenko B.A. Refinement of the crystal structure of BaSi_4O_9 in the benitoite form. *J. Phys. Chem. Solids.* **1995**. Vol. 56. P. 1389–1393.

- Finkelstein G.J., Dera P.K., Jahn S., Oganov A.R., Holl C.M., Meng Y., Duffy T.S. Phase transitions and equation of state of forsterite to 90 GPa from single-crystal X-ray diffraction and molecular modeling. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 35–43.
- 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.* **2015a**. Vol. 244. P. 78–86.
- Finkelstein G.J., Dera P.K., Duffy T.S. High-pressure phases of cordierite from single-crystal X-ray diffraction to 15 GPa. *Amer. Miner.* **2015b**. Vol. 100. P. 1821–1833.
- Fitz Gerald J.D., Ringwood A.E. High pressure rhombohedral perovskite phase $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$. *Phys. Chem. Miner.* **1991**. Vol. 18. P. 40–46.
- Fleet M.E. Sodium tetrasilicate: A complex high-pressure framework silicate ($\text{Na}_6\text{Si}_3[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$). *Amer. Miner.* **1996**. Vol. 81. P. 1105–1110.
- Fleet M.E. Sodium heptasilicate: a high-pressure silicate with six-membered rings of tetrahedra interconnected by SiO_6 octahedra: ($\text{Na}_8\text{Si}_7[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$). *Amer. Miner.* **1998**. Vol. 83. P. 618–624.
- Fleet M.E., Henderson G.S. Sodium trisilicate: A new high-pressure silicate structure ($\text{Na}_2\text{Si}[\text{Si}_2\text{O}_7]$). *Phys. Chem. Miner.* **1995**. Vol. 22. P. 383–386.
- Fritz J., Greshake A., Klementova M., Wirth R., Palatinus L., Trønnes R.G., Assis Fernandes V., Böttger U., Ferrière L. Donwilhelmsite, $[\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}]$, a new lunar high-pressure Ca-Al-silicate with relevance for subducted terrestrial sediments. *Amer. Miner.* **2020**. Vol. 105. P. 1704–1711.
- Frost D.J. The stability of dense hydrous magnesium silicates in Earth's transition zone and lower mantle. In: Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (Eds.). *Mantle petrology: Field observations and high pressure experimentation: A tribute to Francis R. (Joe) Boyd*. The Geochemical Society Special Publication No. 6, Houston, TX, **1999**. P. 283–296.
- Frost D.J. The upper mantle and transition zone. *Elements*. **2008**. Vol. 4. P. 171–176.
- Fujino K., Momoi H., Sawamoto H., Kumazawa M. Crystal structure and chemistry of MnSiO_3 tetragonal garnet. *Amer. Miner.* **1986**. Vol. 71. P. 781–785.
- Fukuyama K., Ohtani E., Shibasaki Y., Kagi H., Suzuki A. Stability field of phase Egg, AlSiO_3OH at high pressure and high temperature: possible water reservoir in mantle transition zone. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2017**. Vol. 112. P. 31–35.
- Fumagalli P., Sixtrude L., Poli S., Snyder D. The 10 Å phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**. Vol. 186. P. 125–141.
- Fumagalli P., Poli S., Fischer J., Merlini M., Gemmi M. The high-pressure stability of chlorite and other hydrates in subduction mélange: experiments in the system $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--MgO}\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. *Contrib. Miner. Petrol.* **2014**. Vol. 167. P. 979.
- Gasparik T. Phase relations in the transition zone. *J. Geophys. Res.* **1990**. Vol. 95. P. 15751–15769.
- Gasparik T., Litvin Y.A. Stability of $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and melting relations on the forsterite-jadeite join at pressure up to 22 GPa. *Eur. J. Miner.* **1997**. Vol. 9. P. 311–326.
- Gasparik T., Parise J.B., Eiben B.A., Hreljac J.A. Stability and structure of a new high-pressure silicate, $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Si}_6\text{O}_{14}$. *Amer. Miner.* **1995**. Vol. 80. P. 1269–1276.
- Gasparik T., Tripathi A., Parise J.B. Structure of a new Al-rich phase, $[\text{K}, \text{Na}]_{0.9}[\text{Mg}, \text{Fe}]_2[\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Si}]_6\text{O}_{12}$, synthesized at 24 GPa. *Amer. Miner.* **2000**. Vol. 85. P. 613–618.
- Gatta G.D., Nestola F., Ballaran T.B. Elastic behavior, phase transition, and pressure induced structural evolution of analcime. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 568–578.
- Gatta G.D., Lotti P., Tabacchi G. The effect of pressure on open-framework silicates: elastic behaviour and crystal–fluid interaction. *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 115–138.
- Gautron L., Angel R.J., Miletich R. Structural characterisation of the high-pressure phase $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$. *Phys. Chem. Miner.* **1999**. Vol. 27. P. 47–51.
- Gemmi M., Fischer J.K., Merlini M., Poli S., Fumagalli P., Mugnaioli E., Kolbe U. A new hydrous Al-bearing pyroxene as a water carrier in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2011**. Vol. 310. P. 422–428.
- Gemmi M., Merlini M., Palatinus L., Fumagalli P., Hanfland M. Electron diffraction determination of 11.5 Å and HySo structures: candidate water carriers to the upper mantle. *Amer. Miner.* **2016**. Vol. 101. P. 2645–2654.
- German V.N., Podurets R.F., Trunin R.F. Synthesis of a high density phase of silicon dioxide in shock waves. *JETP*. **1973**. Vol. 37. P. 107.
- Gibbs G.V., Ptewitt C.T., Baldwin K.J. A study of the structural chemistry of coesite. *Z. Kristallogr.* **1977**. Bd. 145. S. 108–123.
- Gillet P., Chen M., Dubrovinsky L., El Goresy A. Natural $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -hollandite in the shocked Si-xiangkou meteorite. *Science*. **2000**. Vol. 287. P. 1633–1636.
- Glass B.P., Liu S. Discovery of high-pressure ZrSiO_4 polymorph in naturally occurring shock-metamorphosed zircons. *Geology*. **2001**. Vol. 29. P. 371–373.
- Glass B.P., Liu S., Leavens P.B. Reidite: An impact-produced high-pressure polymorph of zircon found in marine sediments. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 562–565.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Aprilis G., Dubrovinsky L.S., Krivovichev S.V. Pentacoordinated silicon in the high-pressure modification of datolite, $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$. *Inorg. Chem. Front.* **2018**. Vol. 5. P. 1653–1660.

- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V. High pressure phase transitions of paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Sci. Rep.* **2019**. Vol. 9. Paper 12652.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Winkler B., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S. Pressure-induced phase transitions in danburite-type borosilicates. *J. Phys. Chem. C* **2020a**. Vol. 124. P. 26048–26061.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Kasatkin A.V., Dubrovinsky L.S. Compressibility of hingganite-(Y): high-pressure single crystal X-ray diffraction study. *Phys. Chem. Miner.* **2020b**. Vol. 47. Paper 22.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krzhizhanovskaya M.G., Pankin D.V., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V. Crystal structure evolution of slawsonite $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and paracelsian $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ upon compression and decompression. *J. Phys. Chem. C* **2021a**. Vol. 125. P. 13014–13023.
- Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Aprilis G., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S. Edge-sharing BO_4 tetrahedra in the high-pressure modification of the feldspar-related borosilicate reedmergnerite $\text{NaB}\bar{\text{S}}\text{i}_3\text{O}_8$. *J. Phys. Chem. C* **2021b**. Submitted.
- Gottschalk M., Fockenberg T., Grevel K.D., Wunder B., Wirth R., Schreyer W., Maresch W.V. Crystal structure of the high-pressure phase $\text{Mg}_4(\text{MgAl})\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{O}_{21}/(\text{OH})_7]$: an analogue of sursassite. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 935–945.
- Greenberg E., Dubrovinsky L.S., McCammon C., Rouquette J., Kantor I., Prakapenka V., Rozenberg G.K., Pasternak M.P. Pressure-induced structural phase transition of the iron end-member of ringwoodite (γ - Fe_2SiO_4) investigated by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 833–840.
- Grey I.E., Madsen I.C., O'Neill H.S.C., Kesson S.E., Hibberson W.O. Rietveld refinement of high-pressure $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ with the R-type ferrite structure. *N. Jb. Miner. Mh.* **1999**. Bd. 1999. S. 104–112.
- Grey I.E., Madsen I.C., Hibberson W.O., O'Neill H.S.C. $\text{CaAl}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{27}$, a new high-pressure phase containing Al_6O_{19} clusters. *J. Solid State Chem.* **2000**. Vol. 153. P. 391–397.
- Haines J., Leger J.M., Gorelli F., Hanfland M. Crystalline post-quartz phase in silica at high-pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2001**. Vol. 87. P. 155503.
- Harris J., Hutchison M.T., Hursthouse M., Light M., Harte B. A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower-mantle diamonds. *Nature* **1997**. Vol. 387. P. 486–488.
- Hazen R.M., Downs R.T., Conrad P.G., Finger L.W., Gasparik T. Comparative compressibilities of majorite-type garnets. *Phys. Chem. Miner.* **1994a**. Vol. 21. P. 344–349.
- Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W., Conrad P.G., Gasparik T. Crystal chemistry of Ca-bearing majorite. *Amer. Miner.* **1994b**. Vol. 79. P. 581–584.
- Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W. High-pressure framework silicates. *Science* **1996**. Vol. 272. P. 1769–1771.
- Hazen R.M., Yang H., Prewitt C.T., Gasparik T. Crystal chemistry of superfluorous phase B ($\text{Mg}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{14}\text{F}_4$): implications for the role of fluorine in the mantle. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 647–650.
- Hazen R.M., Yang H., Finger L.W., Fursenko B.A. Crystal chemistry of high-pressure BaSi_4O_9 in the trigonal (P3) barium tetragermanate structure. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 987–989.
- Hazen R.M., Weinberger M.B., Yang H., Prewitt C.T. Comparative high-pressure crystal chemistry of wadsleyite, β -($\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x$) $_5\text{SiO}_4$, with $x = 0$ and 0.25. *Amer. Miner.* **2000a**. Vol. 85. P. 770–777.
- Hazen R.M., Yang H., Prewitt C.T. High-pressure crystal chemistry of Fe^{3+} -wadsleyite, β - $\text{Fe}_{2.33}\text{Si}_{0.67}\text{O}_4$. *Amer. Miner.* **2000b**. Vol. 85. P. 778–783.
- Heinemann S., Sharp T.G., Seifert F., Rubie D.C. The cubic-tetragonal phase transition in the system majorite ($\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$)–pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}$) and garnet symmetry in the earth's transition zone. *Phys. Chem. Miner.* **1997**. Vol. 24. P. 206–221.
- Hemley R.J., Prewitt C.T., Kingma K.J. High pressure behaviour of silica. *Rev. Miner.* **1996**. Vol. 29. P. 41–81.
- Hill R.J., Newton M.D., Gibbs G.V. A crystal chemical study of stishovite. *J. Solid State Chem.* **1983**. Vol. 47. P. 185–200.
- Hirose K. Deep Earth mineralogy revealed by ultrahigh-pressure experiments. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 437–446.
- Hirose K., Takafuji N., Sata N., Ohishi Y. Phase transition and density of subducted MORB crust in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 237. P. 239–251.
- Hirose K., Brodholt J., Lay T., Yuen D.A., eds. Post-Perovskite: The Last Mantle Phase Transition, Post-Perovskite: The Last Mantle Phase Transition. Geophysical Monograph 174. Washington D.C., American Geophysical Union, **2013**. 287 p.
- Hirose K., Sinmyo R., Hernlund J. Perovskite in Earth's deep interior. *Science* **2017**. Vol. 358. P. 734–738.
- Hofmeister A., Giestig P., Wopenka B., Gwanmesia G., Jolliff B. Vibrational spectroscopy of pyrope-majorite garnets: structural implications. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 132–146.
- Holl C., Smyth J., Manghnani M., Amulele G., Sekar M., Frost D., Prakapenka V., Shen G. Crystal structure and compression of an iron-bearing phase A to 33 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **2006**. Vol. 33. P. 192–199.

- Holl C.M., Smyth J.R., Jacobsen S.D., Frost D.J. Effects of hydration on the structure and compressibility of wadsleyite, β -(Mg₂SiO₄). *Amer. Miner.* **2008**. Vol. 93. P. 598–607.
- Horioka K., Takahashi K.I., Morimoto N., Horiuchi H., Akaogi M., Akimoto S.I. Structure of nickel aluminosilicate (phase IV): a high pressure phase related to spinel. *Acta Crystallogr.* **1981a**. Vol. B37. P. 635–638.
- Horioka K., Nishiguchi M., Morimoto N., Horiuchi H., Wkaogi M., Akimoto S.I. Structure of nickel aluminosilicate (phase V): a high-pressure phase related to spinel. *Acta Crystallogr.* **1981b**. Vol. B37. P. 638–640.
- Horiuchi H., Morimoto N., Yamamoto K., Akimoto S.I. Crystal structure of Mg₂SiO₄·3Mg(OH)₂, a new high-pressure structure type. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. P. 593–598.
- Horiuchi H., Horioka K., Morimoto N. Spinelloid: A systematics of spinel-related structures obtained under high-pressure conditions. *J. Miner. Soc. Japan.* **1980**. Vol. 14. P. 253–264.
- Horiuchi H., Hirano M., Ito E., Matsui Y. MgSiO₃ (ilmenite-type): single crystal X-ray diffraction study. *Amer. Miner.* **1982**. Vol. 67. P. 788–793.
- Horiuchi H., Ito E., Weidner D.J. Perovskite-type MgSiO₃: single-crystal x-ray diffraction study. *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 357–360.
- Hu Q.Y., Shu J.-F., Cadieu A., Meng Y., Yang W.G., Sheng H.W., Mao H.-K., Sheng H.W. Polymorphic phase transition mechanism of compressed coesite. *Nature Comm.* **2015a**. Vol. 6. P. 6630.
- Hu Y., Dera P., Zhuravlev K. Single-crystal diffraction and Raman spectroscopy of hedenbergite up to 33 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **2015b**. Vol. 42. P. 595–608.
- Hu Q.Y., Shu J.-F., Yang W.G., Park C., Chen M.W., Fujita T., Mao H.-K., Sheng H.W. Stability limits and transformation pathways of $\alpha\alpha$ -quartz under high pressure. *Phys. Rev. B.* **2017a**. Vol. 95. P. 104112.
- Hu Y., Kiefer B., Bina C.R., Zhang D., Dera P.K. High-pressure γ -CaMgSi₂O₆: does penta-coordinated silicon exist in the Earth's mantle? *Geophys. Res. Lett.* **2017b**. Vol. 44. P. 11340–11348.
- Hummer D.R., Fei Y. Synthesis and crystal chemistry of Fe³⁺-bearing (Mg,Fe³⁺)(Si,Fe³⁺)O₃ perovskite. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1915–1921.
- Hyde B.G., White T.J., O'Keefe M., Johnson A.W.S. Structures related to those of spinel and the β -phase, and a possible mechanism for the transformation olivine \leftrightarrow spinel. *Z. Kristallogr.* **1982**. Vol. 160. P. 53–62.
- Irfune T., Ringwood A.E. Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600–800 km in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1993**. Vol. 117. P. 101–110.
- Irfune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1994**. Vol. 126. P. 351–368.
- Ismailova L., Bobrov A., Bykov M., Bykova E., Cerantola V., Kantor I., Kupenko I., McCammon C., Dyadkin V., Chernyshov D., Pasarelli S., Chumakov A., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L. High-pressure synthesis of skagiite-majorite garnet and investigation of its crystal structure. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 2650–2654.
- Ito E., Matsui Y. Synthesis and crystal-chemical characterization of MgSiO₃ perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1978**. Vol. 38. P. 443–450.
- Joswig W., Stachel T., Harris J.W., Baur W.H., Brey G.P. New Ca-silicate inclusions in diamonds — tracers from the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1999**. Vol. 173. P. 1–6.
- Joswig W., Paulus E.F., Winkler B., Milman V. The crystal structure of CaSiO₃-wulstite, a special isomorph of wollastonite-II. *Z. Kristallogr.* **2003**. Vol. 218. P. 811–818.
- Jung D.Y., Oganov A.R. Ab initio study of the high-pressure behavior of CaSiO₃ perovskite. *Phys. Chem. Miner.* **2005**. Vol. 32. P. 146–153.
- Kabanova N.A., Panikorovskii T.L., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Yakovenchuk V.N., Aksenov S.M., Bocharov V.N., Krivovichev S.V. The Na₂–_nH_n[Zr(Si₂O₇)] · mH₂O minerals and related compounds ($n = 0$ –0.5; $m = 0.1$): Structure refinement, framework topology, and possible Na⁺-ion migration paths. *Crystals.* **2020**. Vol. 10. Paper 1016.
- Kagi H., Parise J.B., Cho H., Rossman G.R., Loveday J.S. Hydrogen bonding interactions in phase A [Mg₇Si₂O₈(OH)₆] at ambient and high pressure. *Phys. Chem. Miner.* **2000**. Vol. 27. P. 225–233.
- Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of “super-deep” mineral inclusions in diamond. *Earth-Sci. Rev.* **2012**. Vol. 110. P. 127–147.
- Kaminsky F.V. The Earth's Low Mantle. Composition and Structure. Cham, Switzerland: Springer, 2017.
- Kaminsky F.V. Basic problems concerning the composition of the Earth's lower mantle. *Lithos.* **2020**. Vol. 364–365. Paper 105515.
- Kanzaki M. Crystal structure of a new high-pressure polymorph of topaz-OH. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1349–1352.
- Kanzaki M. Crystal structure of Ca(Fe_{0.4}Si_{0.6})O_{2.8} oxygen-deficient perovskite. *J. Ceram. Soc. Japan.* **2020**. Vol. 128. P. 843–846.
- Kanzaki M., Stebbins J.F., Xue X. Characterization of quenched high pressure phases in CaSiO₃ system by XRD and ²⁹Si NMR. *Geophys. Res. Lett.* **1991**. Vol. 18. P. 463–466.

- Kanzaki M., Xue X., Wu Y., Nie S. Crystal structures of two oxygen-deficient perovskite phases in the CaSiO_3 – $\text{CaAlO}_{2.5}$ join. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 717–733.
- Kawai N., Tachimori M., Ito E. A high-pressure hexagonal form of MgSiO_3 . *Proc. Japan Acad.* **1974**. Vol. 50. P. 378–380.
- Khisina N.R., Wirth R. Nanoinclusions of high-pressure hydrous silicate, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (10Å-phase), in mantle olivine: Mechanisms of formation and transformation. *Geochem. Intern.* **2008**. Vol. 46. P. 319–327.
- Kim D., Lim D., Ryu H., Lee J., Ahn S.I., Son B.S., Kim S.-J., Kim C.H., Park J.-C. Highly luminous and thermally stable Mg-substituted $\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x\text{SiO}_4 : \text{Ce}$ ($0 \leq x \leq 1$) phosphor for NUV-LEDs. *Inorg. Chem.* **2017**. Vol. 56. P. 12116–12128.
- Kim D., Tracy S.J., Smith R.F., Gleason A.E., Bolme C.A., Prakapenka V.B., Appel K., Speziale S., Wicks J.K., Berryman E.J., Han S.K., Schoelmerich M.O., Lee H.J., Nagler B., Cunningham E.F., Akin M.C., Asimow P.D., Egger J.H., Duffy T.S. Femtosecond X-Ray Diffraction of Laser-Shocked Forsterite (Mg_2SiO_4) to 122 GPa. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2021**. Vol. 126. Paper e2020JB020337.
- Kingma K.J., Meade C., Hemley R.J., Mao H., Veblen D.R. Microstructural observations of α -quartz amorphization. *Science* **1993a**. Vol. 259. P. 666–669.
- Kingma K.J., Hemley R.J., Mao H., Veblen D.R. New high-pressure transformation in α -quartz. *Phys. Rev. Lett.* **1993b**. Vol. 70. P. 3927–3930.
- Kingma K.J., Cohen R.E., Hemley R.J., Mao H.-K. Transformation of stishovite to a denser phase at lower-mantle pressures. *Nature* **1995**. Vol. 374. P. 243–245.
- Koch-Müller M., Dera P., Fei Y., Hellwig H., Liu Z., Orman J.V., Wirth R. Polymorphic phase transition in superhydrous phase B. *Phys. Chem. Miner.* **2005**. Vol. 32. P. 349–361.
- Kojitani H., Kido M., Akaogi M. Rietveld analysis of a new high-pressure strontium silicate SrSi_2O_5 . *Phys. Chem. Miner.* **2005**. Vol. 32. P. 290–294.
- Kojitani H., Wakabayashi Y., Tejima Y., Kato C., Haraguchi M., Akaogi M. High-pressure phase relations in $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$ and energetics of perovskite-related compounds with oxygen defects in the $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ – $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ join. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2009**. Vol. 173. P. 349–353.
- Kojitani H., Iwabuchi T., Kobayashi M., Miura H., Akaogi M. Structure refinement of high-pressure hexagonal aluminous phases $\text{K}_{1.00}\text{Mg}_{2.00}\text{Al}_{4.80}\text{Si}_{1.15}\text{O}_{12}$ and $\text{Na}_{1.04}\text{Mg}_{1.88}\text{Al}_{4.64}\text{Si}_{1.32}\text{O}_{12}$. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 1248–1253.
- Komabayashi T., Hirose K., Sata N., Ohishi Y., Dubrovinsky L.S. Phase transition in CaSiO_3 perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**. Vol. 260. P. 564–569.
- Kono Y., Shu Y., Kenney-Benso C., Wang Y., Shen G. Structural Evolution of SiO_2 Glass with Si Coordination Number Greater than 6. *Phys. Rev. Lett.* **2020**. Vol. 125. P. 205701.
- Krivovichev S.V. Topology of microporous structures. *Rev. Miner. Geochem.* **2005**. Vol. 57. P. 17–68.
- Krivovichev S.V. Minerals with antiperovskite structure: a review. *Z. Kristallogr.* **2008**. Vol. 223. P. 109–113.
- Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* **2013**. Vol. 77. N 3. P. 275–326.
- Krivovichev S.V. Local approach and the theory of lovozerite structures. *Proc. Steklov Inst. Math.* **2015**. Vol. 288. P. 105–116.
- Krivovichev S. V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids. *Acta Crystallogr.* **2016**. Vol. B72. P. 274–276.
- Krivovichev S.V. Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* **2020**. Vol. 149(4). P. 16–66.
- Kroll H., Ribbe P. H. Determining (Al,Si) distribution and strain in alkali feldspars using lattice parameters and diffraction-peak positions: a review. *Am. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 491–506.
- Kudoh Y. Structural relation of hydrous ringwoodite to hydrous wadsleyite. *Phys. Chem. Miner.* **2001**. Vol. 28. P. 523–530.
- Kudoh Y., Kanzaki M. Crystal chemical characteristics of α - CaSi_2O_5 , a new high pressure calcium silicate with five-coordinated silicon synthesized at 1500 °C and 10 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **1998**. Vol. 25. P. 429–433.
- Kudoh Y., Ito E., Takeda H. Effect of pressure on the crystal structure of perovskite-type MgSiO_3 . *Phys. Chem. Miner.* **1987**. Vol. 14. P. 350–354.
- Kudoh Y., Finger L., Hazen R.M., Prewitt C., Kanzaki M., Veblen D. Phase E: A high pressure hydrous silicate with unique crystal chemistry. *Phys. Chem. Miner.* **1993**. Vol. 19. P. 357–360.
- Kudoh Y., Inoue T., Arashi H. Structure and crystal chemistry of hydrous wadsleyite, $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.504}$: possible hydrous magnesium silicate in the mantle transition zone. *Phys. Chem. Miner.* **1996**. Vol. 23. P. 461–469.
- Kudoh Y., Nagase T., Mizohata H., Ohtani E., Sasaki S., Tanaka M. Structure and crystal chemistry of phase G, a new hydrous magnesium silicate synthesized at 22 GPa and 1050 °C. *Geophys. Res. Lett.* **1997**. Vol. 24. P. 1051–1054.
- Kurashina T., Hirose K., Ono S., Sata N., Ohishi Y. Phase transition in Al-bearing CaSiO_3 perovskite: Implications for seismic discontinuities in the lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2004**. Vol. 145. P. 67–74.

- Kuribayashi T., Kudoh Y., Kagi H. Compressibility of phase A, $Mg_7Si_2H_6O_{14}$ up to 11.2 GPa. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2003**. Vol. 98. P. 215–234.
- Kuwayama Y., Hirose K., Sata N., Ohishi Y. The pyrite-type high-pressure form of silica. *Science*. **2005**. Vol. 309. P. 923–925.
- Kuwayama Y., Hirose K., Sata N., Ohishi Y. Pressure-induced structural evolution of pyrite-type SiO_2 . *Phys. Chem. Miner.* **2011**. Vol. 38. P. 591–597.
- Lam A.E., Groat L.A., Ercit T.S. The crystal structure of dugganite, $Pb_3Zn_3Te^{6+}As_2O_{14}$. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 823–830.
- Langenhorst F., Poirier J.P. Anatomy of black veins in Zagami: Clues to the formation of high-pressure phases. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2000**. Vol. 184. P. 37–55.
- Lazarz J.D., Dera P., Hu Y., Meng Y., Bina C.R., Jacobsen S.D. High-pressure phase transitions of clinoenstatite. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 897–904.
- Li B., Rigden S.M., Liebermann R.C. Elasticity of stishovite at high pressure. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1996**. Vol. 96. P. 113–127.
- Liebau F. Structural Chemistry of Silicates. Structure, Bonding and Classification. Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo: Springer, **1985**.
- Liu L.G. Silicate perovskite from phase transformations of pyrope–garnet at high pressure and temperature. *Geophys. Res. Lett.* **1974**. Vol. 1. P. 277–280.
- Liu L.G. Post-oxide phases of olivine and pyroxene and mineralogy of the mantle. *Nature*. **1975**. Vol. 258. P. 510–512.
- Liu L.G. The high-pressure phases of $MgSiO_3$. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1976**. Vol. 31. P. 200–208.
- Liu L.-G. High pressure $NaAlSiO_4$: The first silicate calcium ferrite isotype. *Geophys. Res. Lett.* **1977**. Vol. 4. P. 183–186.
- Liu L.G. High pressure Ca_2SiO_4 , the silicate K_2NiF_4 -isotype with crystal chemical and geophysical implications. *Phys. Chem. Miner.* **1978a**. Vol. 3. P. 291–299.
- Liu L.G. A new high-pressure phase of $Ca_2Al_2SiO_7$ and implications for the Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1978b**. Vol. 40. P. 401–406.
- Liu L.-G. Effects of H_2O on the phase behaviour of the forsterite–enstatite system at high pressures and temperatures and implications for the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1987**. Vol. 49. P. 142–167.
- Liu L.G., El Goresy A. High-pressure phase transitions of the feldspars, and further characterization of lingunite. *Intern. Geol. Rev.* **2007**. Vol. 49. P. 854–860.
- Liu L.G., Ringwood A.E. Synthesis of a perovskite-type polymorph of $CaSiO_3$. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1975**. Vol. 28. P. 209–211.
- Liu L.G., Bassett W.A., Sharry J. New high-pressure modifications of GeO_2 and SiO_2 . *J. Geophys. Res.* **1978**. Vol. 83. P. 2301–2305.
- Liu W., Wu X., Liang Y., Liu C., Miranda C.R., Scandolo S. Multiple pathways in pressure-induced phase transition of coesite. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. **2017a**. Vol. 114. P. 12894–12899.
- Liu Z., Du W., Shinmei T., Gréaux S., Zhou C., Arimoto T., Kunimoto T., Irifune T. Garnets in the majorite–pyrope system: symmetry, lattice microstrain, and order–disorder of cations. *Phys. Chem. Miner.* **2017b**. Vol. 44. P. 237–245.
- Liu Z., Dubrovinsky L., McCammon C., Qysyannikov S.V., Koemets I., Chen L., Cui Q., Su N., Cheng J., Cui T., Liu B., Katsura T. A new $(Mg_{0.5}Fe_{0.5})(Si_{0.5}Al_{0.5})O_3$ $LiNbO_3$ -type phase synthesized at lower mantle conditions. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1213–1216.
- Liu C., Shi J., Gao H., Wang J., Han Y., Lu X., Wang H.-T., Xing D., Sun J. Mixed coordination silica at megabar pressure. *Phys. Rev. Lett.* **2021**. Vol. 126. P. 035701.
- Lotti P., Gatta G.D., Merlini M., Liermann H.-P. High-pressure behavior of synthetic mordenite-Na: an in situ single-crystal synchrotron X-ray diffraction study. *Z. Kristallogr.* **2015**. Vol. 230. P. 201–211.
- Lotti P., Comboni D., Merlini M., Hanfland M. High-pressure behavior of intermediate scapolite: compressibility, structure deformation and phase transition. *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 945–962.
- Luo S.-N., Tschauner O., Asimow P.D., Ahrens T.J. A new dense silica polymorph: A possible link between tetrahedrally and octahedrally coordinated silica. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 455–461.
- Luth R.W. Experimental study of the system phlogopite–diopside from 3.5 to 17 GPa. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 1198–1209.
- Lyle M.J., Pickard C.J., Needs R.J. Prediction of 10-fold coordinated TiO_2 and SiO_2 structures at multimegarab pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2015**. Vol. 112. P. 6898–6901.
- Ma C., Tillmanns E. Nickel aluminosilicate, phase II. *Acta Crystallogr.* **1975**. Vol. 31. P. 2139–2141.
- Ma C., Sahl K., Tillmanns E. Nickel aluminosilicate, phase I. *Acta Crystallogr.* **1975**. Vol. B31. P. 2137–2139.
- Ma C., Tschauner O. Zagamiite, IMA 2015-022a. CNMNC Newsletter No. 36, April 2017, page 409. *Miner. Mag.* **2017**. Vol. 81. P. 403–409.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., Rossman G.R., Zhuravlev K., Prakapenka V., Dera P., Taylor L.A. Tissintite, $(Ca,Na)^{1-x}AlSi_2O_6$, a highly-defective, shock-induced, high-pressure clinopyroxene in the Tissint martian meteorite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2015**. Vol. 422. P. 194–205.

- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Liu Y., Rossman G.R., Sinogeikin S.V., Smith J.S., Taylor L.A.* Ahrensite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, a new shock-metamorphic mineral from the Tissint meteorite: Implications for the Tissint shock event on Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2016**. Vol. 184. P. 240–256.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Rossman G.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Bechtel H.A., MacDowell A.* Liebermannite, KAlSi_3O_8 , a new shock-metamorphic, high-pressure mineral from the Zagami Martian meteorite. *Meteor. Planet. Sci.* **2018**. Vol. 53. P. 50–61.
- Ma C., Tschauner O., Bindi L., Beckett J.R., Xie X.* A vacancy-rich, partially inverted spinelloid silicate, $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Si})_2(\text{Si}, \square)\text{O}_4$, as a major matrix phase in shock melt veins of the Tenham and Suizhou L6 chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **2019a**. Vol. 54. P. 1907–1918.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R.* A closer look at Martian meteorites: discovery of the new mineral zagamiite, $\text{CaAl}_2\text{Si}_{3.5}\text{O}_{11}$, a shock-metamorphic, high-pressure, calcium aluminosilicate. *Proc. Ninth International Conference on Mars*, 22–25 July **2019b**. Pasadena, California. LPI Contribution No. 2089.
- Machida K.-I., Adachi G.-Y., Shiokawa J., Shimada M., Koizumi M.* Structure and high-pressure polymorphism of strontium metasilicate. *Acta Crystallogr.* **1982a**. Vol. B38. P. 386–389.
- Machida K., Adachi G., Shiokawa J., Shimada M., Koizumi M., Suito K., Onodera A.* High-pressure synthesis, crystal structures, and luminescence properties of europium(II) metasilicate and europium(II)-activated calcium and strontium metasilicates. *Inorg. Chem.* **1982b**. Vol. 21. P. 1512–1519.
- Madon M., Poirier J.P.* Transmission electron microscope observation of α , β and γ $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_5$ in shocked meteorites: planar defects and polymorphic transitions. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1983**. Vol. 33. P. 31–44.
- Mancini F., Harlow G., Chaill C.* Crystal structure of potassium dimagnesium disilicate hydroxide, $\text{K}_{1.3}(\text{Mg}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{Cr}_{0.02})_2\text{Si}_2\text{O}_{6.4}(\text{OH})_{0.6}$. *Z. Kristallogr. NCS*. **2001**. Vol. 216. P. 189–190.
- Mancini F., Harlow G., Chaill C.* The crystal structure and cation ordering of Phase-X- $(\text{K}_{1-x-y})_2(\text{Mg}_{1-n}[\text{Al}, \text{Cr}]_n)_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_{2x}$: a potential K- and H- bearing phase in the mantle. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 302–306.
- Mao H.K., Chen L.C., Hemley R.J., Jephcoat A.P., Wu Y., Bassett W.A.* Stability and equation of state of CaSiO_3 -perovskite to 134 GPa. *J. Geophys. Res.* **1989**. Vol. 94. P. 17889–17894.
- Marsh R.E., Herbstein F.H.* Some additional changes in space groups of published crystal structures. *Acta Crystallogr.* **1983**. Vol. B39. P. 280–287.
- Matsuzaki T., Hagiya K., Shatskiy A., Katsura T., Matsui M.* Crystal structure of anhydrous phase X, $\text{K}_{1.93}(\text{Mg}_{2.02}\text{Cr}_{0.02})_2\text{Si}_{2.00}\text{O}_7$. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2010**. Vol. 105. P. 303–308.
- McNeil L.E., Grimsditch M.* Pressure-amorphized SiO_2 α -quartz: An anisotropic amorphous solid. *Phys. Rev. Lett.* **1992**. Vol. 68. P. 83–85.
- Milani S., Comboni D., Lotti P., Fumagalli P., Ziberna L., Maurice J., Hanfland M., Merlini M.* Crystal structure evolution of CaSiO_3 polymorphs at Earth's mantle pressures. *Minerals*. **2021**. Vol. 11. P. 652.
- Mills S.J., Kampf A.R., Kolitsch U., Housley R.M., Raudsepp M.* The crystal chemistry and crystal structure of kuksite, $\text{Pb}_3\text{Zn}_3\text{Te}^{6+}\text{P}_2\text{O}_{14}$, and a note on the crystal structure of yafsoanite, $(\text{Ca}, \text{Pb})_3\text{Zn}(\text{TeO}_6)_2$. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 933–938.
- Miyahara M., Kaneko S., Ohtani E., Sakai T., Nagase T., Kayama M., Nishido H., Hirao N.* Discovery of seifertite in a shocked lunar meteorite. *Nat. Comm.* **2013**. Vol. 4. P. 1737.
- Mookherjee M., Tsuchiya J., Hariharan A.* Crystal structure, equation of state, and elasticity of hydrous aluminosilicate phase, topaz-OH ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$) at high pressures. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2016**. Vol. 251. P. 24–35.
- Moore P.B., Araki T.* Atomic arrangement of merwinite, $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$, an unusual dense-packed structure of geophysical interest. *Amer. Miner.* **1972**. Vol. 57. P. 1355–1374.
- Moore P.B., Smith J.V.* Crystal structure of $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$: crystal-chemical and geophysical implications. *Phys. Earth Planet. Inter.* **1970**. Vol. 3. P. 166–177.
- Mori H.* Hollandite type $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ in shocked meteorites. *31st High Pressure Conf Japan Soc. High Press. Sci. Technol.*, Osaka, Japan, **1990**. P. 134–135.
- Mori H.* Shock-induced phase transformations of the Earth and planetary materials. *J. Miner. Soc. Japan*. **1994**. Vol. 23. P. 171–178.
- Moriyama J., Kawabe I., Fujino K., Ohtani E.* Experimental study of element partitioning between majorite, olivine, merwinite, diopside and silicate melts at 16 GPa and 2000 °C. *Geochem. J.* **1992**. Vol. 26. P. 357–382.
- Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y.* Post-perovskite phase transition in Mg-SiO_3 . *Science*. **2004**. Vol. 304. P. 855–858.
- Nakatsuka A., Yoshiasa A., Yamanaka T., Ohtaka O., Katsura T., Ito E.* Symmetry change of majorite solid-solution in the system $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ – MgSiO_3 . *Amer. Miner.* **1999a**. Vol. 84. P. 1135–1143.
- Nakatsuka A., Yoshiasa A., Yamanaka T., Ito E.* Structure of a birefringent Cr-bearing majorite $\text{Mg}_3(\text{Mg}_{0.34}\text{Si}_{0.34}\text{Al}_{0.18}\text{Cr}_{0.14})_2(\text{SiO}_4)_3$. *Amer. Miner.* **1999b**. Vol. 84. P. 199–202.
- Náray-Szabó S., Taylor W.H., Jackson W.W.* VIII. The structure of cyanite. *Z. Kristallogr.* **1929**. Bd. 71. S. 117–130.
- Németh P., Leinenweber K., Ohfuji H., Groy T., Domanik K.J., Kovács J.J., Kovács J.S., Buseck P.R.* Water-bearing, high-pressure Ca-silicates. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2017**. Vol. 469. P. 148–155.

- Nestola F., Burnham A.D., Peruzzo L., Tauro L., Alvaro M., Walter M.J., Gunter M., Anzolini C., Kohn S.C.* Tetragonal Almandine–Pyrope Phase, TAPP: Finally a name for it, the new mineral jeffbenite. *Miner. Mag.* **2016**. Vol. 80. P. 1219–1232.
- Nestola F., Korolev N., Kopylova M., Rotiroti N., Pearson D.G., Pamato M.G., Alvaro M., Peruzzo L., Gurney J.J., Moore A.E., Davidson J.* CaSiO₃ perovskite in diamond indicates the recycling of oceanic crust into the lower mantle. *Nature*. **2018**. Vol. 555. P. 237–241.
- Nishi M., Irfiune T., Tsuchiya J., Tange Y., Nishihara Y., Fujino K., Higo Y.* Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nat. Geosci.* **2014**. Vol. 7. P. 224–227.
- O'Bannon III E., Beavers C.M., Kunz M., Williams Q.* High-pressure study of dravite tourmaline: Insights into the accommodating nature of the tourmaline structure. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1622–1633.
- Oganov A.R., Brodholt J.P.* High-pressure phases in the Al₂SiO₅ system and the problem of aluminous phase in the Earth's lower mantle: ab initio calculations. *Phys. Chem. Miner.* **2000**. Vol. 27. P. 430–439.
- Oganov A.R., Ono S.* Theoretical and experimental evidence for a post-perovskite phase of MgSiO₃ in Earth's D" layer. *Nature*. **2004**. Vol. 430. P. 445–448.
- Ohtani E., Mizobata H., Yurimoto H.* Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems Mg₂SiO₄–H₂O and MgSiO₃–H₂O at pressures up to 27 GPa. *Phys. Chem. Miner.* **2000**. Vol. 27. P. 533–544.
- Ohtani E., Toma M., Litasov K., Kubo T., Suzuki A.* Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2001**. Vol. 124. P. 105–117.
- Ohtani E., Litasov K., Hosoya T., Kubo T., Kondo T.* Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2004**. Vol. 143–144. P. 255–269.
- O'Keeffe M., Hyde B.G., Bovin J.-O.* Contribution to the crystal chemistry of orthorhombic perovskites: MgSiO₃ and NaMgF₃. *Phys. Chem. Miner.* **1979**. Vol. 4. P. 299–305.
- Ono S., Hirose K., Murakami M., Isshiki M.* Post-stishovite phase boundary in SiO₂ determined by in situ X-ray observations. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2002**. Vol. 197. P. 187–192.
- Ono S., Iizuka T., Kikegawa T.* Compressibility of the calcium aluminosilicate, CAS, phase to 44 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2005**. Vol. 150. P. 331–338.
- Pacalo R.E.G., Parise J.B.* Crystal structure of superhydrous B, a hydrous magnesium silicate synthesized at 1400 °C and 20 GPa. *Amer. Miner.* **1992**. Vol. 77. P. 681–684.
- Pakhomova A., Bykova E., Bykov M., Glazyrin K., Gasharova B., Liermann H.-P., Mezouar M., Gorelova L., Krivovichev S., Dubrovinsky L.* A closer look into close packing: pentacoordinated silicon in a high-pressure polymorph of danburite. *IUCrJ*. **2017a**. Vol. 4. P. 671–677.
- Pakhomova A., Ismailova L., Bykova E., Bykov M., Ballaran T.B., Dubrovinsky L.* A new high-pressure phase transition in clinofersilite: In situ single-crystal X-ray diffraction study. *Amer. Miner.* **2017b**. Vol. 102. P. 666–673.
- Pakhomova A., Simonova D., Koemets I., Koemets E., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Fedotenko T., Prakapenka V., Dubrovinsky L.* Polymorphism of feldspars above 10 GPa. *Nat. Comm.* **2020**. Vol. 11. P. 2721.
- Panero W.R., Benedetti L.R., Raymond J.* Equation of state of stishovite and interpretation of SiO₂ shock-compression data. *J. Geophys. Res.* **2003**. Vol. 108(B1). P. 1–5.
- Parise J.B., Wang Y., Gwanmesia G.D., Zhang J., Sinelnikov Y., Chmielowski J., Weidner D.J., Liebermann R.C.* The symmetry of garnets on the pyrope (Mg₃Al₂Si₃O₁₂)–majorite (MgSiO₃) join. *Geophys. Res. Lett.* **1996**. Vol. 23. P. 3799–3802.
- Park K.T., Terakura K., Matsui Y.* Theoretical evidence for a new ultra-high-pressure phase of SiO₂. *Nature*. **1988**. Vol. 336. P. 670–672.
- Pautov L.A., Agakhanov A.A., Sokolova E., Hawthorne F.C.* Maleevite, BaB₂Si₂O₈, and pekovite, SrB₂Si₂O₈, new mineral species from the Dara-I-Pioz Alkaline Massif, northern Tajikistan: description and crystal structure. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 107–119.
- Pearson D.G., Brenker F.E., Nestola F., McNeill J., Nasdala L., Hutchison M.T., Matveev S., Mather K., Silversmit G., Schmitz S., Vekemans B., Vincze L.* Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*. **2014**. Vol. 507. P. 221–224.
- Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A.* Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. *Eur. J. Miner.* **2009**. Vol. 21. P. 1061–1071.
- Phillips M. W., Gibbs G. V., Ribbe P.H.* The crystal structure of danburite: A comparison with anorthite, albite, reedmergerite. *Amer. Miner.* **1974**. Vol. 59. P. 79–85.
- Plonka A.M., Dera P., Irmel P., Rivers M.L., Ehm L., Parise J.B.* β-diopside, a new ultrahigh-pressure polymorph of CaMgSi₂O₆ with six-coordinated silicon. *Geophys. Res. Lett.* **2012**. Vol. 39. P. L24307.
- Posner E.S., Konzett J., Frost D.J., Downs R.T., Yang H.* High-pressure synthetic (Na_{0.97}Mg_{0.03})(Mg_{0.43}Fe_{0.17}Si_{0.40})Si₂O₆, with six-coordinated silicon, isostructural with P2/n omphacite. *Acta Crystallogr. E*. **2012**. Vol. 68. P. i18.

- Prakapenka V.P., Shen G., Dubrovinsky L.S., Rivers M.L., Sutton S.R.* High pressure induced phase transformation of SiO_2 and GeO_2 : difference and similarity. *J. Phys. Chem. Solids.* **2004**. Vol. 65. P. 1537–1545.
- Preisinger A.* Struktur des Stishovits, Höchstdruck- SiO_2 . *Naturwiss.* **1962**. Bd. 49. S. 345.
- Prescher C., Prakapenka V.B., Stefanski J., Jahn S., Skinner L.B., Wang Y.* Beyond sixfold coordinated Si in SiO_2 glass at ultrahigh pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2017**. Vol. 114. P. 10041–10046.
- Prewitt C.T., Downs R.T.* High-pressure crystal chemistry. *Rev. Miner.* **1998**. Vol. 37. P. 284–318.
- Price G.D., Putnis A., Agrell S.O., Smith D.G.W.* Wadsleyite, natural β -(Mg,Fe)₂ SiO_4 from the Peace River meteorite. *Canad. Miner.* **1983**. Vol. 21. P. 29–35.
- Prokopenko V.B., Dubrovinsky L.S., Dmitriev V., Weber H.-P.* In situ characterization of phase transitions in cristobalite under high pressure by Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *J. Alloys Compds.* **2001**. Vol. 327. P. 87–95.
- Pushcharovsky D.Yu.* Structural mineralogy of silicates and their synthetic analogues. Moscow: Nedra, **1986** (in Russian).
- Pushcharovsky D.Yu.* Minerals of the deep geospheres. *Phys.-Usp.* **2012**. Vol. 45. P. 439–444.
- Pushcharovsky D.Yu.* Mineralogical Crystallography. Moscow: GEOKART; GEOS, **2020**. 342 p.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.* The mineralogy and the origin of deep geospheres: A review. *Earth-Sci. Rev.* **2012**. Vol. 113. P. 94–109.
- Pushcharovsky D.Yu., Pushcharovsky Yu.M.* New Insight into the Composition and the Structure of the Deep Layers of the Terrestrial Planets. *Moscow Univ. Geol. Bull.* **2016**. Vol. 71. № 1. P. 1–7.
- Reid A.F., Ringwood A.E.* Newly observed high pressure transformations in Mn_3O_4 , CaAl_2O_4 , and ZrSiO_4 . *Earth Planet. Sci. Lett.* **1969**. Vol. 6. P. 205–208.
- Reid A.F., Li C., Ringwood A.E.* High-pressure silicate pyrochlores, $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. *J. Solid State Chem.* **1977**. Vol. 20. P. 219–226.
- Ringwood A.E.* Mineralogical constitution of the deep mantle. *J. Geophys. Res.* **1962**. Vol. 67. P. 4005–4010.
- Ringwood A.F., Major A.* Synthesis of Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 spinel solid solutions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1966**. Vol. 1. P. 241–245.
- Ringwood A.E., Major A.* Some high-pressure transformations of geophysical interest. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1967a**. Vol. 2. P. 106–110.
- Ringwood A.E., Major, A.* High pressure reconnaissance investigations in the system Mg_2SiO_4 – MgO – H_2O . *Earth Planet. Sci. Lett.* **1967b**. Vol. 2. P. 130–133.
- Ringwood A.E., Reid A.F., Wadsley A.D.* High-pressure KAlSi_3O_8 , an aluminosilicate with sixfold coordination. *Acta Crystallogr.* **1967**. Vol. 23. P. 1093–1095.
- Ross N.L., Hazen R.M.* Single crystal X-ray diffraction study of MgSiO_3 perovskite from 77 to 400 K. *Phys. Chem. Miner.* **1989**. Vol. 16. P. 415–420.
- Ross N.L., Hazen R.M.* High-pressure crystal chemistry of MgSiO_3 perovskite. *Phys Chem Miner.* **1990**. Vol. 17. P. 228–237.
- Ross N.L., Shu J.F., Hazen R.M., Gasparik T.* High-pressure crystal chemistry of stishovite. *Amer. Miner.* **1990**. Vol. 75. P. 739–747.
- Rucks M.J., Whitaker M.L., Glotch T.D., Parise J.B., Jaret S.J., Catalano T., Dyar M.D.* Making tissintite: Mimicking meteorites in the multi-anvil. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1516–1519.
- Sano-Furukawa A., Kurabayashi T., Komatsu K., Yagi T., Ohtani E.* Investigation of hydrogen sites of wadsleyite: A neutron diffraction study. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2011**. Vol. 189. P. 56–62.
- Sasaki S., Prewitt C.T., Sato Y., Ito, E.* Single-crystal X-ray study of γ - Mg_2SiO_4 . *J. Geophys. Res.* **1982**. Vol. B87. P. 7829–7832.
- Schmidt M., Finger L., Angel R., Dinnebier R.* Synthesis, crystal structure, and phase relations of $\text{Al-SiO}_3\text{OH}$, a high-pressure hydrous phase. *Amer. Miner.* **1998**. Vol. 83. P. 881–888.
- Schulze K., Pamato M., Kurnosov A., Ballaran T., Glazyrin K., Pakhomova A., Marquardt H.* High-pressure single-crystal structural analysis of AlSiO_3OH phase egg. *Amer. Miner.* **2018**. Vol. 103. P. 1975–1980.
- Sekine T., Akaishi M., Setaka N.* Fe_2N -type SiO_2 from shocked quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1987**. Vol. 51. P. 379–381.
- Seryotkin Y.V.* Evolution of the brewsterite structure at high pressure: A single-crystal X-ray diffraction study. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**. Vol. 276. P. 167–172.
- Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Likhacheva A.Yu., Dementiev S.N., Rashchenko S.V.* Structural behavior of Tl-exchanged natrolite at high pressure depending on the composition of pressure-transmitting medium. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44. P. 615–626.
- Shannon R.D., Sleight A.W.* Synthesis of new high-pressure pyrochlore phases. *Inorg. Chem.* **1968**. Vol. 7. P. 1649–1651.
- Sharp T.G., Lingemann C.M., Dupas C., Stöffler D.* Natural occurrence of MgSiO_3 -limenite and evidence for MgSiO_3 -perovskite in a shocked L chondrite. *Science.* **1997**. Vol. 277. P. 352–355.
- Sharp T.G., El Goresy A., Wopenka B., Chen M.* A post-stishovite SiO_2 polymorph in the meteorite Shergotty: Implications for impact events. *Science.* **1999**. Vol. 284. P. 1511–1513.

- Shelton H., Bi T., Zurek E., Smith J., Dera P. The ideal crystal structure of cristobalite X-I: a bridge in SiO_2 densification. *J. Phys. Chem. C.* **2018**. Vol. 122. P. 17437–17446.
- Sheeh S.R., Duffy T.S., Shen G. X-ray diffraction study of phase stability in SiO_2 at deep mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2005**. Vol. 235. P. 273–282.
- Shim S.-H., Jeanloz R., Duffy T.S. Tetragonal structure of CaSiO_3 perovskite above 20 GPa. *Geophys. Res. Lett.* **2002**. Vol. 29. P. 2166.
- Simakov G.V., Podurets M.A., Trunin R.F. New data on the compressibility of oxides and fluorides and the theory of homogeneous composition of the earth. *Dokl. Acad. Sci. USSR.* **1973**. Vol. 211. P. 1330–1332 (in Russian).
- Sinclair W., Ringwood A.E. Single crystal analysis of the structure of stishovite. *Nature.* **1978**. Vol. 272. P. 714–715.
- Sirotkina E.A., Bindl L., Bobrov A.V., Aksenov S.M., Irfune T. Synthesis and crystal structure of chromium-bearing anhydrous wadsleyite. *Phys. Chem. Miner.* **2018**. Vol. 45. P. 361–366.
- Smith J.V. Further discussion of framework structures formed from parallel four-and eight-membered rings. *Miner. Mag.* **1968**. Vol. 33. P. 202–212.
- Smith J.V. Feldspar Minerals. I. Crystal Structure and Physical Properties. Berlin: Springer-Verlag, **1974**. 627 p.
- Smith J.V., Mason B. Pyroxene-garnet transformation in Coorara meteorite. *Science.* **1970**. Vol. 168. P. 832–833.
- Smyth J.R., Hatton C.J. A coesite-sanidine grosspydite from the Roberts Victor kimberlite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1977**. Vol. 77. P. 284–290.
- Smyth J.R., Hazen R.M. The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900 °C. *Amer. Miner.* **1973**. Vol. 58. P. 588–593.
- Smyth J.R., Kawamoto T. Wadsleyite II: a new high pressure hydrous phase in the peridotite-H₂O system. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1997**. Vol. 146. P. 9–16.
- Smyth J.R., Smith J.V., Artioli G., Kwick Å. Crystal structure of coesite, a high-pressure form of SiO_2 , at 15 and 298 K from single-crystal neutron and x-ray diffraction data: Test of bonding models. *J. Phys. Chem.* **1987**. Vol. 91. P. 988–992.
- Smyth J.R., Kawamoto T., Jacobsen S.D., Swope R.J., Hervig R.L., Holloway J.R. Crystal structure of monoclinic hydrous wadsleyite $[\beta\text{-}(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 270–275.
- Stishov S.M., Belov N.V. Crystal structure of a new dense modification of silica SiO_2 . *Dokl. Acad. Sci. USSR.* **1962**. Vol. 143. P. 951–954.
- Stishov S.M., Popova S.V. A new modification of silica. *Geochem.* **1961**. Vol. 10. P. 923–926 (in Russian).
- Stixrude L., Cohen R.E., Ricci Y., Krakauer H. Prediction of phase transition in CaSiO_3 perovskite and implications for lower mantle structure. *Amer. Miner.* **1996**. Vol. 81. P. 1293–1296.
- Sugahara M., Yoshiasa A., Komatsu Y., Yamanaka T., Bolfan-Casanova N., Nakatsuka A., Sasaki S., Tanaka M. Reinvestigation of the MgSiO_3 perovskite structure at high pressure. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 533–536.
- Swamy V., Dubrovinsky L. Thermodynamic data for the phases in the CaSiO_3 system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1997**. Vol. 61. P. 1181–1191.
- Swanson D.K., Prewitt C.T. The crystal structure of $\text{K}_2\text{Si}^{\text{VI}}\text{Si}_3^{\text{IV}}\text{O}_9$. *Amer. Miner.* **1983**. Vol. 68. P. 581–585.
- Teter D.M., Hemley R.J., Kresse G., Hafner J. High pressure polymorphism in silica. *Phys. Rev. Lett.* **1998**. Vol. 80. P. 2145–2148.
- Thibaud J.-M., Rouquette J., Hermet P., Dziubek K., Gorelli F.A., Santoro M., Garbarino G., Alabarse F.G., Cambon O., Di Renzo F., van der Lee A., Haines J. High-pressure phase transition, pore collapse, and amorphization in the siliceous 1D zeolite, TON. *J. Phys. Chem. C.* **2017**. Vol. 121. P. 4283–4292.
- Tomioka N., Miyahara M. High-pressure minerals in shocked meteorites. *Meteor. Planet. Sci.* **2017**. Vol. 52. P. 2017–2039.
- Tomioka N., Okuchi T. A new high-pressure form of Mg_2SiO_4 highlighting diffusionless phase transitions of olivine. *Sci. Rep.* **2017**. Vol. 11. P. 17351.
- Tomioka N., Fujino K. Natural $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ -ilmenite and -perovskite in the Tenham meteorite. *Science.* **1997**. Vol. 277. P. 1084–1086.
- Tomioka N., Fujino K. Akimotoite, $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, a new silicate mineral of the ilmenite group in the Tenham chondrite. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 267–271.
- Tomioka N., Miyahara M., Ito M. Discovery of natural MgSiO_3 tetragonal garnet in a shocked chondritic meteorite. *Sci. Adv.* **2016**. Vol. 2. P. e1501725.
- Tomioka N., Bindl L., Okuchi T., Miyahara M., Itaya T., Li Z., Kawatsuka T., Xie X., Purevjav N., Tani R., Kodama Yu. Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites. *Commun. Earth. Environ.* **2021**. Vol. 2. P. 16.
- Tschäuner O. High-pressure minerals. *Amer. Miner.* **2019**. Vol. 104. P. 1701–1731.
- Tschäuner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. Discovery of bridgemanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science.* **2014**. Vol. 346. P. 1100–1102.

- Tschauner O., Ma C., Prescher C., Prakapenka V.B. Structure analysis and conditions of formation of akimotoite in the Tenham chondrite. *Meteor. Planet. Sci.* **2018**. Vol. 53. P. 62–74.
- Tschauner O., Ma C., Spray J.G., Greenberg E., Prakapenka V.B. Stöfflerite, $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$ in the hollandite structure: A new high-pressure polymorph of anorthite from martian meteorite NWA 856. *Amer. Miner.* **2021**. Vol. 106. P. 650–655.
- Tsuchida Y., Yagi T. A new, post-stishovite high-pressure polymorph of silica. *Nature*. **1989**. Vol. 340. P. 217–220.
- Tsuchiya T., Tsuchiya J. Prediction of a hexagonal SiO_2 phase affecting stabilities of MgSiO_3 and CaSiO_3 at multimegabar pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**. Vol. 108. P. 1252–1255.
- Tsuneyuki S., Matsui Y., Aoki H., Tsukada M. New pressure-induced structural transformations in silica obtained by computer simulation. *Nature*. **1989**. Vol. 339. P. 209–211.
- Uchida T., Wang Y., Nishiyama N., Funakoshi K.-i., Kaneko H., Nozawa A., von Dreele R.B., Rivers M.L., Sutton S.R., Yamada A., Kunimoto T., Irfune T., Inoue T., Li B. Non-cubic crystal symmetry of CaSiO_3 perovskite up to 18 GPa and 1600 K. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**. Vol. 282. P. 268–274.
- Urusov V.S., Oganov A.R., Eremin N.N. Computer simulation of the structure, properties and stability of the Al_2SiO_5 polymorphs: I. Ionic model. *Geochem. Int.* **1998**. Vol. 36. P. 397–414.
- Van de Moortele B., Reynard B., McMillan P.F., Wilson M., Beck P., Gillet P., Jahn S. Shock-induced transformation of olivine to a new metastable $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ polymorph in Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**. Vol. 261. P. 469–475.
- Vanpeteghem C.B., Zhao J., Angel R.J., Ross N.L., Bolfan-Casanova N. Crystal structure and equation of state of MgSiO_3 perovskite. *Geophys. Res. Lett.* **2006**. Vol. 33. P. L03306.
- Wainwright J.E., Starkey J. A refinement of the structure of anorthite. *Z. Kristallogr.* **1971**. Bd. 133. S. 75–84.
- Walter M.J., Kohn S.C., Araujo D., Bulanova G.P., Smith C.B., Gaillou E., Wang J., Steele A., Shirey S.B. Deep mantle cycling of oceanic crust: Evidence from diamonds and their mineral inclusions. *Science*. **2011**. Vol. 334. P. 54–57.
- Welch M.D., Wunder B. A single-crystal X-ray diffraction study of the 3.65 Å-phase $\text{MgSi}(\text{OH})_6$, a high-pressure hydroxide perovskite. *Phys. Chem. Miner.* **2012**. Vol. 39. P. 693–697.
- Welch M.D., Cámarra F., Ventura G.D., Iezzi G. Non-ambient in situ studies of amphiboles. *Rev. Miner. Geochem.* **2007**. Vol. 67. P. 223–260.
- Welch M.D., Konzett J., Bindl L., Kohn S.C., Frost D.J. New structural features of the high-pressure synthetic sheet-disilicate Phase-X, $\text{K}_{2-x}\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_x$. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1849–1857.
- Wicks J.K., Duffy T.S. Crystal structures of minerals in the lower mantle. In: *Deep Earth: Physics and Chemistry of the Lower Mantle and Core*. Geophysical Monograph 217. Terasaki H., Fischer R.A. (Eds.). Wiley: AGU, **2016**. P. 69–87.
- Winter J.K., Ghose S. Thermal expansion and high temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. P. 573–586.
- Winter J.K., Okamura F.P., Ghose S. A high-temperature structural study of high albite, monalbite, and the analbite → monalbite phase transition. *Amer. Miner.* **1979**. Vol. 64. P. 409–423.
- Woodland A.B., Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P., Höfer H.E. Breyite inclusions in diamond: Experimental evidence for possible dual origin. *Eur. J. Miner.* **2020**. Vol. 32. P. 171–185.
- Wu S., Umemoto K., Ji M., Wang C.-Z., Ho K.-M., Wentzcovitch R.M. Identification of post-pyrite phase transitions in SiO_2 by a genetic algorithm. *Phys. Rev. B*. **2011**. Vol. 83. P. 184102.
- Wu Y., Liu H., Huang H., Fei Y., Feng X., Redfern S.A.T. Pressure-induced structural modulations in coesite. *Phys. Rev.* **2018**. Vol. B98. P. 104016.
- Wunder B., Rubie D., Ross C., Medenbach O., Seifert F., Schreyer W. Synthesis, stability, and properties of $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_2$ – a fully hydrated analog of topaz. *Amer. Miner.* **1993a**. Vol. 78. P. 285–297.
- Wunder B., Medenbach O., Krause W., Schreyer W. Synthesis, properties and stability of $\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_3$ (phase Pi), a hydrous high – pressure phase in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–H}_2\text{O}$ (ASH). *Eur. J. Miner.* **1993b**. Vol. 5. P. 637–649.
- Wunder B., Wirth R., Koch-Müller M. The 3.65 Å phase in the system $\text{MgO}\text{–SiO}_2\text{–H}_2\text{O}$: Synthesis, composition, and structure. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 1207–1214.
- Xiao W., Tan D., Zhou W., Liu J., Xu J. Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures. *Amer. Miner.* **2013**. Vol. 98. P. 2096–2104.
- Xu J., Ito E., Yamazaki D., Guo X., Wu X. Synthesis and crystal chemical characterization of the pyrochlore type $\text{MgZrSi}_2\text{O}_7$. *Mater. Chem. Phys.* **2011**. Vol. 128. P. 410–412.
- Xu J., Fan D., Zhang D., Guo X., Zhou W., Dera P.K. Phase transition of enstatite-ferrosilite solid solutions at high pressure and high temperature: constraints on metastable orthopyroxene in cold subduction. *Geophys. Res. Lett.* **2020**. Vol. 47. P. e2020GL087363.
- Xue X., Zhai S., Kanzaki M. Si–Al distribution in high-pressure $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ phase: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR study. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1739–1742.
- Xue X., Kanzaki M., Fukui H. Unique crystal chemistry of two polymorphs of topaz-OH: A multi-nuclear NMR and Raman study. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1276–1293.
- Yagi T., Mao H.K., Bell P.M. Structure and crystal chemistry of perovskite-type MgSiO_3 . *Phys. Chem. Miner.* **1978**. Vol. 3. P. 97–110.

- Yamada H., Matsui Y., Eiji I.* Crystal–chemical characterization of NaAlSiO₄ with the CaFe₂O₄ structure. *Miner. Mag.* **1983**. Vol. 47. P. 177–181.
- Yamada H., Matsui Y., Ito E.* Crystal–chemical characterization of KAlSi₃O₈ with the hollandite structure. *Miner. J.* **1984**. Vol. 12. P. 29–34.
- Yamakata M., Yagi T.* New stishovite-like phase of silica formed by hydrostatic compression of cristobalite. *Proc. Japan Acad. Ser. B* **1997**. Vol. 73. P. 85–88.
- Yamamoto K., Akimoto S.I.* The system MgO–SiO₂–H₂O at high pressures and temperatures stability field hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 Å phase. *Amer. J. Sci.* **1977**. Vol. 277. P. 288–312.
- Yamanaka T., Kyono A., Nakamoto Y., Kharlamova S., Struzhkin V.V., Gramsch S.A., Mao H.-K., Hemley R.J.* New structure of high-pressure body-centered orthorhombic Fe₂SiO₄. *Amer. Miner.* **2015**. Vol. 100. P. 1736–1743.
- Yang H., Konzett J.* Crystal chemistry of a high-pressure C2/c clinopyroxene with six-coordinated silicon. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 1223–1226.
- Yang H., Prewitt C.T.* Chain and layer silicates at high temperatures and pressures. *Rev. Miner. Geochim.* **2000**. Vol. 41. P. 211–255.
- Yang H., Prewitt C.T., Frost D.J.* Crystal structure of the dense hydrous magnesium silicate, phase D. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 651–654.
- Yang H., Konzett J., Prewitt C.T.* Crystal structure of phase X, a high pressure alkali-rich hydrous silicate and its anhydrous equivalent. *Amer. Miner.* **2001**. Vol. 86. P. 1483–1488.
- Yang H., Prewitt C.T., Liu Z.* Crystal structures and infrared spectra of two Fe-bearing hydrous magnesium silicates synthesized at high temperature and pressure. *J. Miner. Petrol. Sci.* **2002**. Vol. 97. P. 137–143.
- Yang H., Konzett J., Frost D.J., Downs R.T.* X-ray diffraction and Raman spectroscopic study of clinopyroxenes with six coordinated Si in the Na(Mg_{0.5}Si_{0.5})Si₂O₆–NaAlSi₂O₆ system. *Amer. Miner.* **2009a**. Vol. 94. P. 942–949.
- Yang H., Konzett J., Downs R.T., Frost D.J.* Crystal structure and Raman spectrum of a high-pressure Li-rich majoritic garnet, (Li₂Mg)Si₂(SiO₄)₃. *Amer. Miner.* **2009b**. Vol. 94. P. 630–633.
- Ye Y., Smyth J.R., Hushur A., Manghnani M.H., Lonappan D., Derara P., Frost D.J.* Crystal structure of hydrous wadsleyite with 2.8% H₂O and compressibility to 60 GPa. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 1765–1772.
- Ye Y., Smyth J.R., Frost D.J.* Structural study of the coherent dehydration of wadsleyite. *Amer. Miner.* **2011**. Vol. 96. P. 1760–1767.
- Yong T., Bina C.R., Finkelstein G.J., Zhang D., Dera P.* A new high-pressure phase transition in natural gedrite. *Crystals.* **2019a**. Vol. 9. P. 521.
- Yong T., Dera P., Zhang D.* Single-crystal X-ray diffraction of grunerite up to 25.6 GPa: a new high-pressure clinoamphibole polymorph. *Phys. Chem. Miner.* **2019b**. Vol. 46. P. 215–227.
- Yusa H., Akaogi M., Sata N., Kojitani H., Kato Y., Ohishi Y.* Unquenchable hexagonal perovskite in high-pressure polymorphs of strontium silicates. *Amer. Miner.* **2005**. Vol. 90. P. 1017–1020.
- Yusa H., Sata N., Ohishi Y.* Rhombohedral (9R) and hexagonal (6H) perovskites in barium silicates under high pressure. *Amer. Miner.* **2007**. Vol. 92. P. 648–654.
- Zedgenizov D.A., Shatskiy A., Ragozin A.L., Kagi H., Shatsky V.S.* Merwinite in diamond from São Luiz, Brazil: A new mineral of the Ca-rich mantle environment. *Amer. Miner.* **2014**. Vol. 99. P. 547–550.
- Zedgenizov D., Kagi H., Ohtani E., Tsujimori T., Komatsu K.* Retrograde phases of former bridgemanite inclusions in superdeep diamonds. *Lithos.* **2020**. Vol. 370–371. Paper 105659.
- Zhai S., Shan S., Yamazaki D., Funakoshi K.-I.* Compressibility of pyrochlore-type MgZrSi₂O₇ determined by in situ X-ray diffraction in a large-volume high pressure apparatus. *High Press. Res.* **2013**. Vol. 33. P. 1–7.
- Zhang J., Ko J., Hazen R.M., Prewitt C.T.* High-pressure crystal chemistry of KAlSi₃O₈ hollandite. *Amer. Miner.* **1993**. Vol. 78. P. 493–499.
- Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C.* In situ X-ray observations of the coesite–stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Miner.* **1996**. Vol. 23. P. 1–10.
- Zhang R.Y., Liou J.G., Shu J.F.* Hydroxyl-rich topaz in high-pressure and ultrahigh-pressure kyanite quartzites, with retrograde woodhouseite, from the Sulu terrane, eastern China. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 445–453.
- Zhang J.S., Dera P., Bass J.D.* A new high-pressure phase transition in natural Fe-bearing orthoenstatite. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1070–1074.
- Zhang L., Meng Y., Yang W., Wang L., Mao W.L., Zeng Q.-S., Jeong J.S., Wagner A.J., Mkhanoyan K.A., Liu W., Xu R., Mao H.* Disproportionation of (Mg,Fe)SiO₃ perovskite in Earth's deep lower mantle. *Science.* **2014**. Vol. 344. P. 877–882.
- Zhang L., Popov D., Meng Y., Wang J., Ji C., Li B., Mao H.-K.* In-situ crystal structure determination of seifertite SiO₂ at 129 GPa: Studying a minor phase near Earth's core–mantle boundary. *Amer. Miner.* **2016a**. Vol. 101. P. 231–234.

Zhang L., Smyth J.R., Allaz J., Kawazoe T., Jacobsen S.D., Jin Z. Transition metals in the transition zone: Crystal chemistry of minor element substitution in wadsleyite. *Amer. Miner.* **2016b**. Vol. 101. P. 2322–2330.

Zhang A.-C., Jiang Q.-T., Tomioka N., Guo Y.-J., Chen J.-N., Li Y., Sakamoto N., Yurimoto H. Widespread tissintite in strongly shock-lithified lunar regolith breccias. *Geophys. Res. Lett.* **2021**. Vol. 48. P. e2020GL091554.

Zhou Y., Irfune T. Formation of hexagonal $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ (NAS) phase, the Na end-member of hexagonal $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ (CAS) phase, near 23 GPa above 2373 K in the compositions of $\text{NaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}$ and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Phys. Chem. Miner.* **2020**. 47. P. 37.

Zhou Y., Irfune T., Ohfuji H., Kurabayashi T. New high-pressure forms of Al_2SiO_5 . *Geophys. Res. Lett.* **2018**. Vol. 45. P. 8167–8172.

Zhou Y., Irfune T., Kurabayashi T. Phase relations of the Al_2O_3 – SiO_2 system at 13–21 GPa and 2300–2800 K and a new high-pressure $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ phase. *Phys. Chem. Miner.* **2021**. Vol. 48. P. 26.

Zoltai T., Buerger M.J. The crystal structure of coesite, the dense, high-pressure form of silica. *Z. Kristallogr.* **1959**. Bd. 111. S. 129–141.

СИЛИКАТЫ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ И СИСТЕМАТИКА

д. чл. С. В. Кривовичев^{a, b, *}

^aЦентр наноматериаловедения, Кольский научный центр РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209 Россия

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

* e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021 г.

После доработки 09.08.2021 г.

Принята к публикации 15.08.2021 г.

Проведен обзор высокобарических силикатов с подробным анализом их структурной топологии и координации кремния. Высокобарические силикаты разделены на одиннадцать основных групп в согласии с их химическим составом: (i) полиморфы кремнезема; (ii) полиморфы полевых шпатов; (iii) полиморфы пироксенов и амфиболов; (iv) гранатоподобные фазы с октаэдрическим Si; (v) полиморфы MSiO_3 ($\text{M} = \text{Mg, Fe}$); (vi) полиморфы M_2SiO_4 ($\text{M} = \text{Mg, Fe}$); (vii) плотные водные магнезиальные силикаты и родственные им структуры; (viii) силикаты систем Al_2O_3 – SiO_2 и Al_2O_3 – SiO_2 – H_2O ; (ix) силикаты и алюмосиликаты Ca, Sr и Ba; (x) силикаты и алюмосиликаты щелочных металлов; (xi) разнообразные высокобарические силикаты. Всего рассмотрено более 160 высокобарических силикатов, которые кристаллизуются в более чем 115 различных структурных типах. На основе последних достижений предложена общая систематика неорганических силикатов на основе координации кремния в отношении атомов кислорода. По координации кремния выделено семь структурных групп: 4; 4 + 5; 4 + 5 + 6; 4 + 6; 5; 5 + 6; 6. Структуры менее половины всех известных высокобарических силикатов образованы плотнейшими упаковками атомов. Топологические свойства объединения силикатных полиэдров включают объединение по вершинам (для всех координационных чисел (КЧ) кремния), по ребрам (для КЧ = 5 и 6) и граням (для КЧ = 6). Один атом кислорода может быть поделен не более чем между тремя координационными полиэдрами кремния.

Ключевые слова: высокие давления, силикаты, кристаллическая структура, кристаллохимия, шестикоординированный кремний, пятикоординированный кремний, минералогия высоких давлений, фазовые переходы, структурная сложность, структурная топология

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

MECHANISMS OF PHASE TRANSITIONS BETWEEN Al_2SiO_5 POLYMORPHS

© 2021 г. А. И. Samtsevich^{1,*} и А. Р. Oganov^{1,**}

¹*Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center,
Bolshoy Boulevard, 30, 1, Moscow, 121205 Russia*

*e-mail: A.Samtsevich@skoltech.ru

**e-mail: A.Oganov@skoltech.ru

Received May 26, 2021; Revised July 7, 2021; Accepted August 18, 2021

In nature Al_2SiO_5 exists as three polymorphs: kyanite, andalusite and sillimanite, often co-existing in the same rock. Here, we have studied in detail the mechanisms of structural transitions between all three phases of Al_2SiO_5 – kyanite-andalusite, andalusite-sillimanite and kyanite-sillimanite at the pressures of 0 and 10 GPa. The phase transition pathways with the lowest energy barriers are found by constructing a number of geometrically likeliest pathways and optimizing them using the variable-cell nudged elastic band method (VCNEB). We have analyzed the structural changes along the obtained lowest-energy pathways. These results have provided insights into the nature of structural relationships between Al_2SiO_5 polymorphs, their coexistence with each other and their transformation pathways. In particular, we confirm that phase transition barriers are very high, which allows these phases to coexist during geological timescales – thus serving as geothermobarometers.

Keywords: Al_2SiO_5 polymorphs, phase transitions mechanisms, density functional theory

DOI: 10.31857/S0869605521050051

INTRODUCTION

Minerals andalusite, kyanite and sillimanite are polymorphic modifications of Al_2SiO_5 (see Schmidt et al., 1997; Harben, 2002). Important for Earth sciences, they also have wide practical usage as ceramic and refractory materials (McMichael, 1990) and they are used to produce lightweight aluminum-silicon alloys for making metallic fiber, which in its turn is used in supersonic aircraft and spaceships, etc. (Skoog, Moore, 1988; Aryal et al., 2008; Belogurova, Grishin, 2012; Zhang et al., 2013). A closely related material, mullite, the main component of porcelain, has recently become a promising candidate for structural and functional ceramics due to its low thermal expansion, low thermal conductivity, and excellent creep resistance along with high-temperature strength and stability under severe chemical environments (Schneider, Komarneni, 2005; Schneider et al., 2008).

All three structures have some common features: all Si atoms are tetrahedrally coordinated and half of all Al atoms are in the octahedral coordination and form chains of edge-sharing AlO_6 octahedra (see Burnham, 1963; Ohuchi et al., 2006). The other half of Al atoms are in the tetrahedral coordination in sillimanite, 5-fold coordination in andalusite, and in the octahedral coordination in kyanite. Kyanite crystallizes in the triclinic system with space group $P\bar{1}$ (Yang et al., 1997b), while sillimanite and andalusite have orthorhombic structures with space groups $Pnnm$ and $Pbnm$, respectively (Yang et al., 1997a, 1997b). All three polymorphs of Al_2SiO_5 are found commonly in metamorphic rocks and are geologically important markers since they provide information about pressure and temperature of their formation and the type of metamorphism (Atherton, Brotherton, 1974; Klein, Hurlbut, 1995; Whitney, 2002).

Andalusite is a low-pressure and low-temperature phase, while kyanite is formed at high pressures and low temperatures, and sillimanite is formed at medium or low pressures and high temperatures (Klein, Hurlbut, 1995; Kerrick, 2018). The entropies and Gibbs free energies of the three minerals are very similar (Klein, Hurlbut, 1995; Oganov et al., 2001).

In nature, often two or three polymorphs of Al_2SiO_5 are found coexisting in the same rock. There are numerous examples with each of two-polymorph assemblages, i.e. andalusite + kyanite, kyanite + sillimanite and andalusite + sillimanite (Evans, Berti, 1986; Lux et al., 1986; Patti-son et al., 1991), and in many cases all three Al_2SiO_5 polymorphs coexist in a rock (Hietanen, 1956; Carey et al., 1992; Grover et al., 1992; Garcia-Casco, Torres-Roldan, 1996; Hiroi et al., 1998; Whitney, 2002; Sepahi et al., 2004; Gibson et al., 2004; Allaz et al., 2005; Sayab, 2006; Likhanov et al., 2009; Ali, 2010; Kim, Ree, 2010; Palin et al., 2012; Whitney, Samuelson, 2019; Baharfar et al., 2019; Gervais, 2019). Such coexistence indicates conditions of formation at a rock, corresponding to two- or three-phase equilibrium. Coexistence at normal conditions is due to high barriers of transitions, leading to metastable persistence of phases.

Numerous theoretical and experimental studies explored structural stability of different phases, the phase diagram, electronic and optical properties of Al_2SiO_5 phases. For example, Oganov and colleagues studied stable (Oganov, Brodholt, 2000) and metastable (Oganov et al., 2001) pressure-induced transitions. Zhu et al. predicted phase transition mechanisms between stable Al_2SiO_5 polymorphs using the evolutionary metadynamics method (Zhu et al., 2011), which is capable of giving crude atomistic mechanism, but not the kinetics of the transition.

Generally, transition state theory (TST) (Eyring, 1935) is used to estimate the reaction rate constants. A simplification to TST – the harmonic approximation – is most commonly used and transforms the kinetics estimation problem into another – seeking first-order saddle points on the complex multidimensional free energy surface (FES) and properties of this saddle point characterize the transition. One of the most popular techniques to study reaction paths is nudged elastic band (NEB) method (Jonsson et al., 1998; Henkelman et al., 2000; Henkelman, Jónsson, 2000), but the results of this method are highly dependent on the initial path. There are extensions of the NEB method allowing the study of solid-solid phase transitions, such as the solid-state NEB (SSNEB) (Caspersen, Carter, 2005), and in particular the generalized solid-state NEB (G-SSNEB) (Sheppard et al., 2012) and variable-cell NEB (VCNEB) (Qian et al., 2013).

Still, the search for the lowest-energy saddle point is not an easy task, especially for periodic systems – there are a huge (strictly speaking, infinite) number of possible initial paths (various atom-to-atom mappings and lattice-to-lattice mappings). The problem of mapping of crystal structures is essential for the initial path(s) generation. There are very few approaches that may help to do so, such as the algorithm developed by Stevanović and co-workers (Stevanović et al., 2018; Therrien et al., 2020) and the one developed by Munro et al. (2018), which are purely geometrical (dealing with mapping cell parameters and atomic positions, interatomic distances, angles, coordination polyhedra). However, the computational complexity of such methods grows exponentially with the number of atoms. Once a good initial approximation to the transition path is constructed, it can be refined by such methods as VCNEB or its analogs mentioned above.

Here we present a detailed study of the atomistic mechanisms of phase transitions between andalusite, sillimanite and kyanite.

METHODOLOGY

Initial structural models of the Al_2SiO_5 polymorphs were taken from experimental studies of Ralph et al. (Ralph et al., 1984) for andalusite and from Yang et al. (Yang et al., 1997a, 1997b) for kyanite and sillimanite. Then, these structures were relaxed. Structure relaxations and total energy calculations were performed using density functional theory (DFT) (Hohenberg, Kohn, 1964; Kohn, Sham, 1965) within the generalized gradient approximation (Perdew–Burke–Ernzerhof functional) (Perdew et al., 1996), and the projector augmented wave method (Blöchl, 1994; Kresse, Joubert, 1999) as implemented in the VASP (Kresse, Hafner, 1993, 1994; Kresse, Furthmüller, 1996) package. The plane-wave energy cutoff of 600 eV was

used, ensuring excellent convergence of total energies, forces and stresses. Crystal structures were relaxed until the maximum net force on atoms became less than $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$. The Monkhorst–Pack scheme (Monkhorst, Pack, 1976) was used to sample the Brillouin zone, using $4 \times 3 \times 3$ meshes for all three Al_2SiO_5 phases.

Paths of phase transitions were optimized using the variable-cell nudged-elastic-band (VCNEB) method (Qian et al., 2013) as implemented in the USPEX code (Oganov, Glass, 2006; Oganov et al., 2010, 2011). As we mentioned above, the VCNEB method requires an initial path to be selected. Here, the initial paths of the transition between different phases of Al_2SiO_5 were constructed using the algorithm of Stevanović et al. (Stevanović et al., 2018; Therrien et al., 2020). This algorithm searches for the mapping between the two structures, such that it minimizes the Euclidean distance between the positions of each atom in the initial and final structures. The algorithm consists of two steps. At the first stage, the most convenient representations of the initial and final structures are sought; it allows the optimal representation of unit cells of these structures (Stevanović et al., 2018; Therrien et al., 2020). At this stage, two unit cells are transformed to have the same number of atoms taking into account the total symmetry of nonequivalent supercells whose number is determined within the Hart–Forcade theory (Hart, Forcade, 2008). For each of the two structures, we seek for such unit cell settings (among all possible choices of the unit cell) that are closest to each other. At the second stage, atoms of the structure are placed back into two generated supercells and the algorithm finds such correspondence, or mapping, between the two structures that the total distance traveled by all the atoms from the initial to the final structure be minimal (Stevanović et al., 2018; Therrien et al., 2020). It is important to note that the mapping algorithm is not commutative; thus, for each pair of structures, the algorithm was used to generate two sets of pathways – forth and back (structure A → structure B and structure B → structure A). This geometric approach is crude and there is absolutely no guarantee that the generated path is indeed the optimal one. To increase our confidence that the optimal path is indeed found, for each of the transitions andalusite–kyanite, kyanite–sillimanite and andalusite–sillimanite, we took top ten paths produced by Stevanović algorithm, refined them using VCNEB method and for each transition, took the one with the lowest barrier.

The VCNEB calculations were done using the USPEX code (Oganov, Glass, 2006; Qian et al., 2013) employing forces and stresses calculated using the VASP code (Kresse, Hafner, 1993, 1994; Kresse, Furthmüller, 1996). The VCNEB calculation began with an initial transition path consisting of 20 intermediate structures (“images”). All three polymorphs have 32 atoms in the unit cell, and in all trajectories we considered all intermediate structures also had 32 atoms/cell. For accurate determination of transition states and intermediate minima corresponding to metastable transition states, we used the climbing image–descending image technique (Henkelman et al., 2000). The spring constants for the VCNEB method were varied from 3 to $6 \text{ eV}/\text{\AA}^2$. The halting criterion for the calculation was set as RMS (Root Mean Square forces) on images that are less than $0.003 \text{ eV}/\text{\AA}$. Crystal structures were visualized using VESTA software (Momma, Izumi, 2011).

COORDINATION NUMBER ANALYSIS

To understand better these reconstructive transitions, we focused on the changes in the bond network. For the determination of interatomic contacts, we used two approaches.

One approach was based on the Voronoi–Dirichlet partitioning of crystal structures. This is an attractive, unbiased and automatic, way to determine the (integer) coordination number of atom in any crystal structure.

https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08893110412331323170?casa_token=jBJw-5hZxjpIAAAAA:5R-LJpsQ4T3WIDI0At7w2FqrJ0U6pl8ejwSQQnu21TVdRCdR4mofSbZ9Iqn-jx_GhKVTutaPkFxTJ4pw

Another approach is to use Hoppe’s effective coordination number (ECoN) approach (Hoppe, 1979; Hoppe et al., 1989). This approach gives non-integer coordination numbers which change continuously as structure is continuously distorted, and its advantage is its continuous nature, where greater weight is given to stronger interactions. Here, each cation-anion

interaction comes with a weight, in general non-integer. The ECoN approach is based on the exponential decrease of the importance of interatomic contacts with distance.

For a given atom, the ECoN is defined as $E_{CoN} = \sum_i \omega_i$, where the sum runs over all the atoms in the environment of the chosen central atom. The weight of the i -th atom (ω_i) is defined as:

$$\omega_i = \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{av}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

with d_i the distance to atom I and d_{av} the weighted average distance, defined as:

$$d_{av} = \frac{\sum_i d_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{min}} \right)^6 \right]}{\sum_i \exp \left[1 - \left(\frac{d_i}{d_{min}} \right)^6 \right]}, \quad (2)$$

where d_{min} is the shortest distance to the central atom for the considered atomic species.

These two approaches allow us to understand how many interatomic contacts are broken and which new ones are formed during the transition.

RESULTS AND DISCUSSION

Crystal structures of the Al_2SiO_5 phases are shown in Fig. 1a–c. Gray, orange and green polyhedra shown in Fig. 1e–f correspond to 6-, 5- and 4-coordinate Al atoms. Blue polyhedra in Fig. 1g corresponds to silicon atoms, which are 4-fold coordinated in all of these structures.

First, we relaxed structures of all three Al_2SiO_5 phases at the pressures of 0 and 10 GPa. The lowest-enthalpy phase is andalusite at 0 GPa and kyanite at 10 GPa, which is in agreement with experiments and previous calculations (Oganov, Brodholt, 2000). As one can see in Fig. 2, all three phases are energetically close to each other. At 0 GPa, sillimanite is 10 meV/atom higher in energy than andalusite, and kyanite is 12 meV/atom above sillimanite. At 10 GPa, sillimanite is 60 meV/atom higher in enthalpy than kyanite and andalusite is 8 meV/atom above sillimanite.

First, let us consider the transition from andalusite to sillimanite at pressures of 0 and 10 GPa. Both structures have relatively similar orthorhombic cell parameters listed in Table 1. Given the similarity of unit cells and even of crystal structures, one might think that it is trivial to construct the optimal phase transition pathway and that it should be within the orthorhombic cell. We did this both at 0 GPa and 10 GPa, at each pressure constructing the initial pathways by using smooth variation of orthorhombic cell parameters and choosing such mapping of atomic coordinates that minimizes the total distance traveled by all the atoms. Then, we optimized these paths by the VCNEB method. The resulting pathways are presented in Figs. 3 and 4. As one can see, the energy barrier equals 0.389 eV/atom at 0 GPa and 0.353 eV/atom at 10 GPa. It is instructive that these are not the lowest-barrier paths. Considering non-trivial cell mappings, we found lower-barrier paths.

Thus, to describe phase transitions we generated six sets of initial pathways for the optimized structures at each pressure (kyanite → sillimanite, sillimanite → kyanite, kyanite → andalusite, andalusite → kyanite, andalusite → sillimanite and sillimanite → andalusite). The lowest-barrier transition profiles for each transformation at 0 and 10 GPa are shown in Figs. 5 and 6, respectively. For all transitions the symmetry of intermediate states is $P1$. These are all reconstructive phase transitions; barriers for each transition at both pressures are very high and the schemes of transitions with barrier values are presented in Fig. 7. Such high barriers imply that these transitions are kinetically feasible only at high temperatures (the lowest energy barrier is 0.255 eV/atom).

Supporting Materials present the full set of optimized barriers for each kind of transition (10 pathways for $A \rightarrow B$ and 10 pathways for $B \rightarrow A$).

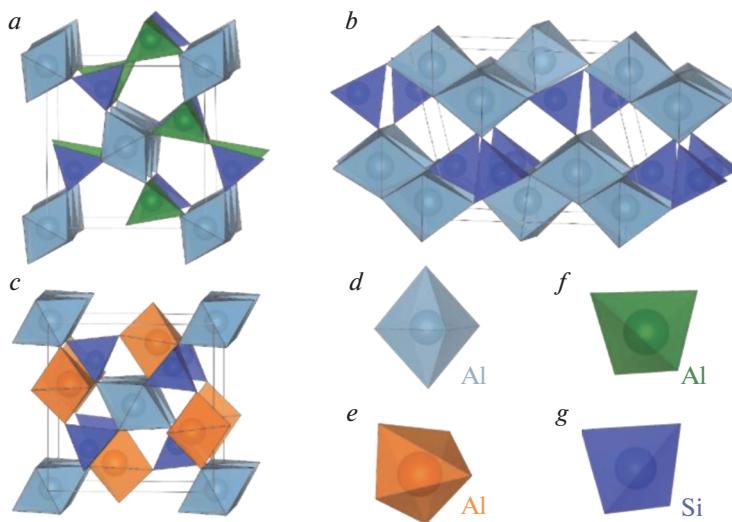


Fig. 1. Crystal structures of (a) sillimanite, (b) kyanite and (c) andalusite phases of Al_2SiO_5 . Oxygen atoms are located in the vertices of polyhedra; polyhedra of Al atoms in different structures and correspond to the (d) 6-, (e) 5- and (f) 4-coordinate atoms; (g) tetrahedral coordination of Si atom.

Рис. 1. Кристаллические структуры (a) силиманиита, (b) кианита и (c) андалузита фаз Al_2SiO_5 . Атомы кислорода расположены в вершинах полизидров; полизидры атомов Al в различных структурах соответствуют (d) 6-, (e) 5- и (f) 4-координатным атомам; (g) тетраэдрическая координация атома Si.

Looking at the changes of coordination numbers along transition pathways, we found that SiO_4 tetrahedra are preserved during all transitions and there are no changes in the coordination number of silicon. Indeed, Si–O bonds are the strongest here and, naturally, they are perturbed the least. The change of coordination of Al atoms is much more complex and informative – it provides more insights into the transition nature. Figures 8 and 9 show the change of the average coordination number of Al atoms (obtained using Voronoi–Dirichlet partitioning) during all transitions at 0 GPa and 10 GPa, respectively. Figures 10 and 11 present the change of average ECoN of Al atoms during all transitions at 0 GPa and 10 GPa, respectively. Note that the averaging involves all Al atoms (including those which are 6-coordinate in three polymorphs – during transitions, their coordination numbers also change). Transition states have the lowest average coordination number (CN) of Al atoms along the pathway, which is easy to understand – a large number of all Al–O bonds have been broken, while the new ones have not yet been formed.

Table 1. Lattice parameters for orthorhombic structures of andalusite and sillimanite at the pressure of 0 and 10 GPa: theoretical results and experimental data (Ralph et al., 1984; Yang et al., 1997b)

	VASP, 0 GPa	Experiment, 0 GPa	VASP, 10 GPa
Andalusite	$a = 5.610 \text{ \AA}$	$a = 5.557 \text{ \AA}$	$a = 5.534 \text{ \AA}$
	$b = 7.868 \text{ \AA}$	$b = 7.798 \text{ \AA}$	$b = 7.647 \text{ \AA}$
	$c = 7.973 \text{ \AA}$	$c = 7.903 \text{ \AA}$	$c = 7.821 \text{ \AA}$
Sillimanite	$a = 5.816 \text{ \AA}$	$a = 5.777 \text{ \AA}$	$a = 5.754 \text{ \AA}$
	$b = 7.568 \text{ \AA}$	$b = 7.488 \text{ \AA}$	$b = 7.415 \text{ \AA}$
	$c = 7.772 \text{ \AA}$	$c = 7.681 \text{ \AA}$	$c = 7.559 \text{ \AA}$

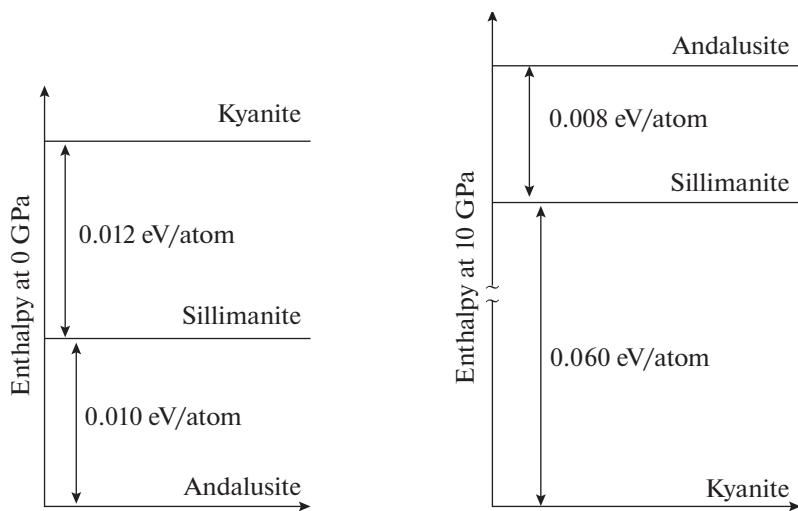


Fig. 2. Enthalpy differences between Al_2SiO_5 phases at 0 GPa and 10 GPa.

Рис. 2. Разности энталпий между фазами Al_2SiO_5 при 0 и 10 ГПа.

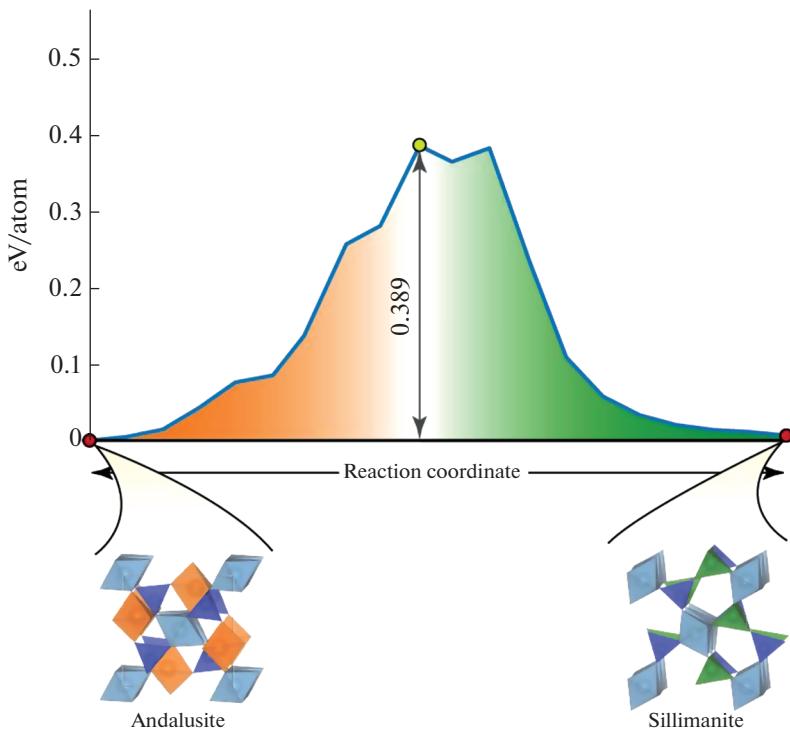


Fig. 3. Enthalpy profile of andalusite-sillimanite transition at 0 GPa for the path involving standard crystallographic unit cells.

Рис. 3. Профиль энталпии перехода андалузит-силлиманит при 0 ГПа для пути перехода в стандартных кристаллографических элементарных ячейках.

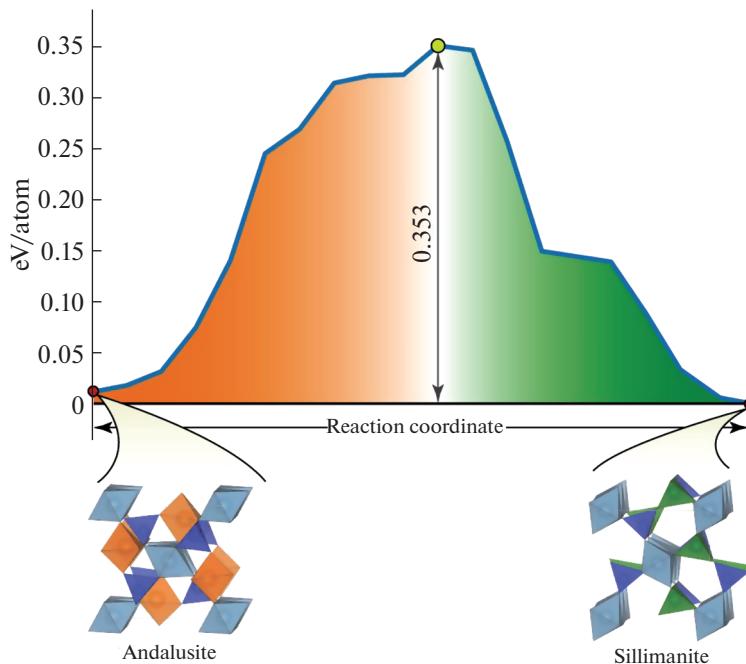


Fig. 4. Enthalpy profile of andalusite-sillimanite transition at 10 GPa for the path involving standard crystallographic unit cells.

Рис. 4. Профиль энталпии перехода андалузит-силлиманит при 10 ГПа для пути перехода в стандартных кристаллографических элементарных ячейках.

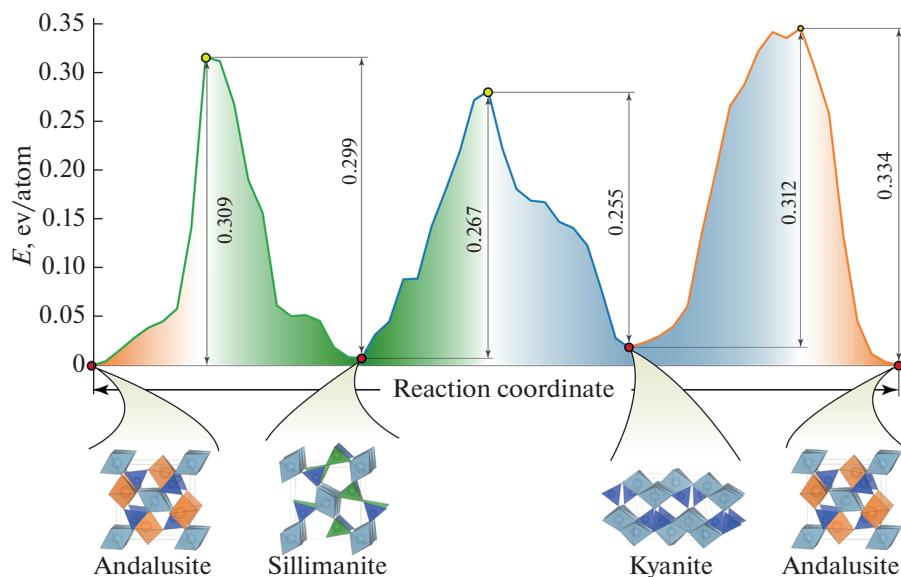


Fig. 5. Enthalpy profile of all three transitions at 0 GPa.

Рис. 5. Профиль энталпии всех трех переходов при 0 ГПа.

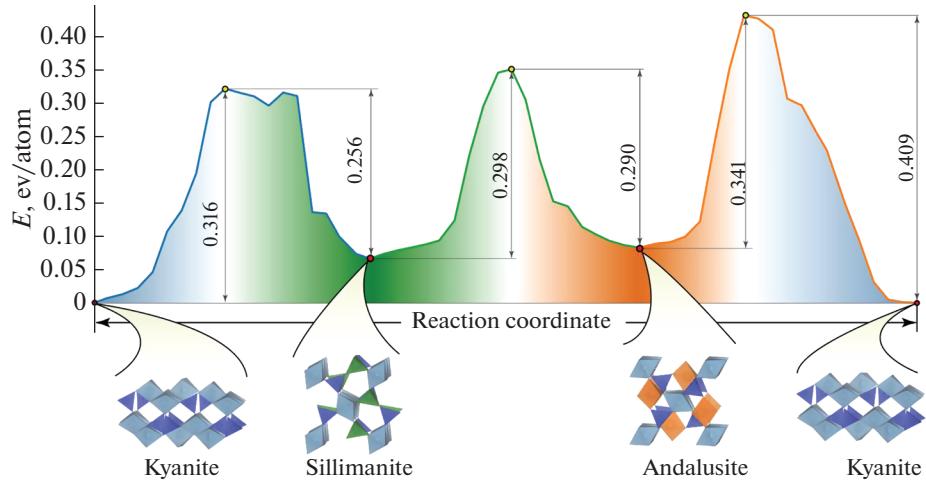


Fig. 6. Enthalpy profile of all three transitions at 10 GPa.

Рис. 6. Профиль энталпии всех трех переходов при 10 ГПа.

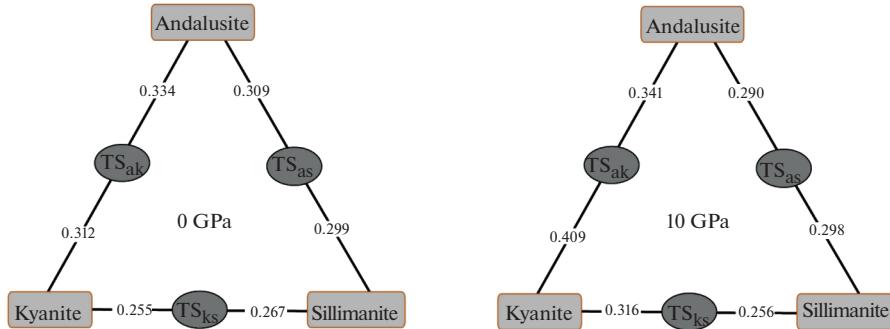


Fig. 7. Calculated enthalpy barriers for transitions at 0 and 10 GPa.

Рис. 7. Рассчитанные энталпийные барьеры для переходов при 0 и 10 ГПа.

We find that the lowest-barrier transition mechanisms are different at 0 and 10 GPa. For andalusite-sillimanite transition at 0 GPa, the changes of coordination are more complex than at 10 GPa. In general, at high pressure the decrease of the average coordination number in the activated state is smaller.

Two remarks must be made. First, the discussed mechanisms of transitions are the best among those tested, i.e., have the lowest activation barrier and other mechanisms with a lower transition barrier are not excluded since global optimization of phase transition paths was not performed and robust methods for doing so do not exist yet. However, the procedure we use, combining a geometric selection of the “easiest” paths and detailed exploration of these to find the lowest-energy path, should give results close or identical to a full global search. Second, the presented phase transition mechanisms are based on the mean-field approximation, where all unit cells undergo the same changes simultaneously. In reality, first-order phase transitions proceed via nucleation and growth, making the mean-field approximation a rough, but crystallographically and intuitively attractive, model. A more realistic study of nucleation

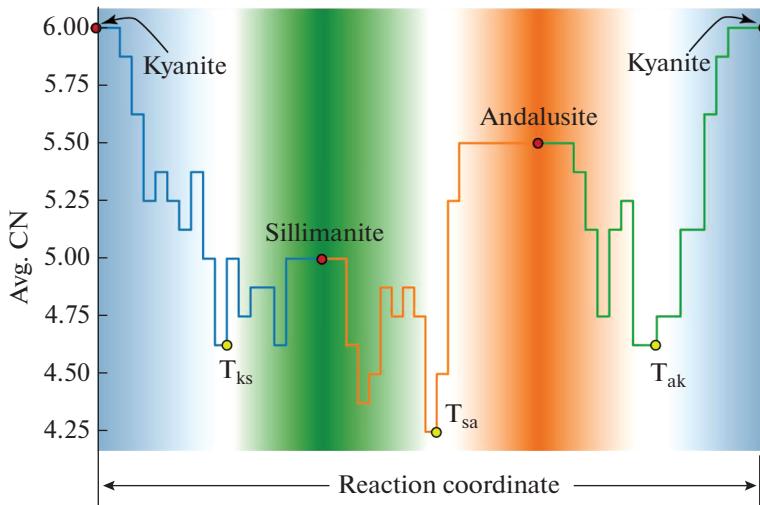


Fig. 8. Average coordination number of Al atoms for all three transitions at 0 GPa.

Рис. 8. Среднее координационное число атомов Al для всех трех переходов при 0 ГПа.

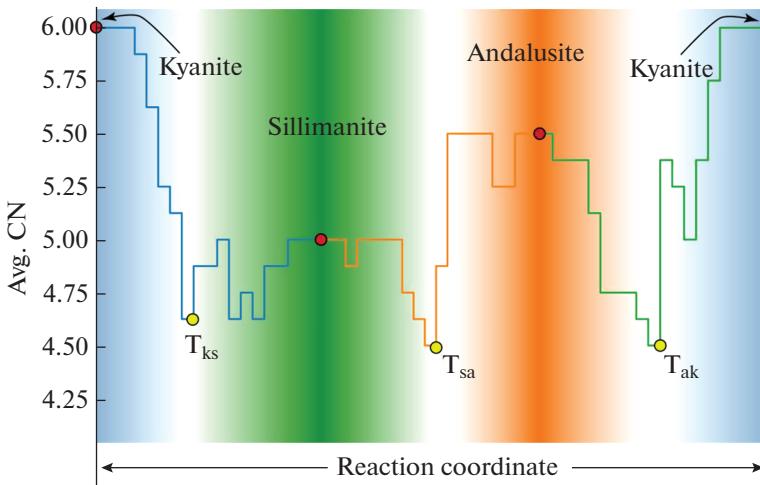


Fig. 9. Average coordination number of Al atoms for all three transitions at 10 GPa.

Рис. 9. Среднее координационное число атомов Al для всех трех переходов при 10 ГПа.

and growth phenomena requires much larger systems (including thousands of atoms) and advanced sampling methods such as transition path sampling (Bolhuis et al., 2002). Transition path sampling method (also implemented in the USPEX code) requires a good mean-field starting model (and our work shows how to obtain it), but this method expensive to be done at *ab initio* level, and requires a very accurate force field – machine learning force fields are promising in this regard.

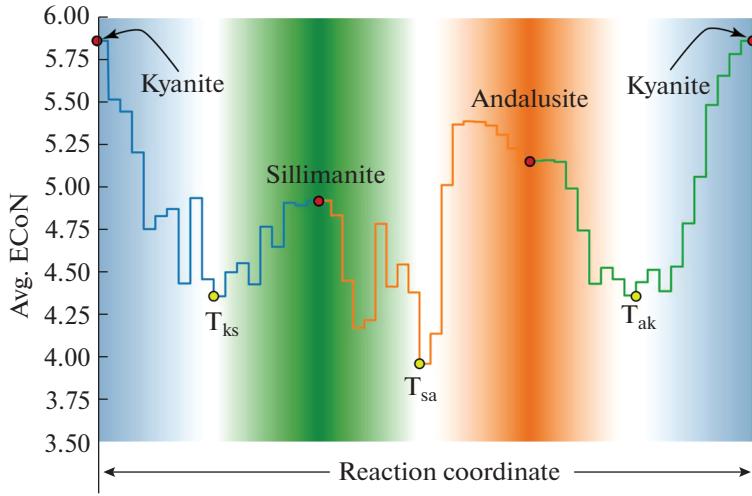


Fig. 10. Average effective coordination number (ECoN) of Al atoms for all three transitions at 0 GPa.

Рис. 10. Среднее эффективное координационное число (ECoN) атомов Al для всех трех переходов при 0 ГПа.

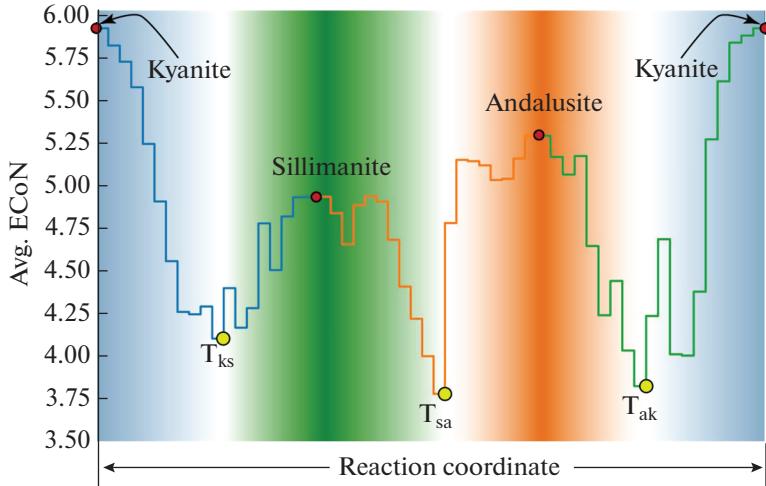


Fig. 11. Average effective coordination number (ECoN) of Al atoms for all three transitions at 10 GPa.

Рис. 11. Среднее эффективное координационное число (ECoN) атомов Al для всех трех переходов при 10 ГПа.

CONCLUSIONS

We show that even if structures are geometrically similar and have similar unit cell parameters (as andalusite and sillimanite), the construction of the transition path is non-trivial and one should not rely on intuitively “obvious” mappings. Moreover, we showed that the mechanism of the same transition changes with pressure. Using state-of-the-art methodologies, we have studied the atomistic mechanisms of phase transitions between the Al_2SiO_5 polymorphs

(andalusite, sillimanite and kyanite) at pressures of 0 and 10 GPa. First, we generated a number of closest mappings between each pair of structures. Then, the variable-cell nudged-elastic-band (VCNEB) method was used for optimizing these paths, allowing us to choose the lowest-barrier path, for which we analyzed the evolution of coordination numbers along the transition path. Our work shows that due to significant changes of coordination numbers (breaking of many bonds), all transitions among Al_2SiO_5 polymorphs have very high barriers, which explains the coexistence of these polymorphs for many millions of years in nature – and that coexistence allows Al_2SiO_5 polymorphs to be widely used for determining $P-T$ -conditions of rock formation.

SUPPORTING INFORMATION AVAILABLE

Detailed description of the evolution of cell parameters during transitions, geometries of transition states and a full set of optimized pathways for each transition (from andalusite to kyanite, from kyanite to sillimanite and from sillimanite to andalusite) at 0 GPa and 10 GPa.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge funding from Russian Ministry of Science and Higher Education (grant 2711.2020.2 to leading scientific schools). All calculations were performed on Oleg supercomputer of our laboratory. We thank K.A. Gorskikh for assistance with figures.

REFERENCES

- Ali A.* The tectono-metamorphic evolution of the Balcooma Metamorphic Group, north-eastern Australia: A multidisciplinary approach. *J. Metamorph. Geol.* **2010**. Vol. 28. P. 397–422.
- Allaz J., Maeder X., Vannay J.C., Steck A.* Formation of aluminosilicate-bearing quartz veins in the Simano nappe (Central Alps): Structural, thermobarometric and oxygen isotope constraints. *Schweizerische Mineral. und Petrogr. Mitteilungen*. **2005**. Vol. 85. P. 191–214.
- Aryal S., Rulis P., Ching W.Y.* Density functional calculations of the electronic structure and optical properties of aluminosilicate polymorphs (Al_2SiO_5). *Amer. Miner.* **2008**. Vol. 93. P. 114–123.
- Atherton M.P., Brotherton M.S.* Metamorphic index minerals in the Eastern Dalradian. *Scottish J. Geol.* **1974**. Vol. 9. P. 321–324.
- Baharfar A.-A., Whitney D.L., Pang K.-N., Chung S.-L., Iizuka Y.* Petrology, geothermobarometry, and $P-T$ path of spinel-bearing symplectite migmatites from the Simin area, Hamedan, Sanandaj-Sirjan Zone, Iran. *Turkish J. Earth Sci.* **2019**. Vol. 28. P. 275–298.
- Belogurova O.A., Grishin N.N.* Carbidized heat insulation materials from kyanite ore. *Refract. Ind. Ceram.* **2012**. Vol. 53. P. 26–30.
- Blöchl P.E.* Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. **1994**. Vol. 50. P. 17953–17979.
- Bolhuis P.G., Chandler D., Dellago C., Geissler P.L.* Transition path sampling: throwing ropes over rough mountain passes, in the dark. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**. Vol. 53. P. 291–318.
- Burnham C.W.* Refinement of the crystal structure of sillimanite. *Zeit. Krist.* **1963**. Vol. 118. P. 127–148.
- Carey J.W., Rice J.M., Grover T.W.* Petrology of aluminous schist in the Boehls Butte region of northern Idaho: geologic history and aluminum-silicate phase relations. *Amer. J. Sci.* **1992**. Vol. 292. P. 455–473.
- Caspersen K.J., Carter E.A.* Finding transition states for crystalline solid-solid phase transformations. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**. Vol. 102. P. 6738–6743.
- Evans B.W., Bert J.W.* Revised metamorphic history for the Chiwaukum Schist, North Cascades, Washington. *Geology*. **1986**. Vol. 14. P. 695.
- Eyring H.* The activated complex in chemical reactions. *J. Chem. Phys.* **1935**. Vol. 3. P. 63–71.
- Garcia-Casco A., Torres-Roldan R.L.* Disequilibrium induced by fast decompression in St-Bt-Grt-Ky-Sil-And metapelites from the Betic Belt (Southern Spain). *J. Petrol.* **1996**. Vol. 37. P. 1207–1239.
- Gervais F.* Three modes of isograd formation in the northern Monashee Complex of the Canadian Cordillera. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2019**. Vol. 478. P. 373–388.
- Gibson G.M., Peljo M., Chamberlain T.* Evidence and timing of crustal extension versus shortening in the early tectonothermal evolution of a Proterozoic continental rift sequence at Broken Hill, Australia. *Tectonics*. **2004**. Vol. 23. TC5012. P. 1–20.
- Grover T.W., Rice J.M., Carey J.W.* Petrology of aluminous schist in the Boehls Butte region of northern Idaho: phase equilibria and $P-T$ evolution. *Amer. J. Sci.* **1992**. Vol. 292. P. 474–507.
- Harben P.W.* The industrial minerals handbook: a guide to markets, specifications and prices. Industrial Minerals Information, Ltd., **2002**.

- Hart G.L.W., Forcade R.W.* Algorithm for generating derivative structures. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**. Vol. 77. P. 1–12.
- Henkelman G., Jónsson H.* Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.* **2000**. Vol. 113. P. 9978–9985.
- Henkelman G., Überuaga B.P., Jónsson H.* A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.* **2000**. Vol. 113. P. 9901–9904.
- Hietanen A.* Kyanite, andalusite and sillimanite in the schist in Boels Butte quadrangle, Idaho. *Amer. Miner.* **1956**. Vol. 41. P. 1–27.
- Hiroi Y., Kishi S., Nohara T., Sato K., Goto J.* Cretaceous high-temperature rapid loading and unloading in the Abukuma metamorphic terrane, Japan. *J. Metamorph. Geol.* **1998**. Vol. 16. P. 67–81.
- Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**. Vol. 136. P. B864–B871.
- Hoppe R.* Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift für Krist. – Cryst. Mater.* **1979**. Vol. 150. P. 23–52.
- Hoppe R., Voigt S., Glaum H., Kissel J., Müller H.P., Bernet K.* A new route to charge distributions in ionic solids. *J. Less-Common Met.* **1989**. Vol. 156. P. 105–122.
- Jonsson H., Mills G., Jacobsen K.W.* Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In: *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific, **1998**. p. 385–404.
- Kerrick D.M.* The Al_2SiO_5 polymorphs. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2018**.
- Kim H.S., Ree J.H.* P-T modeling of kyanite and sillimanite paramorphs growth after andalusite in late Paleozoic Pyeongan Supergroup, South Korea: Implication for metamorphism during the Mesozoic tectonic evolution. *Lithos*. **2010**. Vol. 118. P. 269–286.
- Klein C., Hurlbut C.* Manual of mineralogy (by James D. Dana). **1995**.
- Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**. Vol. 140. P. A1133–A1138.
- Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. **1996**. Vol. 54. P. 11169–11186.
- Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metalamorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*. **1994**. Vol. 49. P. 14251–14269.
- Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*. **1993**. Vol. 47. P. 558–561.
- Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. **1999**. Vol. 59. P. 1758–1775.
- Likhonov I.I., Reverdatto V.V., Kozlov P.S., Popov N.V.* Kyanite–sillimanite metamorphism of the Precambrian complexes, Transangarian region of the Yenisei Ridge. *Russ. Geol. Geophys.* **2009**. Vol. 50. P. 1034–1051.
- Lux D.R., DeYoreo J.J., Guldotti C.V., Decker E.R.* Role of plutonism in low-pressure metamorphic belt formation. *Nature*. **1986**. Vol. 323. P. 794–797.
- McMichael B.* Aluminosilicate minerals. Refractories steel the Show. *Ind. Miner.* **1990**. P. 27–43.
- Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**. Vol. 44. P. 1272–1276.
- Monkhorst H.J., Pack J.D.* Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. **1976**. Vol. 13. P. 5188–5192.
- Munro J.M., Akamatsu H., Padmanabhan H., Liu V.S., Shi Y., Chen L.Q., Vanleeuwen B.K., Dabo I., Gopalan V.* Discovering minimum energy pathways via distortion symmetry groups. *Phys. Rev. B*. **2018**.
- Oganov A.R., Brodholt J.P.* High-pressure phases in the Al_2SiO_5 system and the problem of aluminous phase in the Earth's lower mantle: ab initio calculations. *Phys. Chem. Miner.* **2000**. Vol. 27. P. 430–439.
- Oganov A.R., Glass C.W.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *J. Chem. Phys.* **2006**. Vol. 124. P. 1–15.
- Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M.* How evolutionary crystal structure prediction works – and why. *Acc. Chem. Res.* **2011**. Vol. 44. P. 227–237.
- Oganov A.R., Ma Y., Lyakhov A.O., Valle M., Gatti C.* Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials. *Rev. Miner. Geochem.* **2010**. Vol. 71. P. 271–298.
- Oganov A.R., Price G.D., Brodholt J.P.* Theoretical investigation of metastable Al_2SiO_5 polymorphs. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2001**. Vol. 57. P. 548–557.
- Ohuchi F.S., Ghose S., Engelhard M.H., Baer D.R.* Chemical bonding and electronic structures of the Al_2SiO_5 polymorphs, andalusite, sillimanite, and kyanite: X-ray photoelectron-and electron energy loss spectroscopy studies. *Amer. Miner.* **2006**. Vol. 91. P. 740–746.
- Palin R.M., Searle M.P., Waters D.J., Horstwood M.S.A., Parrish R.R.* Combined thermobarometry and geochronology of peraluminous metapelites from the Karakoram metamorphic complex, North Pakistan: New insight into the tectonothermal evolution of the Baltoro and Hunza Valley regions. *J. Metamorph. Geol.* **2012**. Vol. 30. P. 793–820.
- Pattison D.R.M., Tracy R.J., Kerrick D.M.* Contact metamorphism. In: *Contact Metamorphism*. Ed. D.M. Kerrick. Rev. Miner. Ceochem. P. 105–206.

- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**. Vol. 77. P. 3865–3868.
- Qian G., Dong X., Zhou X., Tian Y., Oganov A.R., Wang H.-T.* Variable cell nudged elastic band method for studying solid–solid structural phase transitions. *Comput. Phys. Commun.* **2013**. Vol. 184. P. 2111–2118.
- Ralph R.L., Finger L.W., Hazen R.M., Ghose S.* Compressibility and crystal structure of andalusite at high pressure. *Amer. Miner.* **1984**. Vol. 69. P. 513–519.
- Sayab M.* Decompression through clockwise P-T path: implications for early N-S shortening orogenesis in the Mesoproterozoic Mt Isa Inlier (NE Australia). *J. Metamorph. Geol.* **2006**. Vol. 24. P. 89–105.
- Schmidt M.W., Poli S., Comodi P., Zanazzi P.F.* High-pressure behavior of kyanite: Decomposition of kyanite into stishovite and corundum. *Amer. Miner.* **1997**. Vol. 82. P. 460–466.
- Schneider H., Komarneni S.* Basic properties of mullite, in: *Mullite*. Wiley Online Library, **2005**. P. 141–155.
- Schneider H., Schreuer J., Hildmann B.* Structure and properties of mullite – a review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**. Vol. 28. P. 329–344.
- Sepehi A.A., Whitney D.L., Baharifar A.A.* Petrogenesis of andalusite–kyanite–sillimanite veins and host rocks, Sanandaj–Sirjan metamorphic belt, Hamadan, Iran. *J. Metamorph. Geol.* **2004**. Vol. 22. P. 119–134.
- Sheppard D., Xiao P., Chemelewski W., Johnson D.D., Henkelman G.* A generalized solid-state nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.* **2012**. Vol. 136. P. 074103.
- Skog A.J., Moore R.E.* Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **1988**. Vol. 67. P. 1180–1185.
- Stevanović V., Trottier R., Musgrave C., Therrien F., Holder A., Graf P.* Predicting kinetics of polymorphic transformations from structure mapping and coordination analysis. *Phys. Rev. Mater.* **2018**. Vol. 2. P. 033802.
- Therrien F., Graf P., Stevanović V.* Matching crystal structures atom-to-atom. *J. Chem. Phys.* **2020**. Vol. 152.
- Whitney D.L.* Coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite: Sequential formation of three Al_2SiO_5 polymorphs during progressive metamorphism near the triple point, Sivrihisar, Turkey. *Amer. Miner.* **2002**. Vol. 87. P. 405–416.
- Whitney D.L., Samuelson W.J.* Crystallization sequences of coexisting andalusite, kyanite, and sillimanite, and a report on a new locality: Lesjaverk, Norway. *Eur. J. Miner.* **2019**. Vol. 31. P. 731–737.
- Yang H., Downs R.T., Finger L.W., Hazen R.M., Prewitt C.T.* Compressibility and crystal structure of kyanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. *Amer. Miner.* **1997a**. Vol. 82. P. 467–474.
- Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T., Downs R.T.* Compressibility and crystal structure of sillimanite, Al_2SiO_5 , at high pressure. *Phys. Chem. Miner.* **1997b**. Vol. 25. P. 39–47.
- Zhang W., Meng Q., Dai W.* Research on application of kyanite in plastic refractory. *Chinese J. Geochim.* **2013**. Vol. 32. P. 326–330.
- Zhu Q., Oganov A.R., Lyakhov A.O.* Evolutionary metadynamics: a novel method to predict crystal structures. *Cryst. Eng. Comm.* **2011**. P. 1–7.

МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПОЛИМОРФАХ Al_2SiO_5

А. И. Самцевич^a, *, А. Р. Оганов^a, **

^aСколковский институт науки и технологий, Большой бульв., 30, стр. 1, Москва, 121205 Россия

*e-mail: A.Samtsevich@skoltech.ru,

**e-mail: A.Oganov@skoltech.ru

Поступила в редакцию 26.05.2021 г.

После доработки 07.07.2021 г.

Принята к публикации 18.08.2021 г.

В природе Al_2SiO_5 существует в виде трех полиморфов: кианита, андалузита и силлиманита, которые часто сосуществуют в одной и той же породе. В этой работе мы подробно изучили механизмы структурных фазовых переходов между всеми тремя фазами Al_2SiO_5 – кианит–andalузитом, андалузит–силлиманитом и кианит–силлиманитом при давлениях 0 и 10 ГПа. Пути фазового перехода с наименьшими энергетическими барьерами найдены путем построения ряда наиболее геометрически выгодных путей и их оптимизации с помощью метода упругой ленты с варьируемой ячейкой (VCNEB). В результате мы получаем представление о природе структурных изменений между полиморфами Al_2SiO_5 , существовании фаз друг с другом и путях превращения.

Ключевые слова: полиморфы Al_2SiO_5 , механизмы фазовых переходов, теория функционала плотности

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**GRAIN BOUNDARIES IN MINERALS: ATOMIC STRUCTURE,
PHASE TRANSITIONS, AND EFFECT ON STRENGTH OF POLYCRYSTALS**

© 2021 г. А. В. Mazitov^{1, 2, *} and A. R. Oganov^{3, **}

¹*Moscow Institute of Physics and Technology, Institutsky lane, 9, Dolgoprudny, 141700 Russia*

²*Dukhov Research Institute of Automatics (VNIIA), Suschevskaya str., 22, Moscow, 127055 Russia*

³*Skolkovo Institute of Science and Technology, Skolkovo Innovation Center,
Nobel str., 3, Moscow, 121205 Russia*

*e-mail: arslan.mazitov@phystech.edu

**e-mail: a.r.oganov@mail.ru

Received June 10, 2021; Revised July 8, 2021; Accepted August 18, 2021

Grain boundaries (GBs) and interfaces in polycrystalline materials are significant research subjects in the field of materials science. Despite a more than 50-year history of their study, there are still many open questions. The main challenge in studying interfacial structures is the extreme complexity of their experimental and theoretical observation and description. The presence of phase-like states at grain boundaries called *complexions* requires even more effort in their study. Here, we demonstrate the effect of grain boundaries on the properties of polycrystalline minerals on the example of the Σ5(310)[001] grain boundary in periclase (MgO). Using the combination of extended evolutionary algorithm USPEX and modern machine-learning interatomic potentials, we explore the configuration space of the specified grain boundary and predict its possible phase-like states. In addition to the widely studied CSL-type structure, we found several stable GB complexions with various atomic densities at the boundary plane. Analysis of grain boundary excess volume of the structures revealed the successive stages of GB failure under the tensile stress applied in the normal direction of the boundary plane. Our results demonstrate that interfacial chemistry and structural diversity can be surprisingly rich even in seemingly simple and thoroughly investigated materials. The phenomena we observe here are not unique to MgO and should be general.

Keywords: crystal structure prediction, grain boundaries, grain boundary complexions, machine learning, interatomic potentials, density functional theory

DOI: 10.31857/S086960552105004X

INTRODUCTION

Grain boundaries and interfaces are known to strongly influence the mechanical and transport behavior of polycrystalline materials (Sutton, Balluffi, 1995). Many efforts have been made in the last decades (Panchal et al., 2013) to establish the relation between local interfacial structure and chemistry and various phenomena such as microstructure evolution (Mott, 1948; Beck, Sperry, 1950; Burke, Turnbull, 1952), segregation (Lejček et al., 2017), creep (Langdon, 1970; Raj, Ashby, 1971; Watanabe, 1982; Chen, Schuh, 2007), fatigue (Tanaka et al., 1986; Sangid et al., 2011; Sangid, 2013; Musinski, McDowell, 2016), fracture (Watanabe, Tsukada, 1999, 2004) and corrosion (Lin et al., 1995; Lehockey et al., 1997; Shimada et al., 2002). The intrinsic complexity of both homo- and heterophase interfaces requires at least five parameters to uniquely describe their misorientation angle and boundary plane orientation (Sutton, Balluffi, 1995). Thus, various approaches including Coincidence Site Lattice (CSL) and Displacement Shift Complete (DSC) lattice (Sutton, Balluffi, 1995), dichromatic patterns

and complexes (based on Shubnikov groups) (Shubnikov, Koptsik, 1972; Pond, Bollmann, 1979; Pond, Vlachavas, 1983), and Bollman's 0-lattice theory (Bollmann, 1967; Smith, Pond, 1976) were introduced to provide this description. Recent experimental studies show that the chemical and structural diversity of grain boundaries (GBs) can be even greater. According to Dillon et al. (Dillon et al., 2007; Dillon, Harmer, 2007), and Cantwell et al. (Cantwell et al., 2014, 2016), GBs can demonstrate phase-like behavior similarly to bulk crystals and undergo first-order transitions called *complexion* transitions at the same macroscopic crystallographic parameters. This makes the study of grain boundary structure and its relation to the properties of materials even more difficult.

Experimental observation of grain boundaries and complexion transitions at the atomic scale is extremely complicated since it requires a thorough sample growth and preparation followed by accurate *in situ* high-resolution microscopy analysis in ultrahigh vacuum (Chen et al., 2008; Cantwell et al., 2020). On the other hand, theoretical simulations of GBs are relatively cheap since they are often carried out within classical molecular dynamics with empirical interatomic potentials, where CSL theory is used for creating the initial orientation of crystallites (Bére et al., 2002; Uberuaga, Bai, 2011; Uberuaga et al., 2013; Frolov et al., 2013, 2015; Fujii et al., 2019). However, this approach cannot provide a general description of all GB phases and complexion transitions for given GB crystallographic parameters, being limited only to manually prepared structural patterns. Furthermore, such calculations can suffer from inaccuracy of both CSL approximation and errors of empirical interatomic potentials. Despite the non-trivial nature of the problem, an effective method of grain boundary structure prediction based on evolutionary algorithm USPEX (Oganov, Glass, 2006; Oganov et al., 2011; Lyakhov et al., 2013), was recently proposed and successfully applied to the study of GB phase behavior in elemental metals (Frolov, Setyawan et al., 2018; Frolov, Zhu et al., 2018; Zhu et al., 2018; Meiners et al., 2020).

EVOLUTIONARY ALGORITHM

Here, we extend this method to grain boundaries in compounds, and boost its efficiency and reliability by using accurate machine learning interatomic potentials. USPEX was previously used to study bulk crystals at zero and finite temperatures (Kruglov et al., 2021), free surfaces (Zhu et al., 2013), two-dimensional materials (Zhou et al., 2016), epitaxial thin films (Mazitov, Oganov, 2021), nanoclusters (Lepeshkin et al., 2018), and grain boundaries in single-component systems (Zhu et al., 2018). The interface system in our method is represented by a thick slab immersed in vacuum and consisting of three parts: two bulk regions and an interfacial region located between them (Fig. 1).

Our algorithm optimizes the structure of the interface keeping bulk regions unchanged. The first generation of individuals is produced with a topological random structure generator (Bushlanov et al., 2019), while all subsequent generations are created by variation operators using the best representatives of the previous generation as parents. There are four variation operators implemented in our method: (1) heredity, (2) softmutation, (3) transmutation, and (4) addition/deletion. The first one creates offspring from two randomly sliced parents by combining their fragments. The remaining operators act on the structure of a single parent by shifting the atoms along with the softest vibrational modes (2), changing the chemical identity of some atoms (3), and adding (or deleting) the atoms according to their coordination number (4). A certain percentage of random structures are included in each generation to ensure diversity of the population. All structures are relaxed and ranked by fitness function based on their energy. This process is repeated iteratively until the set of the fittest individuals remains unchanged for a sufficiently large number of generations.

MACHINE LEARNING INTERATOMIC POTENTIALS

The evolutionary search typically requires hundreds or even thousands of structure relaxations, which should be performed with high accuracy to properly determine the ground state of the system. In contrast to crystal structures, the atomic structures of computationally studied grain boundaries are usually larger by an order of magnitude, which makes their prediction

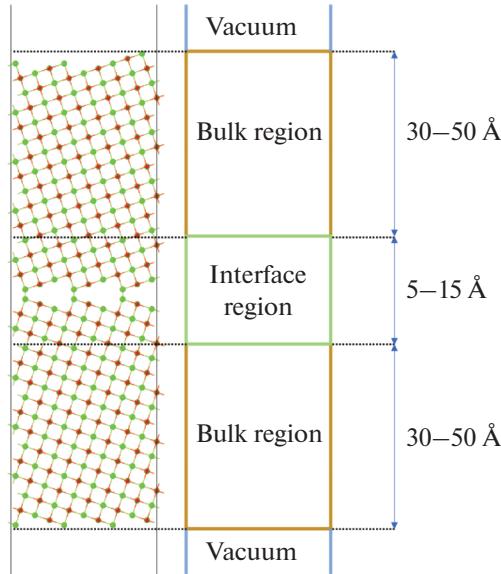


Fig. 1. Representation of interfaces in our evolutionary algorithm. Structure optimization is performed in the interface region, while the bulk regions are frozen. Both bulk regions end up with free surfaces followed by vacuum layers that exclude the periodic replica interactions. Thickness of the interface region is 5 to 15 Å, while the bulk regions are usually 30 to 50 Å thick.

Рис. 1. Модель межзеренной границы в нашем эволюционном алгоритме. Оптимизация структуры происходит в приграничной области, в то время как области кристаллитов остаются фиксированными в ходе расчета. Обе области кристаллитов оканчиваются свободными поверхностями, за которыми следует слой вакуума, исключающий взаимодействие периодических копий межзеренной границы друг с другом. Толщина приграничной области находится в диапазоне от 5 до 15 Å, в то время как области кристаллитов обычно имеют толщину от 30 до 50 Å.

with the usage of *ab initio* relaxation practically unfeasible. Previous studies of grain boundaries in simple metals (Frolov et al., 2015, 2016; Frolov, Zhu et al., 2018; Meiners et al., 2020; Zhu et al., 2018) show that classical interatomic potentials in principle can be utilized for their simulation and structure prediction. However, the accuracy of these potentials is not always sufficient to reliably determine the ground state, both for bulk crystals and for grain boundaries. In this work, we replace classical potentials with an accurate machine learning (ML) interatomic potential using the MTP package (Shapeev, 2016), and utilize the two-stage relaxation scheme with two separately trained potentials. The first potential was actively trained on relaxation trajectories of random crystal structures generated by USPEX. It is designed to operate in a wide region of the phase space and perform the initial crude relaxation. The second potential was trained on molecular dynamics trajectories of bulk supercells with the addition of point defects and random deformations of the unit cell. Since there were no structures with free surfaces and grain boundaries in such a training set, we extended it with GB structures randomly generated with USPEX and preliminarily relaxed with the first potential. The resulting training set represents a relatively narrow region of the phase space, while the corresponding interatomic potentials turn out to be more accurate and can be used for a final structure relaxation. Data on energies, interatomic forces and stresses of the structures were obtained with density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (Perdew et al., 1996) and projector-augmented wave method (Blochl, 1994; Kresse, Joubert, 1999), as implemented in VASP code (Kresse, Furthmuller, 1996). Accuracy of the second interatomic po-

Table 1. Comparison of equilibrium lattice constant a_0 and elastic constants of MgO calculated with DFT and MTP.

Таблица 1. Сравнение равновесной постоянной решетки и упругих постоянных MgO, вычисленных с помощью DFT и MTP.

	a_0 , Å	C_{11} , GPa	C_{12} , GPa	C_{44} , GPa
MTP	4.252	285	101	154
DFT	4.249	272	90	143

tential in prediction of equilibrium lattice constant a_0 and elastic constants C_{11} , C_{12} , and C_{44} is given in Table 1. For more information on ML interatomic potentials, the reader is referred to work (Podryabinkin, Shapeev, 2017).

RESULTS

We applied our method to study the atomic structure of $\Sigma 5(310)[001]$ grain boundaries in mineral periclase (MgO). This boundary is a symmetric tilt boundary resulting from the simultaneous rotation of two (310) surface slabs by an angle of 36.9° around the [001] axis. Our choice of this particular GB orientation was conditioned by a presence of a sufficient number of studies in the literature suitable for comparison of the results. Being probably the most studied metal oxide, MgO is commonly utilized as a model system for more complex oxides. Grain boundaries are known to significantly affect various properties of polycrystalline metal oxides in a wide range of practically important applications, such as MOSFETs (Kukli et al., 2002; Yanev et al., 2008), fuel cells (Maier, 2000; Suzuki et al., 2001), gas sensors (Kosacki et al., 2005; Dey, 2018), varistors (Clarke, 1999), SQUIDs and high-Tc superconductors (Hilgenkamp, Mannhart, 2002). According to a large number of experimental and theoretical studies (Duffy, 1986; Yan et al., 1998b; Yan et al., 1998a; Parker, Harris, 1999; Harris et al., 2001; Harding, 2003; Wynblatt et al., 2003), point defects in MgO tend to segregate at grain boundaries and diffuse along them, which makes the properties of polycrystalline MgO depend considerably on GB structure. The evolutionary search was carried out for up to 100 generations with 30 individuals in each generation. The initial population of 30 GB structures with 4–16 MgO units (up to 32 atoms in the interface region) was produced by a topological random generator. The structures in subsequent generations were produced by heredity (40%) and softmutation (20%) operators, while the remaining 30% were produced randomly to diversify the population. The thickness of the grain boundary region was automatically adjusted according to the number of MgO units in the structure and the average atomic density of bulk MgO, while both bulk blocks were 50 Å thick. We also considered reconstructions of the grain boundary unit cell with a cell area up to 4 times larger than the original interface unit cell area. Structure relaxations and energy calculations were performed in two stages with the two ML potentials described above, using the LAMMPS package (Plimpton, 1995). Each relaxation stage consisted of a short finite-temperature molecular dynamics run followed by conjugate gradients minimization, where only the atoms of the GB region were allowed to move. Finally, for each GB structure, we calculated the value of the interface energy according to the formula

$$\gamma = \frac{1}{A} (E - 2E_s - N_{\text{MgO}} \mu_{\text{MgO}}),$$

where E is the energy of whole atomic block with grain boundary, two bulk regions and two free (310) surfaces, E_s is the (310) surface energy, N_{MgO} , μ_{MgO} are the number of MgO units in the structure and chemical potential of MgO, and A is the area of the grain boundary.

Results of the evolutionary search are illustrated in Fig. 2. We represented each structure as a point on the phase diagram in (n, γ) space, where n is the atomic density on the grain boundary plane. To derive n , we first calculate the number of atoms in the system N and the

number of atoms in one (310) plane of the MgO bulk region $N_{\text{plane}}^{\text{bulk}}$. Finally, we calculate n as the ratio $(N \text{ modulo } N_{\text{plane}}^{\text{bulk}})/N_{\text{plane}}^{\text{bulk}}$. Physical meaning of this quantity is the fraction of atoms from the ideal (310) plane located in the grain boundary plane. This approach, recently proposed by Zhu et al. (Zhu et al., 2018), separates structures with different atomic densities, considering them as grain boundary complexions. Our algorithm successfully found a widely known CSL-type structure (ID 587) with $n = 0$, which was extensively studied in previous works (Fujii et al., 2019; Harris et al., 2001; Uberuaga, Bai, 2011; Yan et al., 1998b) to be the most stable. Predicted value of its interface energy is $\gamma = 87 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. Moreover, in addition to grain boundaries with standard atomic density ($n = 0$), various GB complexions with different atomic densities (ID 1570, ID 434, ID 252) were found. All these structures are essentially modifications of the ground state, which can be observed during grain boundary segregation and diffusion or complexion transitions. Interface energies of these structures, $\gamma = 102 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (ID 1570), $\gamma = 105 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (ID 434), and $\gamma = 102 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (ID 252), are also fairly close to the ground state.

The accuracy of MTP interatomic potential in prediction of the interface energy was subsequently tested on a subset of the best GB structures from the evolutionary search. We selected 25 structures for each value of n with various predicted γ including both stable and unstable structures, and calculated their interface energies with VASP, at DFT level of theory. Results of this accuracy test are presented in Fig. 3. MTP demonstrates an outstanding performance in prediction of the interface energy with a root-mean-squared error (RMSE) of $8.4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ or 6.7% with respect to mean value of γ in this set of structures. Moreover, the predicted interface energy of the ground state (ID 587) differs from DFT value only by $4.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ while the atomic configuration of the DFT ground state is almost indistinguishable from that predicted by MTP.

Interface energies in $\Sigma 5(310)[001]$ GBs are rather ordinary for ionic crystals. In Table 2, we compare our results with typical values of grain boundary formation energies in different substances: copper, tungsten, diamond, tausonite, cubic zirconia and rutile.

It is worth noting that all GB structures found in the calculation have a considerable excess atomic volume. Large excess volume is usually considered proportional to the degree of segregation (Aaron, Bolling, 1972; Frolov, Mishin, 2012a, 2012b). In case of MgO, this tendency can be implicitly confirmed by experimental studies of grain boundary segregation (Yan et al., 1998b; Wang et al., 2011), where the cavities inside the GB plane act as sinks for point defects. Figure 4 shows the distribution of excess volume v_{ex} . For each structure, we calculated the GB excess volume as $v_{\text{ex}} = 1/A(\mathcal{V} - \mathcal{N}v_{\text{MgO}})$, where \mathcal{V} is the volume of arbitrary chosen region of the structure containing GB plane, \mathcal{N} is the number of atoms in this volume, and v_{MgO} is the volume per atom in bulk MgO. Defined in this way, v_{ex} represents the deviation of atomic volume in GB region from the bulk. Phase diagram constructed in (v_{ex}, γ) space allows to study the structural transitions resulting from application of stress σ_{33} in the direction normal to the GB plane. Construction of the convex hull in such a diagram gives information about stable phases at each value of σ_{33} , the stress at which a transition occurs is equal to the negative slope of the corresponding section of the convex hull: $\sigma_{33} = -\partial\gamma/\partial v_{\text{ex}}$.

The values of $\sigma_{33} > 0$ correspond to compression and result in stabilization of dense ID 1421 structure. Negative sign of σ_{33} corresponds to tensile stress. The application of increasingly negative stresses induces complexion transitions, where structures with increasing excess volume are stabilized (ID 402, ID 1270) and finally, the system fractures (ID 605). In other words, analysis of stable GB phases in (v_{ex}, γ) space may reveal the fracture mechanics at the atomic scale and provide the thermodynamic description of related structural transitions. In particular, one can estimate the value of tensile strength by calculating the slope of the convex

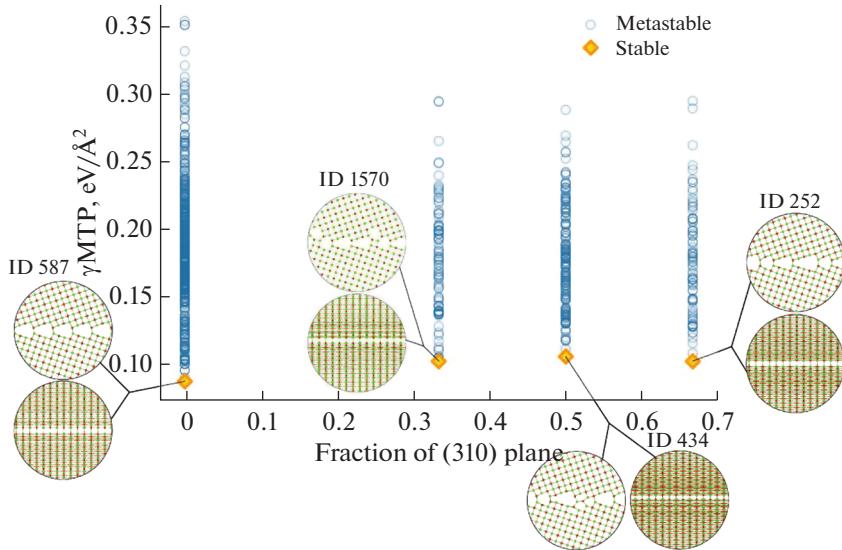


Fig. 2. Phase diagram of the $\Sigma 5(310)[001]$ grain boundary structures in MgO. For each atomic density, the lowest-energy structure is shown by orange diamond. Front and side views of corresponding atomic configurations are given in insets, where magnesium atoms are shown by green spheres and oxygen atoms are shown by small red spheres. IDs of each presented structure are the IDs from evolutionary search. Ground state with $n = 0$ is a CSL-type structure (ID 587). Other newly found structures (ID 1570, ID 434, ID 252) are modifications of the ground state with different atomic densities. They have relatively low interface energies, fairly close to the ground state, which may indicate possible complexion coexistence inside the GB plane.

Рис. 2. Фазовая диаграмма межзеренной границы $\Sigma 5(310)[001]$ в MgO. Для каждой атомной плотности структура с наименьшей энергией показана оранжевым ромбом. Самые структуры показаны во вставках к диаграмме (виды спереди и сбоку), где атомы магния изображены зелеными сферами, а атомы кислорода – красными. Приведенные номера структур (ID) соответствуют их номерам в расчете эволюционным алгоритмом. Основное состояние с $n = 0$ соответствует структуре типа РПС (ID 587). Другие найденные структуры (ID 1570, ID 434, ID 252) являются модификациями основного состояния с различными значениями атомной плотности на границе. Они имеют относительно низкую энергию образования, достаточно близкую к энергии основного состояния, что может свидетельствовать о возможных фазовых превращениях в плоскости границы.

hull section preceding the formation of a crack. The resulting value of $\Sigma 5(310)[001]$ grain boundary tensile strength is 1.14 GPa. Experimental observations (albeit for a different grain boundary) of fracture strength in MgO bicrystals (Ku, Johnston, 1964) range from 0.05 to 0.3 GPa, depending on temperature ($T = 300\text{--}1400$ K) and grain size ($D = 1\text{--}6$ mm). The agreement is good, especially given that tensile strength should significantly decrease with temperature, and should differ for different GBs in the same material.

To sum up, here we demonstrate the application of our newly extended method to the prediction of the atomic structure of grain boundaries and interfaces. Utilizing the natural principles of Darwinian evolution, it is capable of automatically exploring grain boundary configuration space, using only the knowledge of the structure, composition, and orientation of adjacent crystallites. The application of machine learning interatomic potentials makes the study of interfacial structure possible for an arbitrary system of interest almost at *ab initio* level of accuracy. We tested our algorithm on grain boundary complexion in MgO for $\Sigma 5(310)[001]$ orientation. To perform structure relaxation during the evolutionary search, two machine learning interatomic potentials were trained for two successive relaxation stages. The first one was trained on relaxation trajectories of randomly generated MgO crystal structures, and the

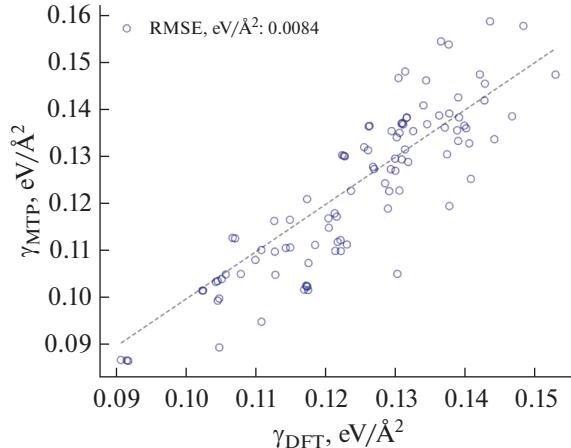


Fig. 3. Comparison of the interface energies predicted with MTP (γ_{MTP}) and calculated with VASP (γ_{DFT}). Each structure is shown as a blue circle, while a dashed gray line shows an ideal target prediction. The root-mean-squared error (RMSE) on MTP predictions is $8.4 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, or approximately 6.7%.

Рис. 3. Сравнение энергий межзеренных границ, предсказанных с помощью межатомного потенциала МТР (γ_{MTP}) и вычисленных с помощью VASP (γ_{DFT}). Каждая структура показана синим кружком, а серой пунктирной линией отмечено идеальное целевое предсказание. Среднеквадратичная ошибка (RMSE) в предсказании энергии образования составила $8.4 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$, или 6.7%.

second one – on molecular dynamics trajectories of MgO supercells with the addition of point defects and random deformations of the cell. Our results confirm that the well known CSL-type structure of $\Sigma 5(310)[001]$ GB is the ground state for this orientation, at least in zero-temperature case. In addition to the ground state, several GB complexions with various atomic densities on the boundary plane were found. Moreover, the analysis of grain boundary excess volume revealed the atomistic mechanism of fracture under applied stress. The proposed methodology allows one to thoroughly investigate structures of any crystalline interfaces, which may significantly deepen our knowledge and understanding of this type of systems.

Table 2. Comparison of the values of tilt grain boundary formation energies (γ) in various metals and minerals, calculated using density functional theory (DFT), embedded atom model (EAM) and machine learning interatomic potential (MTP)

Таблица 2. Сравнение энергий образования (γ) наклонных межзеренных границ в различных металлах и минералах, вычисленных с помощью теории функционала плотности (DFT), модели погруженного атома (EAM) и межатомного потенциала на основе машинного обучения (MTP)

Material	GB	γ , $\text{meV}/\text{\AA}^2$	Model	Ref.
Copper (Cu)	$\Sigma 5(310)[001]$	56	EAM	(Frolov et al., 2013)
Tungsten (W)	$\Sigma 27(552)[\bar{1}\bar{1}0]$	162	DFT	(Frolov, Setyawan et al., 2018)
Diamond (C)	$\Sigma 5(130)[011]$	172	DFT	(Aaron, Bolling, 1972)
Tausonite (SrTiO_3)	$\Sigma 3(112)[\bar{1}\bar{1}0]$	72	DFT	(Frolov, Mishin, 2012a, 2012b)
Cubic zirconia (ZrO_2)	$\Sigma 5(310)[001]$	45	DFT	(Wang et al., 2011)
Rutile (TiO_2)	$\Sigma 13(221)[\bar{1}\bar{1}0]$	47	DFT	(Ku, Johnston, 1964)
Periclase (MgO)	$\Sigma 5(310)[001]$	86	MTP + DFT	This work

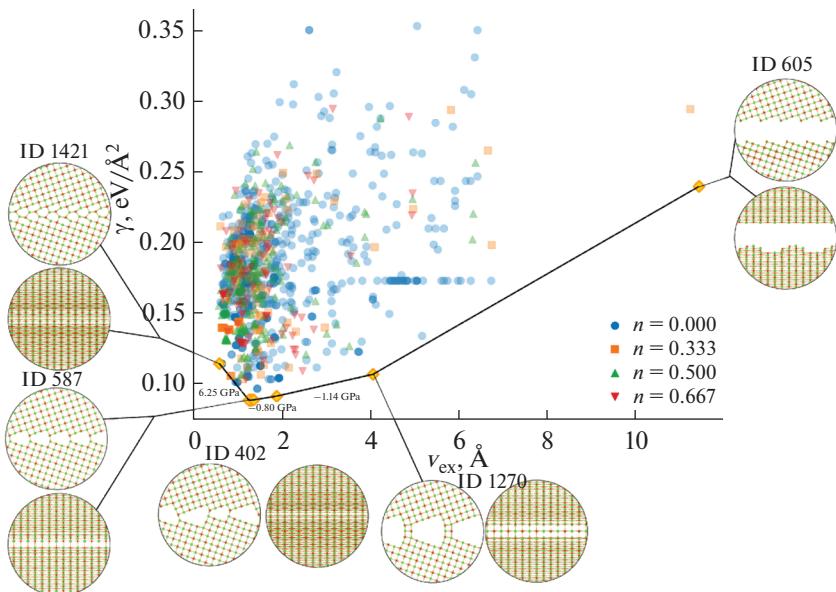


Fig. 4. Phase diagram of the $\Sigma 5(310)[001]$ grain boundary in coordinates excess volume (v_{ex}) – interface energy (γ). Structures with different values of GB atomic density n are represented with colored markers. Convex hull construction (black line) highlights the structures stabilized under stress applied in the direction normal to the GB plane (σ_{33}), which is numerically equal to the negative slope of the convex hull sections. Corresponding values of σ_{33} are given as label of convex hull sections (in GPa): positive sign for compression and negative sign for tension. Applied stress leads to stabilization of dense ID 1421 structure at positive values of stress, or to gradual failure of GB structure (ID 605) with stabilization of intermediate configurations (ID 402, ID 1270) at $\sigma_{33} < 0$. The estimated value of the tensile strength is 1.14 GPa.

Рис. 4. Фазовая диаграмма $\Sigma 5(310)[001]$ межзеренной границы в координатах избыточный объем (v_{ex}) – энергия образования (γ). Структуры с различными значениями атомной плотности на границе n отмечены различным цветом. Выпуклая оболочка на диаграмме (сплошная черная линия) демонстрирует структуры, стабилизирующиеся под воздействием напряжения, направленного вдоль нормали к плоскости границы (σ_{33}), которое численно равно наклону секции выпуклой оболочки со знаком минус. Значение напряжения, соответствующее каждой секции, дано в подписях к графику выпуклой оболочки в единицах ГПа, где положительный знак величины отвечает сжатию структуры, а отрицательный – растяжению. Положительное напряжение приводит к стабилизации структуры ID 1421 отрицательное – к постепенному разрушению границы (ID 605) с несколькими промежуточными структурными превращениями (ID 402, ID 1270) при $\sigma_{33} < 0$. Предел прочности на растяжение составляет 1.14 ГПа.

ACKNOWLEDGMENTS

A. B. M. thanks Russian Science Foundation (grant № 19-73-00237) for financial support in the development of the USPEX extension. A. R. O. thanks Russian Ministry of Science and Higher Education (grant № 2711.2020.2 to leading scientific schools) for financial support in study of phase-like transitions of grain boundaries under applied stress.

REFERENCES

- Aaron H.B., Bolling G.F. Free volume as a criterion for grain boundary models. *Surf. Sci.* **1972**. Vol. 31. N C. P. 27–49.
- Beck P.A., Sperry P.R. Strain induced grain boundary migration in high purity aluminum. *J. Appl. Phys.* **1950**. Vol. 21. N 2. P. 150–152.

- Béré A., Chen J., Ruterana P., Nouet G., Serra A. A step associated with the $\Sigma = 19$ (2530) tilt boundary in GaN. *J. Phys. Condens. Matter.* **2002**. Vol. 14. N 48. P. 12703–12708.
- Bollmann W. On the geometry of grain and phase boundaries. *Philos. Mag.* **1967**. Vol. 16. N 140. P. 383–399.
- Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical review B*. 1994. Vol. 50(24). P. 17953.
- Burke J.E., Turnbull D. Recrystallization and grain growth. *Prog. Met. Phys.* **1952**. Vol. 3. N C.
- Bushlanov P.V., Blatov V.A., Oganov A.R. Topology-based crystal structure generator. *Comput. Phys. Commun.* **2019**. Vol. 236. P. 1–7.
- Cantwell P.R., Frolov T., Rupert T.J., Krause A.R., Marvel C.J., Rohrer G.S., Rickman J.M., Harmer M.P. Grain boundary complexion transitions. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2020**. Vol. 50. P. 465–492.
- Cantwell P.R., Ma S., Bojarski S.A., Rohrer G.S., Harmer M.P. Expanding time–temperature-transformation (TTT) diagrams to interfaces: A new approach for grain boundary engineering. *Acta Mater.* **2016**. Vol. 106. P. 78–86.
- Cantwell P.R., Tang M., Dillon S.J., Luo J., Rohrer G.S., Harmer M.P. Grain boundary complexions. *Acta Mater.* **2014**. Vol. 62. N 1. P. 1–48.
- Chen K.C., Wu W.W., Liao C.N., Chen L., Tu K.N. Observation of atomic diffusion at twin-modified grain boundaries in copper. *Science*. **2008**. Vol. 321. N 5892. P. 1066–1069.
- Chen Y., Schuh C.A. Coble creep in heterogeneous materials: The role of grain boundary engineering. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**. Vol. 76. N 6. P. 1–13.
- Clarke D.R. Varistor Ceramics. *J. Amer. Ceramic Soc.* **1999**. Vol. 82. P. 485–502.
- Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2018**. Vol. 229. P. 206–217.
- Dillon S.J., Harmer M.P. Multiple grain boundary transitions in ceramics: A case study of alumina. *Acta Mater.* **2007**. Vol. 55. N 15. P. 5247–5254.
- Dillon S.J., Tang M., Carter W.C., Harmer M.P. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Mater.* **2007**. Vol. 55. N 18. P. 6208–6218.
- Duffy D.M. Grain boundaries in ionic crystals. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1986**. Vol. 19. N 23. P. 4393–4412.
- Frolov T., Asta M., Mishin Y. Segregation-induced phase transformations in grain boundaries. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**. Vol. 92. N 2. P. 1–5.
- Frolov T., Asta M., Mishin Y. Phase transformations at interfaces: Observations from atomistic modeling. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2016**.
- Frolov T., Mishin Y. Thermodynamics of coherent interfaces under mechanical stresses. I. Theory. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2012a**. Vol. 85. N 22. P. 224106.
- Frolov T., Mishin Y. Thermodynamics of coherent interfaces under mechanical stresses. II. Application to atomistic simulation of grain boundaries. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2012b**. Vol. 85. N 22. P. 224107.
- Frolov T., Olmsted D.L., Asta M., Mishin Y. Structural phase transformations in metallic grain boundaries. *Nat. Commun.* **2013**. Vol. 4. P. 1897–1899.
- Frolov T., Setyawan W., Kurtz R.J., Marian J., Oganov A.R., Rudd R.E., Zhu Q. Grain boundary phases in bcc metals. *Nanoscale*. **2018**. Vol. 10. N 17. P. 8253–8268.
- Frolov T., Zhu Q., Oppelstrup T., Marian J., Rudd R.E. Structures and transitions in bcc tungsten grain boundaries and their role in the absorption of point defects. *Acta Mater.* **2018**. Vol. 159. P. 123–134.
- Fujii S., Yokoi T., Yoshiya M. Atomistic mechanisms of thermal transport across symmetric tilt grain boundaries in MgO. *Acta Mater.* **2019**. Vol. 171. P. 154–162.
- Harding J.H. Short-circuit diffusion in ceramics. *Interface Science*. **2003**. Vol. 11. P. 81–90.
- Harris D.J., Watson G.W., Parker S.C. Atomistic simulation studies on the effect of pressure on diffusion at the MgO 410/[001] tilt grain boundary. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**. Vol. 64. N 13. P. 134101.
- Hilgenkamp H., Mannhart J. Grain boundaries in high-Tc superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **2002**. Vol. 74. N April. P. 485–549.
- Kosacki I., Rouleau C.M., Becher P.F., Bentley J., Lowndes D.H. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films. *Solid State Ionics*. **2005**. Vol. 176. N 13–14. P. 1319–1326.
- Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for Ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*. **1996**. Vol. 54. . P. 11169.
- Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*. **1999**. Vol. 59. P. 1758.
- Kruglov I.A., Yanilkin A.V., Propad Y., Oganov A.R. Crystal structure prediction at finite temperatures. **2021**. <http://arxiv.org/abs/2101.10153>
- Ku R.C., Johnston T.L. Fracture strength of MgO bicrystals. *Philos. Mag.* **1964**. Vol. 9. N 98. P. 231–247.
- Kukli K., Ritala M., Sundqvist J., Aarik J., Lu J., Sajavaara T., Leskelä M., Härsta A. Properties of hafnium oxide films grown by atomic layer deposition from hafnium tetraiodide and oxygen. *J. Appl. Phys.* **2002**. Vol. 92. N 10. P. 5698–5703.
- Langdon T.G. Grain boundary sliding as a deformation mechanism during creep. *Philos. Mag.* **1970**. Vol. 22. N 178. P. 689–700.
- Lehockey E.M., Palumbo G., Lin P., Brennenstuhl A. M. On the relationship between grain boundary character distribution and intergranular corrosion. *Scr. Mater.* **1997**. Vol. 36. N 10. P. 1211–1218.

- Lejček P., Šob M., Paidar V.* Interfacial segregation and grain boundary embrittlement: An overview and critical assessment of experimental data and calculated results. *Prog. Mater. Sci.* **2017**. Vol. 87. P. 83–139.
- Lepeškin S.V., Baturin V.S., Uspenskii Y.A., Oganov A.R.* Method for simultaneous prediction of atomic structure and stability of nanoclusters in a wide area of compositions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**. Vol. 10. N 1. P. 102–106.
- Lin P., Palumbo G., Erb U., Aust K.T.* Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600. *Ser. Metall. Mater.* **1995**. Vol. 33. N 9. P. 1387–1392.
- Lyakhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q.* New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX. *Comp. Phys. Comm.* **2013**. Vol. 184. N 4. P. 1172–1182.
- Maier J.* Point-defect thermodynamics and size effects. *Solid State Ionics.* **2000**. Vol. 131. N 1. P. 13–22.
- Mazitov A.B., Oganov A.R.* Evolutionary algorithm for prediction of the atomic structure of two-dimensional materials on substrates. **2021**. Cvd. <https://arxiv.org/abs/2103.07677>
- Meiners T., Frolov T., Rudd R.E., Dehm G., Liebscher C.H.* Observations of grain-boundary phase transformations in an elemental metal. *Nature.* **2020**. Vol. 579. N 7799. P. 375–378.
- Mott N.F.* Slip at grain boundaries and grain growth in metals. *Proc. Phys. Soc.* **1948**. Vol. 60. N 4. P. 391–394.
- Musinski W.D., McDowell D.L.* Simulating the effect of grain boundaries on microstructurally small fatigue crack growth from a focused ion beam notch through a three-dimensional array of grains. *Acta Mater.* **2016**. Vol. 112. P. 20–39.
- Oganov A.R., Glass C.W.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *J. Chem. Phys.* **2006**. Vol. 124. N 24. P. 244704.
- Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M.* How evolutionary crystal structure prediction works – and why. *Acc. Chem. Res.* **2011**. Vol. 44. N 3. P. 227–237.
- Panchal J.H., Kalidindi S.R., McDowell D.L.* Key computational modeling issues in Integrated Computational Materials Engineering. *Comput. Des.* **2013**. Vol. 45. N 1. P. 4–25.
- Parker S.C., Harris D.J.* Computer simulation of general grain boundaries in rocksalt oxides. *Phys. Rev. B – Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**. Vol. 60. N 4. P. 2740–2746.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters.* **1996**. Vol. 77(18). P. 3865.
- Plimpton S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.* **1995**. Vol. 117. N 1. P. 1–19.
- Podryabinkin E.V., Shapeev A.V.* Active learning of linearly parametrized interatomic potentials. *Comput. Mater. Sci.* **2017**. Vol. 140. P. 171–180.
- Pond R.C., Bollmann W.* Symmetry and interfacial structure of bicrystals. *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.* **1979**. Vol. 292. N 1395. P. 449–472.
- Pond R.C., Vlachavas D.S.* Bicrystallography. *Proc. R. Soc. London, Ser. A Math. Phys. Sci.* **1983**. Vol. 386. N 1790. P. 95–143.
- Raj R., Ashby M.F.* On grain boundary sliding and diffusional creep. *Metall. Trans.* **1971**. Vol. 2. N 4. P. 1113–1127.
- Sangid M.D.* The physics of fatigue crack initiation. *Int. J. Fatigue.* **2013**. Vol. 57. P. 58–72.
- Sangid M.D., Ezaz T., Sehitoglu H., Robertson I.M.* Energy of slip transmission and nucleation at grain boundaries. *Acta Mater.* **2011**. Vol. 59. N 1. P. 283–296.
- Shapeev A.V.* Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. **2016**. Vol. 14. N 3. P. 1153–1173.
- Shimada M., Kokawa H., Wang Z.J., Sato Y.S., Karibe I.* Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering. *Acta Mater.* **2002**. Vol. 50. N 9. P. 2331–2341.
- Shubnikov A.V., Koptsik V.A.* Symmetry in science and art. Moscow: Nauka, 1972 (*in Russian*).
- Smith D.A., Pond R.C.* Bollmann's 0-lattice theory; a geometrical approach to interface structure. *Int. Met. Rev.* **1976**. Vol. 21. N 1. P. 61–74.
- Sutton A.P., Balluffi R.W.* Interfaces in Crystalline Materials. Oxford University Press, **1995**.
- Suzuki T., Kosacki I., Anderson H.U., Colomban P.* Electrical conductivity and lattice defects in nanocrystalline cerium oxide thin films. *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**. Vol. 84. N 9. P. 2007–2014.
- Tanaka K., Akiniwa Y., Nakai Y., We R.P.* Modelling of small fatigue crack growth interacting with grain boundary. *Eng. Fract. Mech.* **1986**. Vol. 24. N 6. P. 803–819.
- Uberuaga B.P., Bai X.M.* Defects in rutile and anatase polymorphs of TiO₂: Kinetics and thermodynamics near grain boundaries. *J. Phys. Condens. Matter.* **2011**. Vol. 23. N 43.
- Uberuaga B.P., Bai X.M., Dholabhai P.P., Moore N., Duffy D.M.* Point defect-grain boundary interactions in MgO: An atomistic study. *J. Phys. Condens. Matter.* **2013**. Vol. 25. N 35.
- Wang Z., Saito M., McKenna K.P., Gu L., Tsukimoto S., Shluger A.L., Ikuhara Y.* Atom-resolved imaging of ordered defect superstructures at individual grain boundaries. *Nature.* **2011**. Vol. 479. N 7373. P. 380–383.
- Watanabe T.* Grain boundary sliding and stress concentration during creep. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* **1982**. Vol. 14 A. N 4. P. 531–545.
- Watanabe T., Tsurekawa S.* Control of brittleness and development of desirable mechanical properties in polycrystalline systems by grain boundary engineering. *Acta Mater.* **1999**. Vol. 47. N 15. P. 4171–4185.

- Watanabe T., Tsurekawa S.* Toughening of brittle materials by grain boundary engineering. *Mater. Sci. Eng. A.* **2004**. Vol. 387–389. N 1–2 SPEC. ISS. P. 447–455.
- Wynblatt P., Rohrer G.S., Papillon F.* Grain boundary segregation in oxide ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**. Vol. 23. N 15. P. 2841–2848.
- Yan Y., Chisholm M.F., Duscher G., Maiti A., Pennycook S.J., Pantelides S.T.* Impurity-induced structural transformation of a mgo grain boundary. *Phys. Rev. Lett.* **1998a**. Vol. 81. N 17. P. 3675–3678.
- Yan Y., Chisholm M.F., Duscher G., Pennycook S.J.* Atomic structure of a Ca-doped [001] tilt grain boundary in MgO. *J. Electron Microsc. (Tokyo)*. **1998b**. Vol. 47. N 2. P. 115–120.
- Yanev V., Rommel M., Lemberger M., Petersen S., Amon B., Erlbacher T., Bauer A.J., Ryssel H., Pascaleva A., Weinreich W., Fachmann C., Heitmann J., Schroeder U.* Tunneling atomic-force microscopy as a highly sensitive mapping tool for the characterization of film morphology in thin high-k dielectrics. *Appl. Phys. Lett.* **2008**. Vol. 92. N 25.
- Zhou X.-F., Oganov A.R., Wang Z., Popov I.A., Boldyrev A.I., Wang H.-T.* Two-dimensional magnetic boron. *Phys. Rev. B*. **2016**. Vol. 93. N 8. P. 85406.
- Zhu Q., Li L., Oganov A.R., Allen P.B.* Evolutionary method for predicting surface reconstructions with variable stoichiometry. *Phys. Rev. B*. **2013**. Vol. 87. N 19. P. 195317.
- Zhu Q., Samanta A., Li B., Rudd R. E., Frolov T.* Predicting phase behavior of grain boundaries with evolutionary search and machine learning. *Nat. Commun.* **2018**. Vol. 9. N 1. P. 1–9.

МЕЖЗЕРЕННЫЕ ГРАНИЦЫ В МИНЕРАЛАХ: АТОМНАЯ СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ВЛИЯНИЕ НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

А. Б. Мазитов^{a, b, *}, А. Р. Оганов^{c, **}

^aМосковский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700 Россия

^bВсероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова (ВНИИА), ул. Сущевская, 22, Москва, 127055 Россия

^cСколковский институт науки и технологий, Инновационный центр Сколково, ул. Нобеля, 3, Москва, 121205 Россия

*e-mail: arslan.mazitov@phystech.edu

**e-mail: a.r.oganov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2021

После доработки 08.07.2021

Принята к публикации 18.08.2021

Межзеренные границы (МЗГ) и интерфейсы в поликристаллических материалах являются важными объектами исследований в области материаловедения. Несмотря на более чем 50-летнюю историю их изучения, в данной области остается еще много открытых вопросов. Основной проблемой при изучении структур межзеренных границ является чрезвычайная сложность их экспериментального и теоретического наблюдения и описания. Наличие фазоподобных состояний на границах зерен, называемых комплексиями, лишь усугубляет процесс изучения. В данной работе мы демонстрируем влияние границ зерен на свойства поликристаллических минералов на примере $\Sigma 5(310)[001]$ границы в периклазе (MgO). Используя комбинацию специально адаптированного под эти цели эволюционного алгоритма USPEX и современных межатомных потенциалов на основе машинного обучения, исследуется конфигурационное пространство указанной межзеренной границы и прогнозируются ее возможные фазовые состояния. В дополнение к широко изученной структуре в модели решетки совпадающих узлов было обнаружено несколько стабильных фаз МЗГ с различными атомными плотностями на плоскости границы. Анализ избыточного объема предсказанных структур границ зерен выявил последовательные стадии разрушения МЗГ при растяжении, приложенном в нормальном направлении к плоскости границы. Наши результаты демонстрируют, что химическое поведение границ зерен и их структурное разнообразие могут быть удивительно богатыми даже в, казалось бы, простых и тщательно исследованных материалах. Явления, которые мы наблюдаем здесь, не являются специфическими для MgO и должны иметь общий характер.

Ключевые слова: предсказание кристаллической структуры, межзеренные границы, комплекции межзеренных границ, машинное обучение, потенциал межатомного взаимодействия, теория функционала плотности

 МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

 $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$: A NOVEL NON-CENTROSYMMETRIC MIXED-VALENT COPPER COMPOUND AND ITS RELATION TO MINERALS

© 2021 г. I. V. Korniyakov^{1, 2} and S. V. Krivovichev^{1, 2, *}

¹*Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre RAS,
Fersmana str., 14, Apatity, 184209 Russia*

²*Saint Petersburg State University, University Emb., 7/9, Saint Petersburg, 199034 Russia*

*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Received June 22, 2021; Revised June 28, 2021; Accepted August 15, 2021

Reddish-brown crystals of $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ were prepared by chemical transport reactions. The crystal structure was solved using single-crystal diffraction data ($a = 9.0472(5)$, $b = 11.5591(4)$, $c = 9.1786(5)$ Å, $\beta = 118.692(7)^\circ$, $V = 842.01(9)$ Å³) and refined to $R_1 = 0.039$ for 4369 independent observed reflections. The crystal structure consists of the $[Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8]^{4-}$ anionic chains extended along the a axis and linked through the K^+ ions and H_2O molecules. There are three Cu sites in the title compound. The Cu1 and Cu3 sites are occupied by monovalent Cu^+ ions and coordinated tetrahedrally by four Cl atoms each with the Cu–Cl bond lengths in the range 2.309–2.441 Å. The (Cu_1Cl_4) and (Cu_3Cl_4) tetrahedra share Cl–Cl edge to form a (Cu_2Cl_6) dimer with relatively short Cu–Cu intermetallic distance of 2.585 Å. However, the theoretical analysis of the electron-density distribution shows the absence of bonding interaction between the adjacent Cu centers. The dimers are linked into 1D chains through the Cu₂ atoms in an octahedral coordination. According to its coordination geometry and bond-valence calculations, the Cu2 site is occupied by Cu^{2+} ions. The K1 and K2 sites are coordinated by seven Cl atoms each to form (KCl_7) capped trigonal prisms. In contrast, the K3 and K4 sites have a bicapped trigonal prismatic coordination by six Cl atoms and two H_2O groups. The $[Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8]^{4-}$ chains are linked via K–Cl and K– H_2O interactions as well as by H_2O –Cl hydrogen bonds. The non-centrosymmetry of the overall structure is the result of the shift of the adjacent chains relative to each other in the direction parallel to the a axis. The title compound is chemically close to avdoninite, $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$, mitscherlichite, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$, and romanorlovite, $K_{11}Cu_6Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$. However, it differs from them in its mixed-valence character. The title compound possesses neither unusually high or unusually low complexity and thus its formation as a secondary phase in fumaroles corresponds to the typical level of complexity observed in this geochemical environment.

Keywords: copper, mixed valence, non-centrosymmetric compounds, volcanic fumaroles, structural complexity

DOI: 10.31857/S0869605521050026

1. INTRODUCTION

In the recent years, there have been an explosive interest to structural chemistry and properties of copper oxysalt minerals and their synthetic analogues, mostly due to the whole range of new mineralogical discoveries and continuing exploration of natural copper-based – compounds in solid state physics and material sciences (Botana et al., 2018; Inosov, 2018; Volkova, Marinin, 2018; Winiarski et al., 2019; Dey, Botana, 2020, etc.). The Tolbachik eruptions in the Kamchatka Peninsula, Far East, Russia, provided an unprecedented paragenetic suite of unique and variable copper mineralization with many new copper mineral species that have no analogues in synthetic material chemistry (Pekov et al., 2018). The K–Cu–Cl–H₂O system is of particular interest. Kahlenberg (2004) reported the synthesis of a new compound, K₂Cu₅Cl₈(OH)₄ · 2H₂O, prepared as a by-product in a hydrothermal experiment. The compound showed a remarkable similarity to avdoninite, a technogenic phase found in oxidation zones of sulfide deposits in Ural (Bushmakin, Bazhenova, 1998). In 2006, N.V. Chukanov and co-authors established the status of avdoninite as a separate mineral species based on its findings in Tolbachik fumaroles (Chukanov et al., 2006), whereas Pekov et al. (2015) demonstrated that the mineral is indeed a natural analogue of synthetic phase K₂Cu₅Cl₈(OH)₄ · 2H₂O first reported by Kahlenberg (2004). Owing to its unique structural architecture, avdoninite attracted attention as an interesting magnetic material (Volkova, Marinin, 2018). There are two other minerals in the K–Cu–Cl–H₂O system: mitscherlichite, K₂CuCl₄ · 2H₂O (Zambonini, Carrobbi, 1925; Chidambaram et al., 1970), and romanorlovite, K₁₁Cu₉Cl₂₅(OH)₄ · 2H₂O (Pekov et al., 2016), both having a fumarolic origin. Herein we report the synthesis and structural characterization of K₄Cu²⁺Cu₂⁺Cl₈ · 2H₂O, a new compound in the K–Cu–Cl–H₂O system, which remarkably contains Cu ions in two oxidation states, Cu⁺ and Cu²⁺. It is worthy to note that the only known mineral with well-defined Cu⁺ and Cu²⁺ ions is allochalcoselite, Cu⁺Cu₅²⁺PbO₂(SeO₃)₂Cl₅, which was also discovered in Tolbachik fumaroles (Vergasova et al., 2005; Krivovichev et al., 2006).

The mixed-valence Cu⁺/Cu²⁺ systems are of particular attention in metal-organic chemistry, due to their interesting electrical, magnetic, luminescent, and catalytic properties (Tanaka et al., 2013; Nakatani et al., 2015; Vinogradova et al., 2016). 1D and 2D polymeric complexes of Cu⁺ and Cu²⁺ ions are of special interest due to the possibility of delocalized electron density and cuprophilic Cu–Cu interactions. The title compound is indeed based upon 1D copper chains consisting of alternating Cu⁺ and Cu²⁺ ions that may well communicate with each other along the extension of the chain.

2. EXPERIMENTAL

Single crystals of title compound were obtained as a by-product in our experiments using chemical vapor transport reactions (Binnewies et al., 2013) in the course of our study of the KCl–CuO–V₂O₅ system. Copper oxide (0.0397 g), vanadium oxide (0.0910 g) and potassium chloride (0.0370 g) in a 1 : 1 : 1 molar ration were ground in an agate mortar with further annealing of the mixture at 250 °C for 16 h in air. The mixture was loaded into a fused silica ampule (ca. 16 cm), which was evacuated to 10⁻² mbar before sealing. The ampule was placed horizontally into two-zone furnace and heated to 675 °C within 4 h. The temperature gradient between the source and deposition zones of the ampule was ~50 °C. After 2 days the ampule was cooled to 200 °C over a period of 64 h and then the furnace was switched off. Reddish brown single crystals of the title compound were found in the deposition zone covered by bluish transparent crystals of synthetic analogue of eriochalcite, CuCl₂ · 2H₂O, in association with crystals of α- and β-Cu₂V₂O₇ phases. The probable cause for the presence of H₂O molecules in the title compound is a hygroscopic nature of potassium chloride used as a reagent in the synthesis.

Diffraction data for $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8(H_2O)_2$ were collected using a using a Rigaku XtaLAB Synergy S X-ray diffractometer operated with monochromated microfocus MoK α tube ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) at 50 kV and 1.0 mA, and equipped with a CCD HyPix 6000 detector. The frame width was 1.0° in ω , and a 190 s count time for each frame. A *CrysAlisPro* software (Agilent, 2014) was used for integration and correction of diffraction data for polarization, background and Lorentz effects. A Gaussian absorption correction was performed using a *CrysAlisPro* software on the basis of multifaceted crystal model. The unit-cell parameters were refined using the least-squares techniques. The structure was solved by a dual-space algorithm and refined as an inversion twin using the *SHELX* programs (Sheldrick, 2015a, b) incorporated in the *OLEX2* program package (Dolomanov et al., 2009). The H atoms of H_2O molecules were located from the inspection of difference Fourier maps and were included in the refinement with $U_{\text{iso}}(H)$ set to 1.5 $U_{\text{eq}}(O)$ and an O–H bond length restrain of 0.98 \AA . The final model includes coordinates and anisotropic displacement parameters.

The crystal data and experimental parameters of the X-ray diffraction experiment are given in Table 1, atom coordinates, and isotropic displacement parameters are provided in Table 2. Table 3 contains selected interatomic distances, whereas Table 4 provides information on the geometry of the hydrogen bonding system. Table 5 contains results of the bond-valence analysis (the bond-valence parameters for the Cu^+-Cl , $Cu^{2+}-Cl$, and $K-\phi$ bonds ($\phi = Cl, H_2O$) were taken from Shields et al. (2000), Brese and O’Keeffe (1991), and Brown and Altermatt (1985), respectively.

In order to investigate electron-density distribution, the CRYSTAL14 software package was used to perform the solid-state DFT calculations (Dovesi et al., 2014). The Peintinger–Oliveira–Bredow split-valence triple- ζ (pob-TZVP) basis sets (Peintinger et al., 2013) were used for all atoms, along with the hybrid Becke-3–Lee–Yang–Parr (B3LYP) functional. The electron-density distribution function was calculated using experimentally observed geometries for each structure and analysed using the *TOPOND14* software (Gatti, Casassa, 2013) with respect to the properties of the bond critical points in electron density distributions and scalar fields of the electron-density Laplacian (Gatti et al., 1994).

3. RESULTS

The crystal structure of $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ is shown in Fig. 1. It consists of the $[Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8]^{4-}$ anionic chains extended along the a axis and linked through the K^+ ions and H_2O molecules. The atomic structure of the chain is depicted in Fig. 2. There are three Cu sites in the title compound. The Cu1 and Cu3 sites are coordinated tetrahedrally by four Cl atoms each with the Cu–Cl bond lengths in the range 2.309–2.441 \AA . The bond-valence calculations (Table 5) provide the bond-valence sums of 1.00 and 0.99 valence units (v. u.) for the Cu1 and Cu3 sites, respectively. The tetrahedral (Cu^+Cl_4) is quite typical for Cu^+ chloride compounds and was observed, for instance, in nantokite, $CuCl$ (Pfitzner, Lutz, 1993), and synthetic $CsCu_2Cl_3$ (Meyer, 1984). The ($Cu1Cl_4$) and ($Cu3Cl_4$) tetrahedra share $Cl\cdots Cl$ edge to form a (Cu_2Cl_6) dimer with relatively short Cu..Cu intermetallic distance of 2.585 \AA . The dimers are linked into 1D chains through the Cu2 atoms in an octahedral coordination (Fig. 2). The coordination is [4 + 2] distorted in accord with the Jahn–Teller effect (Jahn, Teller, 1937): there are four short (2.281–2.318 \AA) and two long (3.118–3.125 \AA) Cu2–Cl bonds. The bond-valence calculations indicate that the Cu2 site is occupied by Cu^{2+} ions.

There are four K sites in the crystal structure of $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ (Fig. 3). The K1 and K2 sites are coordinated by seven Cl atoms each to form (KCl_7) capped trigonal prisms. This type of coordination is one of the most common sevenfold coordination geometries in in-

Table 1. Crystal parameters, data collection and structure refinement parameters for $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ **Таблица 1.** Кристаллографические данные и экспериментальные параметры для $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$

Crystal data	
Crystal system, space group	Monoclinic, $P2_1$
Temperature, K	296
$a, b, c, \text{\AA}$	9.0472(5), 11.5591(4), 9.1786(5)
$\beta, {}^\circ$	118.692(7)
$V, \text{\AA}^3$	842.01(9)
Z	2
Radiation type	$MoK\alpha$
$\mu, \text{ mm}^{-1}$	5.99
Crystal size, mm	0.03 × 0.02 × 0.02
Data collection	
Diffractometer	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix 6000
Absorption correction	Gaussian
T_{\min}, T_{\max}	0.887, 0.922
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	12 136, 5975, 4369
R_{int}	0.028
$(\sin \theta/\lambda)_{\max} (\text{\AA}^{-1})$	0.822
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.039, 0.071, 0.99
No. of reflections	5975
No. of parameters	168
No. of restraints	10
H-atom treatment	Only H-atom coordinates refined
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}, \text{e \AA}^{-3}$	0.67, -0.88
Absolute structure	Refined as an inversion twin.
Absolute structure parameter	0.16(2)

Table 2. Fractional atomic coordinates and isotropic displacement parameters (\AA^2) for $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$
Таблица 2. Координаты и изотропные параметры смещения атомов (\AA^2) для кристаллической структуры $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Cu1	0.74117(8)	0.49791(9)	0.77334(9)
Cu2	0.37857(8)	0.50456(7)	0.74706(8)
Cu3	-0.00166(8)	0.50831(8)	0.72279(8)
K1	0.07086(17)	0.80483(11)	0.63697(17)
K2	0.17752(18)	0.19545(11)	0.86180(17)
K3	0.32459(16)	0.67572(12)	0.15181(18)
K4	0.42644(17)	0.33561(11)	0.34474(18)
Cl1	0.74272(16)	0.43600(12)	1.01326(15)
Cl2	0.47748(14)	0.56320(11)	0.56863(14)
Cl3	0.43029(18)	0.68574(12)	0.85923(18)
Cl4	0.32874(18)	0.32184(12)	0.63716(18)
Cl5	0.27224(14)	0.45195(10)	0.92242(14)
Cl6	0.00847(15)	0.56290(11)	0.48192(15)
Cl7	-0.17460(18)	0.33933(12)	0.65841(19)
Cl8	-0.07767(18)	0.66796(13)	0.84151(19)
O1	0.5959(4)	0.5097(5)	0.2709(5)
H1A	0.614(7)	0.466(6)	0.193(6)
H1B	0.708(3)	0.532(6)	0.349(6)
O2	0.1534(4)	0.4946(5)	0.2217(5)
H2A	0.139(6)	0.500(6)	0.319(4)
H2B	0.045(4)	0.472(6)	0.139(5)

Table 3. Selected interatomic distances (\AA) for $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **Таблица 3.** Избранные межатомные расстояния (\AA) для $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Cu1—Cl1	2.3091(15)	K2—Cl1 ^v	3.168(2)
Cu1—Cl2	2.3425(13)	K2—Cl3 ^v	3.230(2)
Cu1—Cl7 ⁱ	2.4136(17)	K2—Cl4	3.312(2)
Cu1—Cl8 ⁱ	2.4407(18)	K2—Cl5	3.0622(19)
$\langle \text{Cu1—Cl} \rangle$	2.377	K2—Cl6 ^{vi}	3.1677(19)
		K2—Cl7	3.269(2)
Cu2—Cl2	2.3129(14)	K2—Cl8	3.270(2)
Cu2—Cl3	2.2809(18)	$\langle \text{K2—Cl} \rangle$	3.211
Cu2—Cl4	2.2901(17)		
Cu2—Cl5	2.3179(14)	K3—Cl1 ^{vii}	3.291(2)
Cu2—Cl11	3.118(2)	K3—Cl2	3.6277(19)
Cu2—Cl6	3.125(2)	K3—Cl3 ^{viii}	3.257(2)
$\langle \text{Cu2—Cl} \rangle$	2.574	K3—Cl4 ^{vii}	3.257(2)
		K3—Cl5 ^{viii}	3.2234(19)
Cu3—Cl5	2.3586(13)	K3—Cl7 ^{iv}	3.2745(18)
Cu3—Cl6	2.3429(14)	K3—Cl8 ^{viii}	3.378(2)
Cu3—Cl7	2.3926(17)	K3—O1	2.885(5)
Cu3—Cl8	2.4053(17)	K3—O2	2.854(5)
$\langle \text{Cu2—Cl} \rangle$	2.375		
		K4—Cl2 ^{ix}	3.262(2)
K1—Cl1 ⁱⁱⁱ	3.2017(19)	K4—Cl2	3.2321(19)
K1—Cl3	3.203(2)	K4—Cl3 ^{ix}	3.2429(19)
K1—Cl4 ^{iv}	3.272(2)	K4—Cl4	3.208(2)
K1—Cl6 ^{iv}	3.1389(19)	K4—Cl5 ^{viii}	3.6862(18)
K1—Cl6	3.0647(19)	K4—Cl7 ⁱ	3.368(2)
K1—Cl7 ^{iv}	3.291(2)	K4—Cl8 ^{vi}	3.3845(19)
K1—Cl8	3.202(2)	K4—O1	2.804(6)
$\langle \text{K1—Cl} \rangle$	3.196	K4—O2	2.842(5)

Symmetry code(s): (i) $x + 1, y, z$; (ii) $x - 1, y, z$; (iii) $-x + 1, y + 1/2, -z + 2$; (iv) $-x, y + 1/2, -z + 1$; (v) $-x + 1, y - 1/2, -z + 2$; (vi) $-x, y - 1/2, -z + 1$; (vii) $-x + 1, y + 1/2, -z + 1$; (viii) $x, y, z - 1$; (ix) $-x + 1, y - 1/2, -z + 1$; (x) $x, y, z + 1$; (xi) $-x, y + 1/2, -z + 2$.

Table 4. Geometrical parameters of hydrogen bonding system for $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ **Таблица 4.** Геометрические параметры системы водородных связей для $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{**}$

D—H	D—H [\AA]	H···A [\AA]	D—H···A [$^\circ$]	D···A [\AA]	A
O1—H1A	0.96	2.42	156	3.325	Cl1
O1—H1B	0.95	2.41	162	3.335	Cl6
O2—H2A	0.96	2.42	156	3.325	Cl6
O2—H2B	0.94	2.44	157	3.331	Cl1

* D = donor; A = acceptor ** D = donor; A = acceptor

Table 5. Bond-valence analysis for $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ **Таблица 5.** Анализ распределения валентностей связей для $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$

	Cu1	Cu2	Cu3	K1	K2	K3	K4	H1A	H1B	H2A	H2B	Σ
Cl1	0.30	0.05		0.16	0.17	0.12		0.2			0.2	1.20
Cl2	0.27	0.43				0.05	0.13 + 0.15					1.03
Cl3	0.47			0.16	0.15	0.14	0.14					1.05
Cl4	0.46			0.13	0.12	0.14	0.16					1.00
Cl5	0.24	0.26			0.23	0.15	0.04					1.10
Cl6		0.06	0.27	0.19 + 0.23	0.17				0.2	0.2		1.31
Cl7	0.22		0.24	0.12	0.13	0.13	0.10					0.94
Cl8	0.21		0.23	0.16		0.10	0.10					0.79
O1						0.13	0.16	0.8	0.8			1.89
O2						0.14	0.15			0.8	0.8	1.89
Σ	1.00	1.87	0.99	1.14	0.97	1.10	1.13	1	1	1	1	

Table 6. Chemical and structural complexity parameters of minerals and synthetic phases in the K–Cu–Cl–H₂O system**Таблица 6.** Параметры химической и структурной сложности минералов и синтетических фаз в системе K–Cu–Cl–H₂O

Mineral name	Chemical formula	^{chem} I_G	^{str} I_G	^{chem} $I_{G,total}$	^{str} $I_{G,total}$
Avdoninite	$K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$	2.211	3.892	57.484	225.763
Romanorlovite	$K_{11}Cu^{2+}_9Cl_{25}(OH)_4 \cdot 2H_2O$	2.117	3.755	124.889	364.192
Mitscherlichite	$K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$	2.162	2.470	28.106	64.211
–	$K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$	2.017	4.392	36.304	184.477

organic chemistry (Hoffmann et al., 1977). In contrast, the K3 and K4 sites have a bicapped trigonal prismatic coordination by six Cl atoms and two H₂O groups. The latter are arranged at the corners of a vertical edge of the (KCl₄(H₂O)₂) trigonal prism with two tetragonal faces capped by Cl atoms (Fig. 3). This type of an eightfold coordination is again quite common for inorganic and metal-organic compounds (Burdett et al., 1978).

The [Cu²⁺Cu₂⁺Cl₈]⁴⁻ chains are linked via K–Cl and K–H₂O interactions as well as by H₂O···Cl hydrogen bonds. Each H₂O group is coordinated by two K⁺ ions and donates two hydrogen bonds to two adjacent Cl⁻ ions. As a result, the H₂O groups, K⁺ and Cl⁻ ions form chains running parallel to the *a* axis (Fig. 4).

4. DISCUSSION

The crystal structure of $K_4Cu^{2+}Cu_2^+Cl_8 \cdot 2H_2O$ was solved and refined in the non-centrosymmetric space group *P2*₁. It is remarkable that each [Cu²⁺Cu₂⁺Cl₈]⁴⁻ chain is itself centrosymmetric with inversion centers located in each Cu3 site and in the midpoints of the Cl···Cl edges shared between the (Cu1Cl₄) and (Cu3Cl₄) tetrahedra. The non-centrosymmetry of the overall structure is the result of the shift of the adjacent chains relative to each other in the direction parallel to the *a* axis.

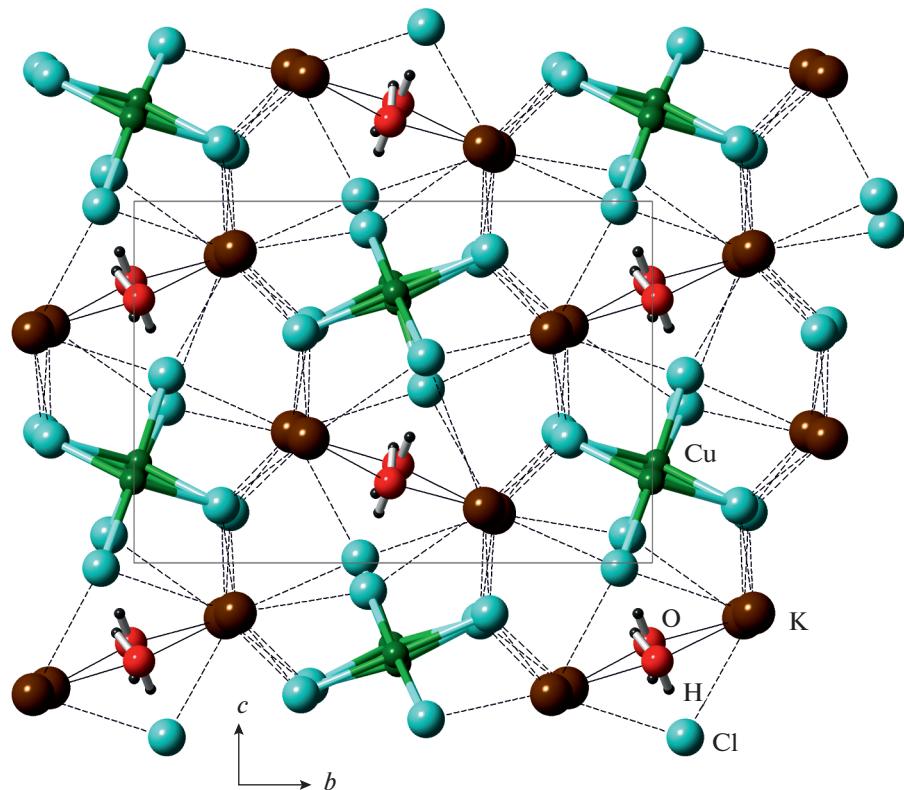


Fig. 1. The crystal structure of $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in projection along the a axis.

Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в проекции вдоль оси a .

Another interesting aspect of the crystal structure is the arrangement of Cu ions along the extension of the chains. As it was noted above, the Cu1–Cu3 distance across the shared Cl–Cl edge is remarkably short (2.585 Å). The Cl–Cu1–Cl and Cl–Cu3–Cl3 valence angles are 114.2 and 116.2°, respectively. This is in drastic contrast with usual values of angles opposite to the shared edges in tetrahedral dimers: as a rule, they are shortened with respect to the “ideal” tetrahedral value of 109.5° (see, e.g., Krivovichev et al., 1998). The possible explanation for the existence of such a short Cu⁺–Cu⁺ contact in the observed coordination geometry would be the presence of attractive interaction between the adjacent Cu⁺ centers, i.e. a cuprophilic interaction (Jansen, 1987; Carvajal et al., 2004). However, the analysis of the electron-density distribution shows that the midpoint Cu1–Cu3 distance (the point with the coordinates $x = -0.1248$, $y = -0.4793$, $z = -0.2419$) is a (3, +1) critical point, which is a ring critical point that indicates the absence of bonding interactions between the adjacent Cu centers.

In terms of chemistry, the title compound is close to avdoninite, $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mitscherlichite, $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and romanorlovite, $\text{K}_{11}\text{Cu}_9\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. However, it differs from them in its mixed-valence character. However, since mixed-valent copper compounds can exist in volcanic fumaroles, and $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared by means of chemical transport reactions, its formation under natural conditions is likely. The analysis of

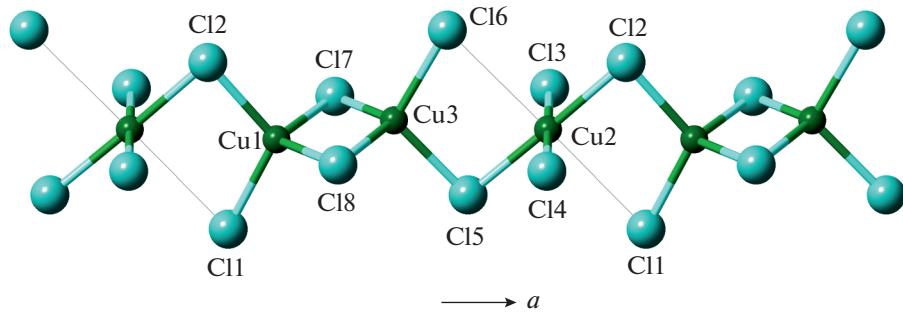


Fig. 2. The copper chloride $[\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_8]$ chain in the crystal structure of $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 2. Медь-хлоридная цепочка $[\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cu}^{2+}\text{Cl}_8]$ в кристаллической структуре $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

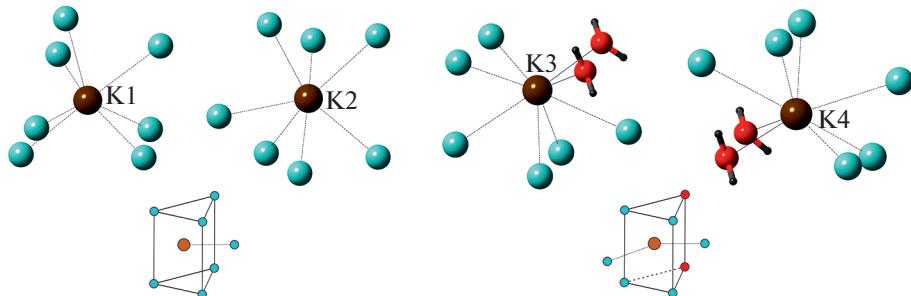


Fig. 3. The coordination of K^+ ions in the crystal structure of $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 3. Координация ионов K^+ в кристаллической структуре $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

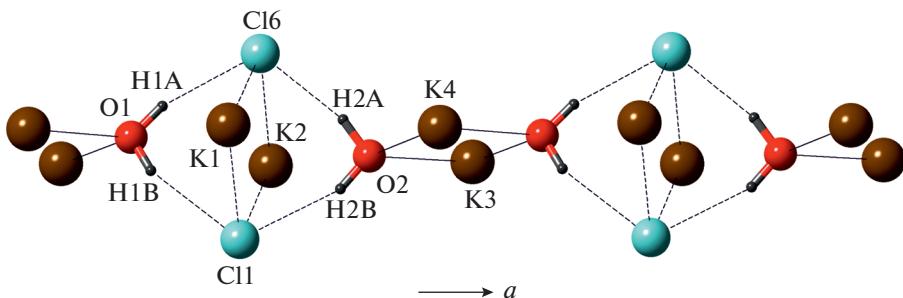


Fig. 4. The chain of H_2O molecules, Cl^- anions and K^+ cations in the crystal structure of $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4. Цепочка из молекул H_2O и ионов Cl^- и K^+ в кристаллической структуре $\text{K}_4\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^+_{\text{2}}\text{Cl}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

the structural and chemical complexity parameters (Krivovichev, 2013; Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., 2020) listed in Table 6 shows that $K_4Cu^{2+}Cu^+_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ possesses neither unusually high nor unusually low complexity and thus its possible formation as a secondary phase in fumaroles does correspond to the typical level of complexity observed in this geochemical environment.

We are grateful to D.Yu. Pushcharovsky for the useful comments on the manuscript. The reported study was funded by the Russian Science Foundation, project number 19-17-00038.

REFERENCES

- Agilent. CrysAlis PRO.* 2014. Agilent Technologies Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Binniewies M., Glaum R., Schmidt M., Schmidt P.* Chemical Vapor Transport Reactions – A Historical Review. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013. Vol. 639. P. 219–229.
- Botana A.S., Zheng H., Lapidus S.H., Mitchell J.F., Norman M.R.* Averievite: A copper oxide kagome antiferromagnet. *Phys. Rev. B.* 2018. Vol. 98. P. 054421.
- Brese N.E., O'Keeffe M.* Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991. Vol. B47. P. 192–197.
- Brown I.D., Altermatt D.* Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure database. *Acta Crystallogr.* 1985. Vol. B41. P. 244–247.
- Burdett J.K., Hoffmann R., Fay R.C.* Eight-Coordination. *Inorg. Chem.* 1978. Vol. 17. P. 2553–2568.
- Bushmakina A.F., Bazhenova L.F.* Avdoninite, new mineral from technogene zone of Urals pyrite deposits. *Ural'skiy Mineralogicheskiy Sbornik.* 1998. Vol. 8. P. 32–39.
- Carvajal M.A., Alvarez S., Novoa J.J.* The Nature of Intermolecular $Cu^{I\dots}Cu^I$ Interactions: A Combined Theoretical and Structural Database Analysis. *Chem. Eur. J.* 2004. Vol. 10. P. 2117–2132.
- Chidambaram R., Navarro Q.O., Garcia A., Linggoatmodjo K., Shi-Chien L., Suh I.H., Sequeira A., Srikantha S.* Neutron diffraction refinement of the crystal structure of potassium copper chloride dihydrate, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$. *Acta Crystallogr.* 1970. Vol. B26. P. 827–830.
- Chukanov N.V., Murashko M.N., Zadov A.E., Bushmakina A.F.* Avdoninite, $K_2Cu_5Cl_3(OH)_4 \cdot H_2O$, a new mineral from volcanic exhalations and from the zone of technogenesis at massive sulfide ore deposits. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)* 2006. Vol. 135(3). P. 38–42.
- Dey D., Botana A.S.* Role of chemical pressure on the electronic and magnetic properties of the spin-1/2 kagome mineral averievite. *Phys. Rev. B.* 2020. Vol. 102. P. 125106.
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H.* OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339–341.
- Dovesi R., Orlando R., Erba A., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Casassa S., Maschio L., Ferrabone M., De La Pierre M., D'Arco P., Noel Y., Causa M., Rerat M., Kirtman B.* CRYSTAL14: a program for ab initio investigation of crystalline solids. *Int. J. Quantum Chem.* 2014. Vol. 114. P. 1287–1317.
- Gatti C., Casassa S.* TOPOND14. User's Manual. CNR-ISTM of Milano: Milano, 2013.
- Gatti C., Saunders V.R., Roetti C.* Crystal field effects on the topological properties of the electron density in molecular crystals. The case of urea. *J. Chem. Phys.* 1994. Vol. 101. P. 10686–10696.
- Hoffmann R., Beier B.F., Muetterties E.L., Rossi A.R.* Seven-coordination. A molecular orbital exploration of structure, stereochemistry, and reaction dynamics. *Inorg. Chem.* 1977. Vol. 16. P. 511–522.
- Inosov D.* Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* 2018. Vol. 67. P. 149–252.
- Jahn H.A., Teller E.* Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy. *Proc. Roy. Soc.* 1937. Vol. A161. P. 220–235.
- Jansen M.* Homoatomic $d^{10}-d^{10}$ Interactions: Their Effects on Structure and Chemical and Physical Properties. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1987. Vol. 26. P. 1098–1110.
- Kahlenberg V.* On the crystal structure of $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004. Vol. 630. P. 900–903.
- Krivovichev S. V.* Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* 2013. Vol. 77. P. 275–326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G.* The Fedorov-Groth law revisited: complexity analysis using mineralogical data. *Acta Crystallogr.* 2020. Vol. 76. P. 429–431.
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F.* Types of cationic complexes based on oxocentered tetrahedra $[OM_4]$ in crystal structures of inorganic compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1998. Vol. 67. P. 137–155.
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Burns P.C., Vergasova L.P.* The crystal structure of allochalcoselite, $Cu^+Cu^{2+}_5PbO_2(SeO_3)_2Cl_5$, a mineral with well-defined Cu^+ and Cu^{2+} positions. *Canad. Miner.* 2006. Vol. 44. P. 507–514.
- Meyer G.* Synproportionierung am metallischen Substrat: $CsCu_2Cl_3$ und $CsCu_2Br_3$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984. Bd. 515. S. 127–132.

Nakatani K., Himoto K., Kono Y., Nakahashi Y., Anma H., Okubo T., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. Synthesis, Crystal Structure, and Electroconducting Properties of a 1D Mixed-Valence Cu(I)–Cu(II) Coordination Polymer with a Dicyclohexyl Dithiocarbamate Ligand. *Crystals*. **2015**, Vol. 5, P. 215–225.

Peintinger M.F., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent Gaussian basis sets of triple-zeta valence with polarization quality for solid-state calculations. *J. Comput. Chem.* **2013**, Vol. 34, P. 451–459.

Pekov I.V., Krivovichev S.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G. Avdoninite: new data, crystal structure and refined formula $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**, Vol. 144(3), P. 55–69 (in Russian). [English translation: *Pekov I.V., Krivovichev S.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Sidorov E.G.* Avdoninite: New data, crystal structure and refined formula $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$. *Geol. Ore Deposits*. **2016**, Vol. 58, P. 568–578].

Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Vigasina M.F., Lykova I.S., Zubkova N.V., Krivovichev S.V., Sidorov E.G. Romanorlovite, a new copper and potassium hydroxychloride from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2016**, Vol. 145(4), P. 36–46 (in Russian) [English translation: *Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Britvin S.N., Vigasina M.F., Lykova I.S., Zubkova N.V., Krivovichev S.V., Sidorov E.G.* Romanorlovite, a New Copper and Potassium Hydroxychloride from the Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia. *Geol. Ore Deposits*. **2017**, Vol. 59, P. 601–608].

Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu. Copper minerals from volcanic exhalations – a unique family of natural compounds: crystal chemical review. *Acta Crystallogr.* **2018**, Vol. B74, P. 502–518.

Pfitzner A., Lutz H.D. The systems $CuCl-M^{II}Cl_2$ ($M = Mn, Cd$) – crystal structures of Cu_2MnCl_4 and $\gamma\text{-}CuCl$. *Z. Kristallogr.* **1993**, Bd. 205, S. 165–175.

Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal structure determination. *Acta Crystallogr.* **2015a**, Vol. A71, P. 3–8.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015b**, Vol. C71, P. 3–8.

Shields G.P., Raithby P.R., Allen F.H., Motherwell W.D.S. The assignment and validation of metal oxidation states in the Cambridge Structural Database. *Acta Crystallogr.* **2000**, Vol. B56, P. 455–465.

Tanaka N., Okubo T., Anpa H., Kim K.H., Inuzuka Y., Maekawa M., Kuroda-Sowa T. Halido-bridged 1D mixed-valence $Cu^{I+}Cu^{II}$ coordination polymers bearing a piperidine-1-carbodithioato ligand: Crystal structure, magnetic and conductive properties, and application in dye-sensitized solar cells. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, Vol. 2013, P. 3384–3391.

Vergasova L.P., Krivovichev S.V., Britvin S.N., Fitarov S.K., Burns P.C., Ananyev V.V. Allochalcoselite, $Cu^+Cu_5^{2+}PbO_2(SeO_3)_2Cl_5$ – a new mineral from volcanic exhalations (Kamchatka, Russia). *Zpiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2005**, Vol. 134(3), P. 70–74.

Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Boguslavsky E.G., Bushuev M.B. Mixed-valence copper(i,ii) complexes with 4-(1H-pyrazol-1-yl)-6-R-pyrimidines: from ionic structures to coordination polymers. *Dalton Trans.* **2016**, Vol. 45, P. 515–524.

Volkova L.M., Marinin D.V. Antiferromagnetic spin-frustrated layers of corner-sharing Cu_4 tetrahedra on the kagome lattice in volcanic minerals $Cu_5O_2(VO_4)_2(CuCl)$, $NaCu_5O_2(SeO_3)_2Cl_3$, and $K_2Cu_5Cl_8(OH)_4 \cdot 2H_2O$. *J. Phys.: Cond. Matt.* **2018**, Vol. 30, P. 425801.

Winiarski M.J., Tran T.T., Chamorro J.R., McQueen T.M. $(CsX)Cu_5O_2(PO_4)_2$ ($X = Cl, Br, I$): A family of Cu^{2+} $S = 1/2$ compounds with capped-kagomé networks composed of OCu_4 units. *Inorg. Chem.* **2019**, Vol. 58, P. 4328–4336.

Zambonini F., Carobbi G. Sulla presenza, tra i prodotti dell'attuale attività del Vesuvio, del tetraclorocupriato potassico diidrato, $K_2CuCl_4 \cdot 2H_2O$. *Ann. R. Osserv. Vesuv.* **1925**, Vol. 2, P. 7–9.

$K_4Cu^{2+}Cu^{+}_2Cl_8 \cdot 2H_2O$: НОВОЕ НЕЦЕНТРОСИММЕТРИЧНОЕ СМЕШАННО-ВАЛЕНТНОЕ СОЕДИНЕНИЕ МЕДИ И ЕГО СРАВНЕНИЕ С МИНЕРАЛАМИ

И. В. Корняков^{a, b}, С. В. Кривовичев^{a, b, *}

^a*Центр наноматериаловедения, Кольский научный центр, Российской академии наук,
ул. Ферсмана, 14, Анадырь, 184209 Россия*

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

*e-mail: s.krivovichev@ksc.ru

Поступила в редакцию: 22.06.2021

После доработки: 28.06.2021

Принята к публикации: 15.08.2021

Красновато-коричневые кристаллы нового соединения $K_4Cu^{2+}Cu^{+}_2Cl_8 \cdot 2H_2O$ были получены методом химических транспортных реакций. Кристаллическая структура ($a = 9.0472(5)$, $b = 11.5591(4)$, $c = 9.1786(5)$ Å, $\beta = 118.692(7)^\circ$, $V = 842.01(9)$ Å³) решена с использованием монокристальной дифракции и уточнена до $R_1 = 0.039$ для 4369 независимых рефлексов. Кристаллическая структура соединения содержит

анионные цепочки $[\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8]^{4-}$, вытянутые вдоль оси *a* и связанные посредством ионов K^+ и молекул H_2O . В структуре имеется три позиции меди. Позиции Cu1 и Cu3 заселены одновалентными катионами Cu^+ и координированы четырьмя атомами Cl с длинами связей Cu—Cl в диапазоне 2.309—2.441 Å. Тетраэдры (Cu1Cl_4) и (Cu3Cl_4) связаны общим ребром Cl···Cl с образованием димера (Cu_2Cl_6) с весьма коротким расстоянием Cu···Cu, равным 2.585 Å. Теоретический анализ распределения электронной плотности показывает отсутствие связывающего взаимодействия между соседними Cu-центрами. Димеры связываются в одномерные цепочки через атомы Cu2, находящиеся в октаэдрической координации. Исходя из координационной геометрии и расчетов валентностей связей, позиция Cu2 заселена ионами Cu^{2+} . Позиции K1 и K2 координированы семью атомами Cl с образованием тригональной призмы (KCl_7) с одним колпачком. В отличие от этого, позиции K3 и K4 имеют восьмьерную тригонально-призматическую координацию с двумя колпачками, состоящую из шести атомов Cl и двух молекул H_2O . Цепочки $[\text{Cu}^{2+}\text{Cu}_2^+\text{Cl}_8]^{4-}$ связаны через взаимодействия K—Cl и K— H_2O , а также водородные связи $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{Cl}$. Нецентрросимметричный характер структуры создается за счет смещения соседних цепочек друг относительно друга в направлении оси *a*. Соединение химически близко к вулканическим минералам авдониниту $\text{K}_2\text{Cu}_5\text{Cl}_8(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, митчерлихиту $\text{K}_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и романорловиту $\text{K}_{11}\text{Cu}_9\text{Cl}_{25}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но отличается от них смешанновалентным характером. Структура изученного соединения имеет среднюю сложность, характерную для вторичных фаз на фумарольных полях, что определяет потенциальную возможность его образования на фумаролах.

Ключевые слова: медь, смешанная валентность, нецентрросимметричные соединения, вулканические фумаролы, структурная сложность

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ОСОБЕННОСТИ
ТЕРМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФОЛЬБОРТИТА $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТЮЯ-МУЮН, КИРГИЗИЯ

© 2021 г. В. А. Гинга^{1, 2, *}, д. чл. О. И. Сийдра^{1, 2, 3},
В. Л. Уголков², д. чл. Р. С. Бубнова²

¹Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Институт химии силикатов РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199053 Россия

³Кольский научный центр РАН, ул. Ферсмана, 14, Анадырь, 184209 Россия

*e-mail: vladimirova_v@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 15.08.2021 г.

Выполнен термический, микрозондовый химический анализ, ИК-спектроскопия, высокотемпературная рентгенография и монокристальный рентгеноструктурный анализ фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из месторождения Тюя-Муюн (Ферганской долины, Киргизия). Кристаллическая структура фольбортита была уточнена в пространственной группе $C2/m$ ($a = 10.617(3)$, $b = 5.884(1)$, $c = 7.204(2)$ Å, $\beta = 94.559(5)^\circ$) до $R_1 = 0.054$ для 536 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F$. Эмпирическая формула фольбортита, рассчитанная на основе суммы катионов $(\text{Cu} + \text{Zn} + \text{Ni} + \text{V}) = 5$: $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{23.0}\text{V}_{1.99}\text{O}_7(\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. По результатам термогравиационного исследования фольбортита и продуктов его разложения в интервале температур от 30 до 780 °C установлено, что фольбортит устойчив в интервале температур 30–180 °C и расширяется в данном температурном диапазоне резко анизотропно. Для температурного интервала 30–180 °C вдоль биссектрисы тупого угла моноклинности β наблюдается расширение, а в перпендикулярном направлении, расположенном вдоль биссектрисы острого угла, отмечается сжатие. Выше температуры 182 °C на термическое расширение фольбортита накладывается другой процесс – процесс дегидратации, и при выходе из кристаллической структуры первых порций воды характер термического расширения фольбортита меняется таким образом, что вдоль биссектрисы тупого угла β отмечается сжатие, а в перпендикулярном направлении вдоль биссектрисы острого угла наблюдается расширение. Также по результатам высокотемпературного рентгеноструктурного исследования и дифференциального сканирующей калориметрии после дегидратации образец фольбортита поэтапно переходит в целый ряд безводных ванадатов меди: цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, синтетический $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, макбирнет $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, стойберит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$, фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$, блоссит $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Ключевые слова: фольбортит, термический анализ, тепловое расширение, высокотемпературная рентгенография, кристаллическая структура, месторождение Тюя-Муюн

DOI: 10.31857/S0869605521050063

ВВЕДЕНИЕ

Фольбортит $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является распространенным вторичным минералом зон окисления ванадий- и медьсодержащих месторождений полезных ископаемых (Карпенко, Коклин, 1993; Pons et al., 2009; Попова и др., 2015). В Центральной Азии фольбортитовая минерализация приурочена к ванадиеносным углеродисто-кремнистым сланцам, которые проявляются вдоль предгорий Алайского хребта (Южная Фергана), Центральных Кызылкумов (Узбекистан), хребта Карагату, гор Джебаглы, Улутау (Казахстан), включая углеродисто-кремнистые сланцы юго-востока Тянь-Шаня (Киргизия) (Анкинович и др., 1963; Анкинович, 1964; Антипов, 1908; Карпенко, 1993). Эти отложения входят в состав крупной ванадиеносной провинции (Холодов, 1968). По количеству ванадиевых минералов эту провинцию превосходит лишь группа уран-ванадиевых месторождений плато Колорадо (США) (Shawe, 2011).

Первые упоминания о фольбортите относятся к первой половине XIX столетия (Hess, Volborth, 1838). Во многих работах того периода фольбортит изучали под названиями “кнауффит” (Планер, 1840; 1847) и “узбекит” (Курбатов, Игнатова, 1926; Курбатов, Каргин, 1927). Позже было установлено, что названия относятся к одному минеральному виду, и со второй половины XX века использовалось приоритетное название минерала “фольбортит” (Анкинович и др., 1963). Первое подробное описание химических и физических свойств фольбортита опубликовано в 1956 г. (Guillemin, 1956). На месторождении Тюя-Муюн (Киргизия) фольбортит встречается в виде тонких пластинчатых кристаллов, а также чешуйчатых и волокнистых корок желто-зеленого цвета.

Кристаллическая структура фольбортита на протяжении последних 50 лет изучалась в целом ряде работ, как на природных (Leonardsen, Petersen, 1974; Basso et al., 1988), так и синтетических образцах (Lafontaine et al., 1990; Ishikawa et al., 2012; 2015; Hiroi et al., 2019). Первая информация о симметрии и параметрах элементарной ячейки фольбортита была получена по порошковым данным (Leonardsen, Petersen, 1974). Элементарная ячейка фольбортита была описана в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2$, Cm или $C2/m$) с параметрами: $a = 10.604(2)$, $b = 5.879(1)$, $c = 7.202(2)$ Å, $\beta = 94.81(2)^\circ$, $V = 447.42$ Å³, $Z = 2$. В 1974 г. Кашаев и Васильев сообщили о пространственных группах $C2/c$ или Cc (Кашаев, Васильев, 1974). Только 14 лет спустя, в работе итальянской группы исследователей (Basso et al., 1988) было сообщено о решении кристаллической структуры фольбортита на природном образце в пространственной группе $C2/m$. Позднее, по данным рентгеновской и нейтронной дифракции на поликристаллических синтетических аналогах фольбортита, была представлена аналогичная структурная модель в пространственной группе $C2/m$ (Lafontaine et al., 1990). В более поздней работе Кашаев и соавторы (2008) представили другую структурную модель в пространственной группе Ia с параметрами элементарной ячейки: $a = 10.646(2)$, $b = 5.867(1)$, $c = 14.432(2)$ Å, $\beta = 95.19(1)^\circ$, $V = 897.7(5)$ Å³, $Z = 4$. Отметим, что происхождение образца (минерал или синтетическое соединение) в последней работе не указывается. За последнее десятилетие был выполнен целый ряд структурных исследований фольбортита на синтетических образцах (Ishikawa et al., 2012; Bayat et al., 2018). С использованием синхротронного излучения были изучены низкотемпературные структурные модификации фольбортита в пространственных группах $I2/a$ ($T = 200$ K) и $P2_1/a$ ($T = 50$ K), с параметрами элементарных ячеек: $a = 10.6237(3)$ Å, $b = 5.8468(1)$ Å, $c = 14.3892(7)$ Å, $\beta = 95.3569(1)^\circ$, $V = 889.88(6)$ Å³, $Z = 4$ и $a = 10.6489(1)$, $b = 5.8415(1)$, $c = 14.4100(1)$, $\beta = 95.586(1)^\circ$, $V = 892.13(6)$ Å³, $Z = 4$, соответственно (Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). Структура синтетического фольбортита, кристаллизующегося в пространственной группе $P2_1/a$, содержит два типа слоев на элементарную ячейку, в отличие от структуры $I2/a$, где исследователями при описании выделен один тип слоя

(Hiroi et al., 2019). В ряде работ была рассмотрена взаимосвязь между структурными модификациями фольбортита (Yoshida et al., 2012a; Ishikawa et al., 2015; Hiroi et al., 2019). Предполагается, что переход от $C2/m$ к $I2/a$ модификациям связан с переходом типа порядок – беспорядок с участием молекул воды между слоями. Авторами работы отмечалось, что упорядочение и упаковка молекул воды могут быть различными, что может являться причиной кристаллизации в двух пространственных группах: $C2/m$ и $C2/c$. В табл. 1 приведена сводная информация по кристаллографическим данным, полученным на природных и синтетических образцах.

Согласно литературным данным (табл. 1) для фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отмечаются целый ряд пространственных групп, выбор которых зависит не только от происхождения и метода синтеза, но и от температуры. Для температур, близких к комнатным, для фольбортита описаны следующие пространственные группы: $C2/m$, $C2/c$, Ia . В области низких температур в районе 200 К для фольбортита характерна пространственная группа $I2/a$, а самой низкотемпературной пространственной группой для фольбортита при 50 К является $P2_1/a$ (Hiroi et al., 2019).

С точки зрения физики твердого тела, особый интерес и внимание к фольбортиту и его синтетическим аналогам возникли в начале 2000-х гг., когда было установлено, что фольбортит проявляет уникальные антиферромагнитные свойства (Hiroi et al., 2001), а атомы меди образуют подрешетку в виде сетки Кагомэ (Ishikawa et al., 2012). Целая серия работ посвящена изучению магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита, полученных методом гидротермального синтеза (Bert et al., 2005; Yoshida, 2009a; 2009b; 2012a; Hiroi et al., 2019).

По результатам исследований магнитных свойств синтетических аналогов фольбортита были выявлены аномальные магнитные переходы (Bert et al., 2005; Yoshida et al., 2009a; 2009b; 2012a; 2012b). Было установлено, что фольбортит демонстрирует три этапа намагничивания со сменой характера магнитного поведения в низкотемпературной области. Такие нетривиальные магнитные свойства связаны с особенностями кристаллической структуры фольбортита.

Термическое поведение фольбортита было изучено в ряде работ (Kalal et al., 2014; Wang et al., 2018), однако характер теплового расширения структуры оставался неизвестным. Для фольбортита из месторождения Тюя-Муюн нами была уточнена кристаллическая структура, выполнен количественный химический анализ, отсняты ИК-спектры, выполнен термический анализ и порошковые терморентгенографические исследования. Для интервала температур от 30 до 780 °C определены главные значения тензора термического расширения и его ориентировка относительно кристаллографических осей фольбортита. Образец фольбортита для исследований был отобран из коллекции музея кафедры геологии месторождений полезных ископаемых, СПбГУ. На рис. 1 представлены фотографии кристаллов фольбортита, использованные при исследовании. Пластинчатые и хрупкие кристаллы фольбортита имеют светло-зеленый цвет и характеризуются стеклянным блеском.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ. Три кристалла (плоскостные размеры сростков кристаллов 75×20 , 56×12 и 60×13 мкм) фольбортита из месторождения Тюя-Муюн были помещены в эпоксидную смолу и отполированы с использованием масляной суспензии. Минерал изучали и анализировали с помощью энергетической дисперсионной спектрометрии. Определение химического состава было выполнено для отдельных зерен фольбортита с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 (рабочие параметры съемки: $U = 20$ кВ, $I = 2.0$ нА). Использовались как сфокусированный, так и расфокусированный пучок

Таблица 1. Сравнение кристаллографических параметров полиморфных модификаций фольборита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table 1. Crystallographic parameters of different volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ polymorphs

Пр. гр.	$C2/m$	$C2/m$ C_m $C_{2/m}$	$C2/m$	$C2/m$	Ia	$C2/c$	P/a	$P2_1/a$
$a, \text{\AA}$	10.617(3)	10.604	10.610(2)	10.606(4)	10.607(5)	10.646(2)	10.624(3)	10.649(1)
$b, \text{\AA}$	5.884(1)	5.879	5.866(1)	5.874(1)	5.864(4)	5.867(1)	5.847(1)	5.841(1)
$c, \text{\AA}$	7.204(2)	7.202	7.208(1)	7.213(3)	7.214(6)	14.432(2)	14.418(6)	14.410(1)
$\beta, {}^\circ$	94.559(5)	94.81	95.04(2)	94.90(3)	94.88(4)	95.19(1)	95.357(1)	95.586(1)
$V, \text{\AA}^3$	448.6(2)	447.4	446.88	447.5(2)	447.2(2)	897.7(5)	889.88(5)	892.125(2)
Z	2	2	2	2	4	4	4	4
R_l	0.054	—	0.033	0.063	0.093	0.038	0.025	0.047
Метод	Монокристалльная дифракция (рентгеновское излучение) JCPDS-ICDD № 00-026-1119	Порошковая дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-078-2077	Порошковая дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-080-1169	Порошковая дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-080-1170	Монокристалльная дифракция (рентгеновское излучение) JCPDS-ICDD № 01-077-8806	Монокристалльная дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-080-1170	Монокристалльная дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-077-8806	Монокристалльная дифракция (нейтронное излучение) JCPDS-ICDD № 01-080-1170
T, K	293	293	293	293	293	293	200	500
Место нахождки	Тюя-Муюн, долина Ферганской долины, Киргизия	Долина монументов, Аризона, США	Шахта Скрава, Восточная Лигурия, Италия	Синт. соединение	Синт. соединение	Данные отсутствуют	Синт. соединение	Синт. соединение
Ссылка	Наша данные [1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[6]	[6]

Примечание: [1] Leonardsen, Petersen, 1974; [2] Basso et al., 1988; [3] Lafontaine et al., 1990; [4] Карапетян и др., 2008; [5] Ishikawa et al., 2012; [6] Ishikawa et al., 2015.

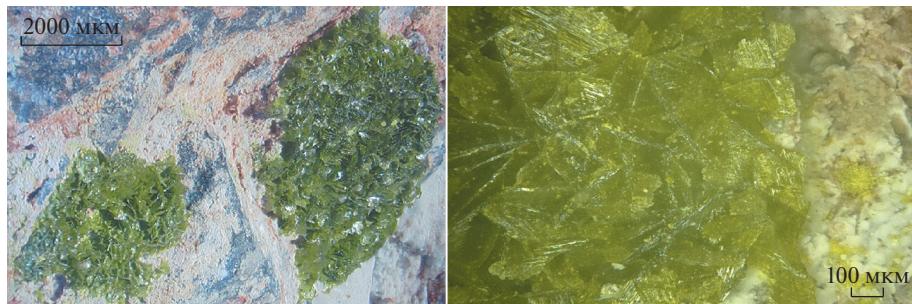


Рис. 1. Друзы кристаллов фольбортита на породе с месторождения Тюя-Муюн (слева) и увеличенная фотография кристаллических агрегатов (справа).

Fig. 1. Volborthite crystals on the rock from the Tuuya-Muyun deposit (left) and enlarged photo of crystalline aggregates (right).

(размер пучка от 1 до 3 мкм). Для ЭДС-анализа использовались следующие стандарты: Cu (Cu), V (V), Zn (Zn), Ni (Ni).

Монокристальный рентгеноструктурный анализ. Монокристалл фольбортита пластинчатого облика ($7 \times 7 \times 2$ мкм), отобранный для рентгеноструктурного анализа, был закреплен при помощи эпоксидной смолы на тонком стеклянном волокне и изучен на рентгеновском дифрактометре Bruker “Карра APEX DUO” с микрофокусной рентгеновской трубкой Mo-I μ S ($\lambda = 0.71073$ Å), работающей при 50 кВ и 0.6 мА. Было собрано более полусферы трехмерных рентгеновских данных при сканировании по ω с шагом 0.50° и 80-секундной экспозицией. Собранные данные были проинтерпретированы и скорректированы на поглощение с использованием модели мультисканирования в программном комплексе Bruker APEX. Кристаллическая структура была уточнена в пространственной группе $C2/m$, $a = 10.617(3)$, $b = 5.8842(15)$, $c = 7.2042(18)$ Å, $\beta = 94.559(5)^\circ$, $V = 448.6(2)$ Å 3 , $Z = 2$, $R_1 = 0.054$ для 473 независимых рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma F_c$ помощью программы SHELXL (Sheldrick, 2015). Атом водорода H1 в группе OH $^-$ был установлен в идеализированную позицию. Атомы водорода H2 и H3 в молекуле воды были найдены из разностных синтезов электронной плотности. Расстояния O_W-H2 и O_W-H3 на финальных стадиях уточнения структуры были зафиксированы при помощи инструкции DFIX на значениях 0.9(1) Å. За исключением водородов, все атомы были уточнены анизотропно. Координаты атомов, параметры их смещений и суммы валентных усилий приведены в табл. 2. Суммы валентных усилий рассчитаны с использованием параметров из работы Gagné, Hawthorne (2015).

Порошковая рентгеновская дифракция. Порошковая рентгенограмма фольбортита при комнатной температуре была получена с помощью дифрактометра Rigaku “Ultima IV” (излучение CoK α , $\lambda = 1.7889$ Å). Сопоставление структурных данных монокристального эксперимента с данными порошковой дифракции производилось в программном обеспечении Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018) методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969). Фон был подобран с помощью полиномиальной функции Чебышева, а формы пиков описывались функцией псевдо-Войта.

Инфракрасная спектроскопия. Для получения инфракрасного спектра поглощения образец фольбортита предварительно был смешан с высушенным гранулированным KBr, спрессован в таблетку и проанализирован с использованием ИК-Фурье спектрометра Bruker Vertex 70 FTIR в диапазоне волновых чисел 4000–400 см $^{-1}$ с разрешением

Таблица 2. Координаты (x, y, z), параметры смещений ($U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$) атомов и суммы валентностей связей (С.В.С.) в кристаллической структуре фольбортита
Table 2. Coordinates (x, y, z), equivalent displacement parameters ($U_{eq}, \text{\AA}^2$) and bond-valence sums of atoms in volborthite

Позиция	С.В.С.	X	y	z	U_{eq}
Cu1	2.00	0	1/2	0	0.0132(5)
Cu2	2.05	1/4	1/4	0	0.0128(5)
V1	4.95	0.4966(13)	1/2	0.2537(2)	0.0169(5)
O1	1.89	0.3413(6)	1/2	0.1541(9)	0.0184(14)
O2	2.01	0.0729(5)	0.2314(10)	0.1855(8)	0.0303(14)
O3	2.14	1/2	1/2	1/2	0.052(5)
O _H	1.78	0.3418(6)	0	0.1167(8)	0.0119(12)
O _W	2.05	0.3228(10)	0	0.4807(12)	0.051(3)
H1	0.77	0.3489(6)	0	0.2532(1)	0.014(2)
H2	1.03	0.368(12)	0	0.592(10)	0.050*
H3	1.02	0.239(3)	0	0.45(2)	0.050*

Примечание. * Зафиксированы в процессе уточнения.

4 см⁻¹ и 32 проходами. В качестве эталона был использован ИК-спектр аналогичной пробы чистого КВг.

Порошковая термогенография. Термогенографическое исследование фольбортита осуществлялось с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение CoK α , $\lambda = 1.7889 \text{\AA}$), оснащенного высокотемпературной приставкой "SHT-1500". Образец фольбортита предварительно растирался в ступке и осаждался из гексановой суспензии на медную подложку. Термогенографическое исследование проводилось на воздухе в интервале температур от 30 до 780 °C. В интервале 30–400 °C шаг по температуре составлял 10 °C, скорость нагрева 2 °C/мин. В интервале 400–780 °C был выбран шаг по температуре –20 °C, а скорость нагрева между температурными точками составила 5 °C/мин. Рефлексы регистрировались в диапазоне углов 2θ 10°–75°. Параметры элементарной ячейки уточнялись для порошковых рентгенограмм при каждой температуре методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969) с использованием программного обеспечения Rietveld-to-Tensor (RTT) (Бубнова и др., 2018). Также с применением RTT были рассчитаны коэффициенты тензора теплового расширения, вычислена ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей и построены главные сечения поверхности тензора.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Кривые ДСК и ТГА были получены для фольбортита с использованием прибора синхронного термического анализа DSC/TG NETZSCH STA 429 CD при нагревании в открытом алюндровом тигле в интервале температур от 40 до 815 °C и охлаждении от 815 до 320 °C со скоростями нагрева и охлаждения 10 °C/мин, в потоке воздуха 50 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый анализ. По результатам сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микрозондового анализа были получены 10 спектров суммарно по разным участкам зерен фольбортита. Кристаллы фольбортита характеризуются высокими содержаниями Cu, V и O; в качестве элементов с низким содержанием определены Ni и Zn, что наблюдалось

Таблица 3. Химический состав фольбортита из месторождения Тюя-Муюн (мас. %)
Table 3. Chemical composition of volborthite from the Tuuya-Muyn deposit (wt %)

Компонент	Мас. %	Диапазон
CuO	46.15	43.14–48.15
ZnO	3.23	1.54–3.38
NiO	0.92	0.65–1.05
V ₂ O ₅	38.22	36.01–38.53
H ₂ O _{расч}	11.46	
Сумма	99.98	

во всех полученных спектрах. По результатам количественного химического анализа (табл. 3) формулу исследуемого фольбортита, рассчитанную по 5 катионам на формульную единицу, можно записать следующим образом: (Cu_{2.75}, Zn_{0.19}, Ni_{0.06})_{Σ3.0} V_{1.99}O₇(OH)_{1.975} · 2H₂O. Количество OH-групп рассчитано по балансу зарядов, а содержание H₂O в фольбортите было принято равным двум молекулам на формулу, в соответствии со структурными данными.

Монокристальный рентгеноструктурный анализ. Фольбортит с месторождения Тюя-Муюн кристаллизуется в пространственной группе C2/m. Особенности кристаллической структуры находятся в хорошем соответствии с ранее опубликованными данными в работе Basso et al. (1988). Структура состоит из шпинелевых слоев с внедренными между ними диортованадатными группами [V₂O₇]⁴⁻. В полостях каркаса располагаются молекулы воды.

Кристаллическая структура фольбортита содержит две симметрично-независимые позиции меди Cu1 и Cu2. Данные атомы меди располагаются в центрах октаэдров, искаженных вследствие эффекта Яна–Теллера. Координационным полигидром Cu1 является (2 + 4)-искаженный октаэдр (Burns, Hawthorne, 1996). Позиция Cu1 координируется в экваториальной плоскости четырьмя атомами кислорода O2 с длиной связи 2.172(6) Å и в апикальной двумя гидроксильными группами OH⁻ с длиной связи 1.938(6) Å. Позиция Cu2 располагается также в центре (4 + 2)-искаженного октаэдра. Атомы меди в этой позиции окружены двумя гидроксильными группами OH⁻ с длиной связи 1.921(4) Å, двумя атомами кислорода O1 с длиной связи 2.040(5) Å и двумя атомами O2 на расстоянии 2.394(6) Å.

В структуре также присутствует позиция V1, которая координируется четырьмя атомами кислорода с образованием тетраэдров [VO₄]³⁻. Длины и углы связей V–O находятся в характерном диапазоне, обычно наблюдаемом в ванадатных структурах. Группировки [VO₄]³⁻ объединяются через общую кислородную вершину O3 с образованием диортованадатного комплекса [V₂O₇]⁴⁻, вытянутого вдоль оси c и соединяющего слои из Cu-октаэдров. Длины связей Cu–O, V–O, O–H, а также характеристика водородных связей в кристаллической структуре фольбортита представлены в табл. 4. Система водородных связей схожа с описанной ранее в работе Basso et al. (1988).

Порошковая рентгеновская дифракция. По данным порошковой рентгеновской дифракции были сопоставлены рассчитанная и экспериментальная порошковые рентгенограммы фольбортита при 25 °C, полученные в результате процедуры подбора профиля (рис. 2). Уточненные методом Ритвельда (Rietveld et al., 1969) параметры элементарной ячейки в пространственной группе C2/m составляют: a = 10.6038(14), b = 5.8758(78), c = 7.2178(10) Å, β = 94.8891(17)°, V = 448.0733(11), R_P = 0.033.

Таблица 4. Межатомные расстояния (\AA) в кристаллической структуре фольбортита с месторождения Тюя-Муюн

Table 4. Selected interatomic distances (\AA) in the crystal structure of volborthite from Tuuya-Muyun

Cu1–O _H	2 × 1.938(6)	V1–O2	2 × 1.678(6)
Cu1–O2	4 × 2.172(6)	V1–O1	1.746(7)
		V1–O3	1.7717(15)
Cu2–O _H	2 × 1.921(4)		
Cu2–O1	2 × 2.040(5)		
Cu2–O2	2 × 2.394(6)		
Водородные связи ($D = \text{донор}, A = \text{акцептор}$)			
$D\text{--H}$	$d(D\text{--H})$	$d(\text{H}\cdots A)$	$\angle D\text{H}A$
O _H –H1	0.9800(2)	1.6839(4)	103.076(6)
O _W –H2	0.8995(2)	2.3037(4)	135.731(11)
O _W –H3	0.8995(2)	2.5881(7)	158.607(14)
$d(D\cdots A)$	A	$\angle HDH$	
2.6459(1)	O _W		
3.0139(5)	O2	131.157(17)	
3.4413(10)	O3	131.157(17)	

Инфракрасная спектроскопия. Полученный ИК-спектр фольбортита (рис. 3, *a*) был проанализирован в сравнении с литературными данными из работы Р. Фроста и соавторов (Frost et al., 2011) (рис. 3, *b*; образец Средний Урал, Пермская область, Россия) и с данными из работы Н. В. Чуканова (Chukanov, 2014) (рис. 3, *c*; месторождение Учкудук, Кызылкум, Узбекистан). Интерпретация ИК-спектра исследованного образца фольбортита была выполнена согласно литературным данным по работе Р. Фроста

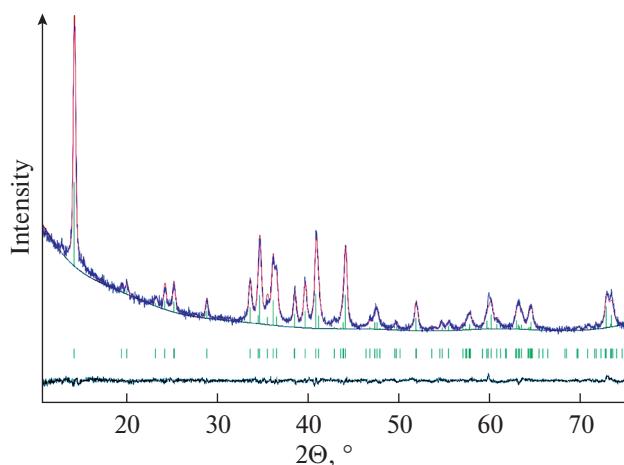


Рис. 2. Результаты анализа соответствия структурных данных фольбортита $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с данными порошковой рентгенографии (синим цветом отображается экспериментальная рентгенограмма, красным цветом – рассчитанная).

Fig. 2. Results of the profile matching analysis of volborthite $\text{Cu}_3(\text{V}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the powder XRD data (the experimental powder pattern is shown in blue, the calculated powder pattern is shown in red).

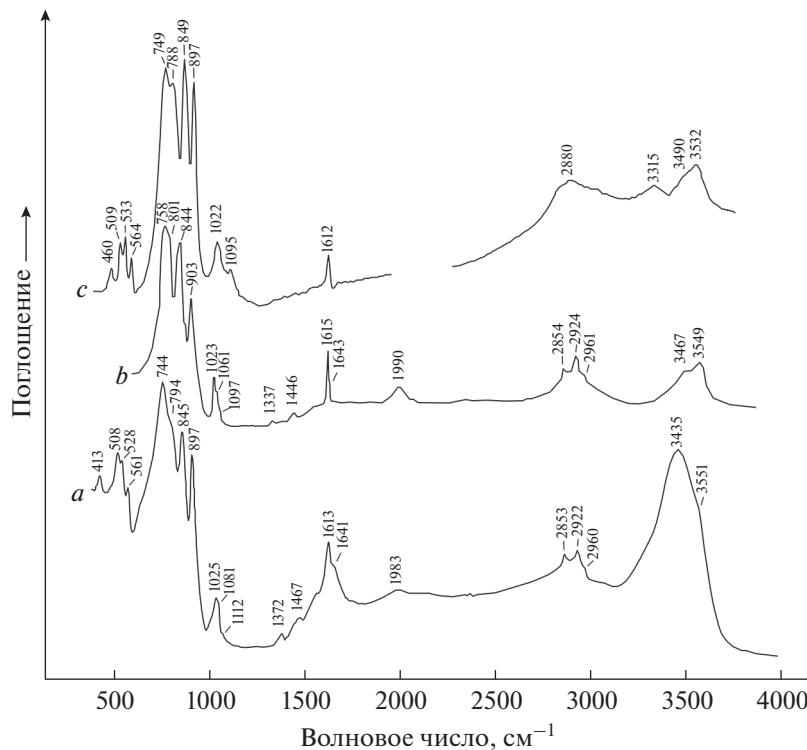


Рис. 3. ИК-спектры исследуемого фольбортита из месторождения Тюя-Муюн, Киргизия (а), фольбортита Среднего Урала Пермской области, Россия (б) (Frost et al., 2011) и фольбортита из месторождения Учкудук, Кызылкум, Узбекистан (в) (Chukanov, 2014).

Fig. 3. Infrared spectra of volborthite from the Tuuya-Muyun deposit, Kyrgyzstan (a), volborthite from Middle Ural, Permskaya Oblast, Russia (b) (Frost et al., 2011), and volborthite from Uchkuduk area, Kyzylkum desert, Uzbekistan (v) (Chukanov et al., 2014).

(Frost et al., 2011). Полосы поглощения в ИК-спектре фольбортита (см^{-1} ; s – strong band, w – weak band, sh – shoulder) и соответствующие им значения приведены в табл. 5.

Высокотемпературная порошковая рентгенография. При исследовании фольбортита методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 30 до 780 °C дифракционная картина динамично меняется (рис. 4). Было выделено несколько температурных интервалов (I–VI), отвечающих различного рода фазовым преобразованиям. Во всем диапазоне температур неизменно прослеживаются пики Pt (материал подложки) (Schroeder et al., 1972). Фольбортит устойчив до 220 °C, далее начинается трансформация, связанная с процессами дегидратации и дегидроксилирования с последующим образованием различных ванадатов меди.

Так, в первом интервале (I) температур 30–220 °C на дифракционной картине наблюдаются только пики фольбортита. Далее в интервале (II) 230–300 °C наблюдаются процессы трансформации фольбортита, вызванный дегидратацией и дегидроксилированием. Данный интервал характеризуется уменьшением интенсивности пики фольбортита и дальнейшим появлением нескольких пики неидентифицируемой фазы. В интервале (III) температур 310–420 °C на дифракционной картине наблюдаются пики цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), тогда как пики других фаз на этом темпе-

Таблица 5. Полосы в ИК-спектре фольбортита, сопоставленные с литературными данными
Table 5. Bands in the IR spectrum of volborthite compared with the literature data

наши данные	Положение полосы, см ⁻¹		Отнесение полос
	Chukanov, 2014	Frost et al., 2011	
413	460		O—V—O деформационные колебания
508	509		Cu—O валентные колебания
528sh	533		Cu—O валентные колебания
561	564		Cu—O валентные колебания
744s	749s	758	v ₃ (VO ₄) антисимметричные валентные колебания
794sh	788s	801	v ₃ (VO ₄) антисимметричные валентные колебания
845s	849s	844	v ₃ (VO ₄) антисимметричные валентные колебания
897s	897s	903	v ₁ (VO ₄) симметричные валентные колебания
1025	1022	1023	δ Cu—OH деформационные колебания
1081w		1061	δ Cu—OH деформационные колебания
1112w	1095w	1097	δ Cu—OH деформационные колебания
1372w		1337	Обертоны и/или комбинационные полосы
1467w		1446	Обертоны и/или комбинационные полосы
1613s	1612	1615	δ H ₂ O деформационные колебания
1641sh		1643	δ H ₂ O деформационные колебания
1983		1990	Обертоны и/или комбинационные полосы
2853w	2880	2854	v (OH) валентные колебания
2922w		2924	v (OH) валентные колебания
2960sh		2961	v (OH) валентные колебания
	3315		v (OH) валентные колебания
3435	3490	3467	v (OH) валентные колебания
3551sh	3532	3549	v (OH) валентные колебания

ратурном интервале отсутствуют. С температуры 440 и до 560 °C (стадия IV) на дифракционной картине появляются, увеличиваясь в интенсивности, пики фазы Cu₃V₂O₈ (Shannon, Calvo, 1973a) и пики макбирнита Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987), при этом пики цизита Cu₂V₂O₇ вырождаются с уменьшением интенсивности. С температурой 570 до 760 °C (стадия V) на дифракционной картине отмечаются только пики макбирнита Cu₃(VO₄)₂ (Hughes et al., 1987), интенсивность их уменьшается с ростом температуры. Приближаясь к температуре плавления, дифракционная картина меняется: при температуре 760 °C отмечаются более слабые по интенсивности пики макбирнита Cu₃(VO₄)₂ и появляются интенсивные пики стойберита [Cu₅O₂](VO₄)₂ (Shannon, Calvo, 1973b) и фингерита Cu₃[Cu₄O₂]₂(VO₄)₆ (Hughes, Hadidacos, 1985). В конце терморентгенографического эксперимента при 780 °C (стадия VI) на дифракционной картине наблюдаются только пики стойберита [Cu₅O₂](VO₄)₂ и фингерита Cu₃[Cu₄O₂]₂(VO₄)₆.

Для температур 30–220 °C были уточнены параметры элементарной ячейки фольбортита. Параметры элементарной ячейки *a*, *b*, *c* и объем *V* с повышением температуры изменяются монотонно (рис. 5). Так, параметр *a* слабо уменьшается, параметр *b* с ростом температуры резко увеличивается, наименее слабо меняется параметр *c*, незначительно увеличиваясь. Объем элементарной ячейки фольбортита линейно увели-

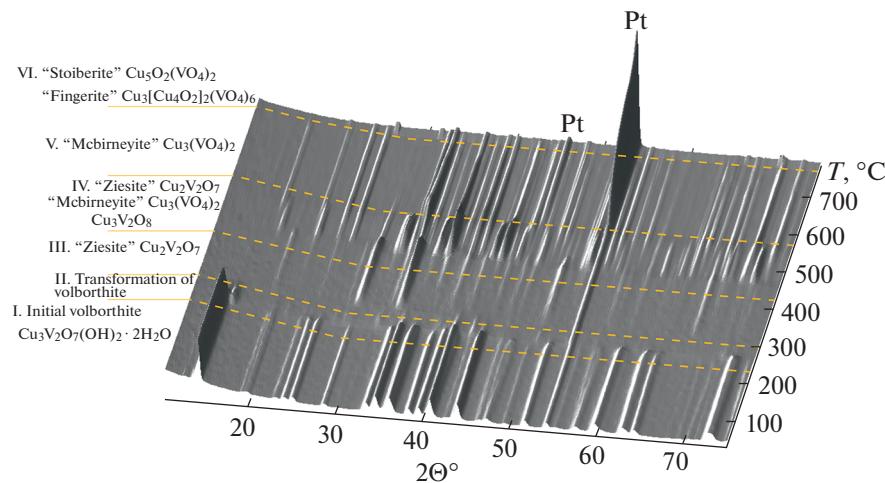


Рис. 4. Трехмерное изображение изменения дифракционной картины фольбортита и продуктов его разложения в зависимости от температуры в интервале 30–780 °C. Все изменения могут быть подразделены на 6 этапов: I – изначальный фольбортит; II – стадия трансформации первичного фольбортита, связанная с дегидратацией и дегидроксилиацией; III – образование аналога цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio-Lavaud, Frit, 1973); IV – сосуществование аналогов цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, макбирнейита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987) и синтетического соединения $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a); V – стадия, характеризующаяся присутствием только одного соединения – аналога макбирнейита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987); VI – образование и сосуществование аналогов стойберита $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973b) и фингерита $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985).

Fig. 4. Three-dimensional perspective plot showing all diffractograms over 10–75° 2 θ with increasing temperature. The high-temperature behavior of volborthite can be divided into 6 stages: I – initial volborthite; II – transformation of volborthite associated with dehydration and dihydroxylation; III – synthetic analogue of ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973); IV – synthetic analogs ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987) and $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a); V – synthetic analogue of mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987); VI – synthetic analogs of stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973b) and fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985).

чивается с ростом температуры. Угол моноклинности β с повышением температуры до 180 °C плавно уменьшается, стремясь к величине в 90°. При дальнейшем нагревании до 220 °C, которая близка к распаду фольбортита, угол моноклинности β возрастает. Температура около 180 °C согласуется с началом потери массы на кривой термогравиметрии (рис. 6), где, очевидно, начинается процесс дегидратации. Угловые параметры решетки более чувствительны к температуре, чем линейные параметры (Бубнова, Филатов, 2008). Изменение характера температурной зависимости углового параметра β в структуре фольбортита схоже с описанной ранее при дегидратации лардереллита $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Андерсон и др., 2005). Соответственно, термическую зависимость углового параметра β аппроксимировали двумя линейными зависимостями для температурных интервалов 30–180 и 190–220 °C с использованием сингулярной точки излома, температура которой была определена как 182 °C в программе RTT (Бубнова и др., 2018). Параметры элементарной ячейки фольбортита аппроксимировали с повышением температуры (T) согласно уравнениям:

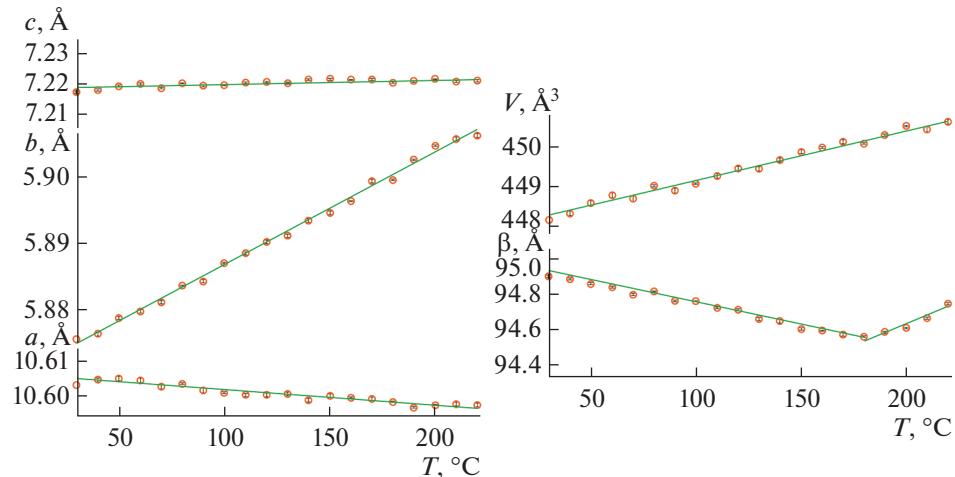


Рис. 5. Параметры элементарной ячейки фольбортита в зависимости от температуры в интервале 30–220 °C.

Fig. 5. Temperature dependences of the unit-cell parameters of volborthite in the range of 30–220 °C.

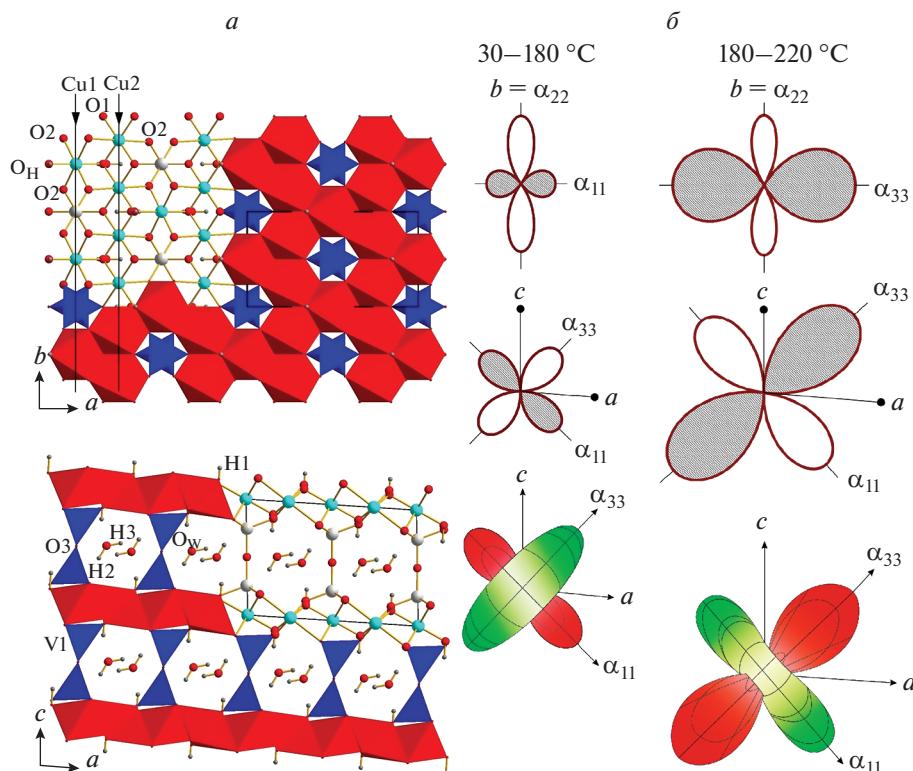


Рис. 6. Проекции кристаллической структуры фольбортита вдоль оси *c* и оси *b* (*a*), главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в температурных диапазонах 30–180 и 180–220 °C в сопоставлении с проекциями кристаллической структуры (*б*).

Fig. 6. General projections of the crystal structure of volborthite along the *c* and *b* axis (*a*) and the pole figure of thermal expansion coefficients in temperature ranges 30–180 and 180–220 °C (*б*).

Таблица 6. Значения коэффициентов тензора термического расширения ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) элементарной ячейки фольбортита при разных температурах ($T \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 6. Values ($\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) of the coefficients of the thermal expansion tensor of the volborthite unit-cell at different temperatures ($T \text{ }^{\circ}\text{C}$).

$T, \text{ }^{\circ}\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_{11}^a	α_{33}^c	α_β	α_V
30	-21.9(1)	28.8(1)	22.7(1)	-4.2(5)	28.8(5)	1.2(8)	39.0	44.0	-26.6(1)	29.7(1)
100	-21.9(1)	28.8(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.1	43.9	-26.7(1)	29.5(1)
180	-22.0(1)	28.7(1)	22.6(1)	-4.2(5)	28.7(5)	1.2(8)	39.2	43.8	-26.7(1)	29.2(1)
200	38.4(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.9	45.5	52.1(1)	18.7(1)
220	38.3(2)	28.7(1)	-48.4(2)	-4.2(5)	28.6(5)	1.2(8)	40.8	45.6	52.1(1)	18.5(1)

$$a(T) = 10.6070(8) - 0.0445(5) \times 10^{-3}T$$

$$b(T) = 5.8701(4) + 0.1694(3) \times 10^{-3}T$$

$$c(T) = 7.2194(9) + 0.0087(6) \times 10^{-3}T$$

$$\beta(T)_{30-180 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 95.01(1) - 2.53(1) \times 10^{-3}T$$

$$\beta(T)_{180-220 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 93.65(2) + 4.9(1) \times 10^{-3}T$$

$$V(T) = 447.8320(1) + 12.858(1) \times 10^{-3}T$$

На рис. 5 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки фольбортита в интервале 30–220 °C.

С использованием коэффициентов уравнений температурной зависимости параметров решетки вычислены главные значения тензора термического расширения, коэффициенты расширения вдоль кристаллографических осей и ориентировка осей тензора относительно кристаллографических осей (табл. 6) в интервале температур 30–220 °C. Главные сечения и фигура коэффициентов термического расширения в соотвествии с проекцией кристаллической структуры фольбортита представлены на рис. 6.

В интервале температур 30–180 °C фольбортит максимально расширяется вдоль оси b , это направление совпадает в моноклинных кристаллах с осью тензора α_{22} (табл. 6). В плоскости моноклинности ac вследствие нефиксированного симметрией угла β структура расширяется наиболее резко анизотропно вплоть до отрицательного термического расширения. В данном интервале температур в плоскости моноклинности ac наблюдается расширение в направлении биссектрисы тупого угла β (ось α_{33}) и максимальное сжатие в перпендикулярном направлении (ось α_{11}). При этом расширение и сжатие достигают практически равных величин: минимальное отрицательное расширение α_{11} равно $-22 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, максимальное α_{33} равно $22.6 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Область отрицательного расширения значительна (рис. 6), сжатие вдоль оси a много меньше α_{11} ($\alpha_a = -4.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 1.2 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), при этом резко изменяется угол моноклинности β $\alpha_\beta = -27 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (табл. 6). Резкая анизотропия термического расширения является следствием изменения угловых параметров, не фиксированных симметрией – сдвигов согласно С.К. Филатову (Филатов, 1990; Filatov, 2008). Это хорошо видно на рис. 6: уменьшение тупого угла β вызывает расширение в направлении короткой диагонали параллелограмма ac и сжатие вдоль длинной – отрицательное расширение. Угол β стремится к 90°, что обусловлено согласно концепции С.К. Филатова (Филатов, 2011) повышением симметрии с повышением температуры, в данном случае структура стремится перейти в ромбическую. В результате сдвигов, по-видимому, смещаются октаэдрические слои $[\text{CuO}_6]$, изменяя форму каналов, заполненных молекулами воды.

Вблизи температуры разложения фольбортита в интервале от 180 до 220 °С характер термического расширения фольбортита резко меняется — появляется точка излома на температурной зависимости угла моноклинности β . Для интервала 180–220 °С минимальные и максимальные главные значения тензора термического расширения (α_{33} и α_{11}) отмечаются вдоль биссектрисы тупого угла моноклинности β и перпендикулярного ей направления соответственно. В данном температурном интервале в плоскости моноклинности *ac* наблюдается сжатие вдоль биссектрисы тупого угла β (ось α_{33}) и расширение в перпендикулярном направлении (ось α_{11}). Угол β , который уменьшался до 180 °С, начинает увеличиваться ($\alpha_\beta = 52 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). В результате наблюдается “обратный” сдвиг: поскольку β увеличивается, в плоскости моноклинности структура расширяется вдоль длинной диагонали и сжимается вдоль короткой (табл. 6). Вследствие выхода первых порций молекул воды схлопываются каналы — начинается дегидратация, сопровождающаяся потерями массы.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). На рис. 7 показаны результаты ТГА и ДСК исследований фольбортита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При ТГА исследовании на ТГ-кривой были отмечены потери массы образца 4.26 и 6.33%, которым отвечают три эндотермических пика на кривой ДСК. Для первого этапа (I), который начинается при 152 °С, при 245 °С потеря массы соответствует потере одной молекулы H_2O . Второй (II) и третий (III) этапы при 282.5 и 303 °С соответственно на ТГ-кривой были объединены одной потерей массы, отвечающей поэтапному выходу двух молекул воды H_2O из структуры. Упрощенные реакции, соответствующие эндотермическим эффектам при потерях молекул воды, показаны на рис. 7. На кривой ДСК отмечается экзотермический эффект при температуре 460 °С, который хорошо согласуется с данными терморентгенографического исследования фольбортита. При данной температуре на рентгенограмме помимо пиков цизита $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ появляются пики ванадатов меди: $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a), макбирнита $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$. Также на ДСК кривой отмечается эндотермический эффект на 787 °С, при котором происходит инконгруэнтное плавление смеси ванадатов. Образец после остывания имеет признаки частичного плавления и содержит небольшие количества кристаллической составляющей в виде блоссита $\alpha\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Calvo, Faggiani, 1975). Наблюдаемые в нашем исследовании эндотермические эффекты при 245 и 303 °С хорошо согласуются с литературными данными ТГ и ДСК исследований синтетического аналога фольбортита (Wang et al., 2018). В работе сообщается об эндотермических пиках при 259 и 304 °С, которые сопровождаются потерей массы около 12%, а также отмечается экзотермический эффект при 396 °С (Wang et al., 2018). В другой работе, посвященной также синтетическому аналогу фольбортита (Kalal et al., 2014), приводится информация об эндотермическом пике при 238.19 °С, для которого потеря массы составила 12.02%.

ОБСУЖДЕНИЕ

Пространственной группой для фольбортита из месторождения Тюя-Муюн является группа $C2/m$, это не исключает факта существования различных полиморфных модификаций, характерных для разных обстановок минералообразования. Отличительной особенностью фольбортита, обнаруженного в Тюя-Муюнском руднике, является изоморфное вхождение в позицию меди Zn и Ni.

По результатам терморентгенографического исследования фольбортита и продуктов его разложения в интервале температур от 30 до 780 °С установлено, что фольбортит стабилен в интервале температур 30–180 °С и расширяется в данном температурном диапазоне резко анизотропно. Для температурного интервала 30–180 °С в плоскости моноклинности *ac* вдоль биссектрисы тупого угла β наблюдается расширение

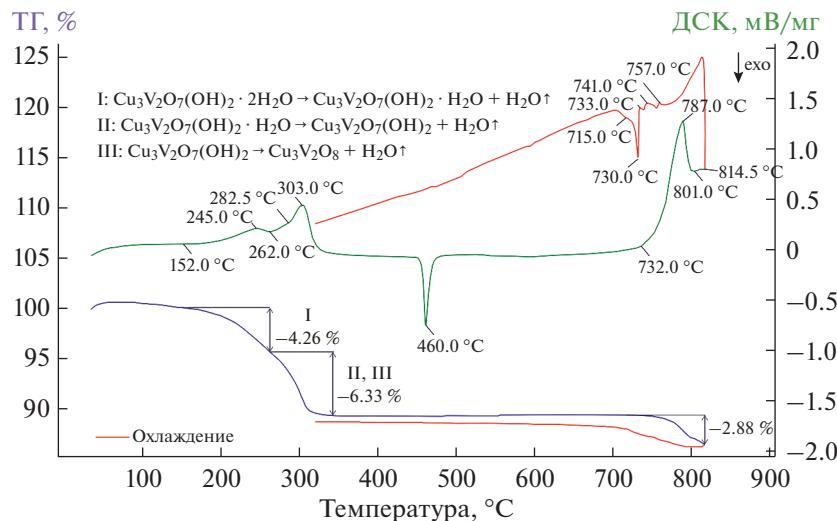


Рис. 7. Результаты ДСК и ТГ исследований фольбортита (зеленая кривая – кривая ДСК, синяя – кривая ТГ, красные кривые ТГ и ДСК при обратном охлаждении).

Fig. 7. Results of DSC and TG studies of volborthite (green – DSC curve, blue – TG curve, red TG and DSC curves upon reverse cooling).

(ось α_{33}), а в перпендикулярном направлении, расположенному вдоль биссектрисы острого угла, отмечается сжатие (ось α_{11}). Отрицательное тепловое расширение может быть обусловлено сдвиговыми деформациями слоев друг относительно друга и уменьшением угла β со стремлением к 90° . Выше температуры 182°C на термическое расширение фольбортита накладывается другой процесс – процесс дегидратации, и при выходе из кристаллической структуры первых порций воды характер термического расширения фольбортита меняется таким образом, что в плоскости моноклинности ac вдоль биссектрисы тупого угла β наблюдается сжатие (α_{33}), а в перпендикулярном направлении, вдоль биссектрисы острого угла, наблюдается расширение (α_{11}). Эти деформации могут быть вызваны изменением межслоевого пространства посредством обратного сдвига слоев, связанного с выходом кристаллизационной воды из структуры, и, как следствие, “склонывание” окта- и тетраэдрического каркаса. Потеря начальных порций воды сопровождается уменьшением расширения объема элементарной ячейки фольбортита. Подобное поведение низкосимметричных моноклинных ячеек при повышении температуры является весьма распространенным. Описание примеров подобного термического расширения можно встретить в обзорных работах Р.С. Бубновой и С.К. Филатова (Филатов, 1990; Бубнова, Филатов, 2008; Bubnova, Filatov, 2013).

Интересным представляется тот факт, что по результатам высокотемпературного рентгенографического исследования и дифференциально-сканирующей калориметрии после дегидратации образец фольбортита поэтапно переходит в целый ряд фаз известных минералов-ванадатов меди: стойберит $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$ (Shannon, Calvo, 1973b), цизит $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (Mercurio Lavaud, Frit, 1973), $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ (Shannon, Calvo, 1973a), макбирнейт $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ (Hughes et al., 1987), фингерит $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2]_2(\text{VO}_4)_6$ (Hughes, Hadidiacos, 1985), блоссит $\alpha\text{-Cu}_2(\text{V}_2\text{O}_7)$ (Calvo, Faggiani, 1975).

По данным наших полевых наблюдений на фумаролах шлаковых конусов БТТИ вулкана Толбачик (п-ов Камчатка), фольборит является достаточно распространенным минералом в гипергенных и низкотемпературных зонах фумарол. Можно предположить, что образование фольборита происходит путем гидратации перечисленных выше ванадатов меди, которые являются распространенными экскальационными минералами в высокотемпературных фумаролах шлаковых конусов (Вергасова, Филатов, 1993; Пеков и др., 2020).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Ресурсных центров “Рентгено-дифракционные методы исследования” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках научных задач Института Химии Силикатов РАН (проект № 0097-2019-0013) и гранта РФФИ (№ 19-05-00413 А). Благодарим анонимного рецензента за целый ряд ценных замечаний и дополнений, которые существенно улучшили статью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андерсон Ю.Е., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г., Кржижановская М.Г.* Термическое поведение лардереллита $\text{NH}_4[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // ЗРМО. **2005.** Т. 134. № 1. С. 103–109.
- Анкинович Е.А.* Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана. Автореф. дисс. ... докт. г.-м. н. Алма-Ата, **1964.** 30 с.
- Анкинович Е.А., Вилешина Т.Л., Гехт И.И.* Фольборит из ванадиеносных сланцев среднего кембрия Казахстана // Вестн. АН КазССР. Сер. геол. **1963.** № 5. С. 55–67.
- Антипов И.А.* Минералы из месторождения Тюя-Муюн в Ферганской области // Горн. журн. **1908.** Т. 4. № 12. С. 255–263.
- Бубнова Р.С., Филатов С.К.* Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. С-Пб.: Наука, **2008.** 760 с.
- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К.* RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгendifракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. **2018.** Т. 44. № 1. С. 33–40.
- Вергасова Л.П., Филатов С.К.* Минералы вулканических экскальаций – особая генетическая группа (по материалам Толбачинского извержения 1975–1976 гг.) // ЗРМО. **1993.** № 4. С. 68–76.
- Казанский В.И.* Геолого-структурные характеристики Тюя-Муюнского месторождения / Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений. М.: Наука, **1970.** С. 34–57.
- Карпенко В.Ю.* Фольборит из Центральных Кызылкумов, Узбекистан // ЗВМО. **1993.** № 6. С. 56–60.
- Карпенко В.Ю., Коклин А.И.* О новом местонахождении фольборита в Башкирии // Урал. минерал. сборн. Миасс. **1993.** № 1. С. 69–70.
- Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А.* О Ni–Zn содержащем фольборите (“узбеките”) из ванадиеносных сланцев Южной Киргизии // Новые данные о минералах. **2016.** Т. 51. С. 20–29.
- Кашаев А.А., Рождественская И.В., Баннова И.И., Сапожников А.Н., Глебова О.Д.* Равновесность, однородность и ацентричность структуры фольборита $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. Структ. Хим. **2008.** Т. 49. С. 736–740.
- Кашаев А.А., Васильев Е.К.* Кристаллическая структура и кристаллохимия минералов. Л.: Наука, **1974.** 125 с.
- Курбатов И.Д., Игнатова Л.И.* О новом минерале узбеките из Кара Чагыра // ДАН СССР. **1926.** Сер. А. С. 175–177.
- Курбатов И.Д., Каргин В.А.* О химическом составе одной разновидности узбекита // Докл. АН СССР. Сер. А. **1927.** № 5. С. 75–80.
- Пеков И.В., Зубкова Н.В., Яласкурт В.О., Кошлякова Н.Н., Турчкова А.Г., Сидоров Е.Г., Пущаровский Д.Ю.* Полиморфизм и изоморфные замещения в природной системе $\text{Cu}_3(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$, где T = As, V, P // ЗРМО. **2020.** Т. 149. № 1. С. 108–130.
- Планер Д.И.* О вновь открытых и вновь исследованных минералах с 1832 г. (кнауфит или фольборит) // Горн. журн. **1840.** Т. 7. С. 80–81.
- Планер Д.И.* О новом образе нахождения фольборита или ванадо-кислой меди // Горн. журн. **1847.** Т. 7. С. 122.
- Попова В.И., Попов В.А., Котляров В.А., Хворов П.В., Штенберг М.В.* Фольборит и штренгит – редкие минералы Меднорудянского месторождения малахита (Урал) // Минералогия. **2015.** № 3. С. 8–11.

Сеннова Н.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К., Полякова И.Г. Высокотемпературная кристаллохимия слоистых боратов $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\beta\text{-NaB}_3\text{O}_5$ // Физика и химия стекла. **2007**. Т. 33. № 3. С. 308–319.

Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Теория, методы и результаты исследований. Л.: Недра, **1990**. 288 с.

Филатов С.К. Обобщенная концепция повышения симметрии кристаллов с ростом температуры // Кристаллография. **2011**. Т. 56. № 6. С. 1019–1028.

Холодов В.Н. Ванадий. М.: Наука, **1968**. 247 с.

Refinement of the Crystal Structure and Features of the Thermal Behavior of Volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ From the Tyuya-Muyun Deposit, Kyrgyzstan

V. A. Ginga^{a, b, *}, O. I. Siidra^{a, b, c}, V. L. Ugolkov^b, and R. S. Bubnova^b

^aDept. Crystallography, Saint Petersburg State University,
 University Emb., 7/9, Saint Petersburg, 199034 Russia

^bInstitute of Silicate Chemistry, RAS,
 Makarov Emb., 2, St.Petersburg, 199053 Russia

^cKola Science Centre RAS, Fersman str., 14, Apatity, 189209 Russia

*e-mail: vladimirova_v@mail.ru

Thermal analysis, microprobe chemical analysis, IR spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction analysis were performed for volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from the Tyuya-Muyun deposit (Fergana Valley, Kyrgyzstan). The crystal structure of volborthite was refined in $C2/m$ ($a = 10.617(3)$, $b = 5.884(1)$, $c = 7.204(2)$ Å, $\beta = 94.559(5)^\circ$) to $R_1 = 0.054$ for 536 independent reflections with $|F_o| \geq 4\sigma F$. Empirical formula of volborthite calculated on the basis of 5 cations per formula unit is $(\text{Cu}_{2.75}, \text{Zn}_{0.19}, \text{Ni}_{0.06})_{\Sigma 3.0} \text{V}_{1.99}\text{O}_7(\text{OH})_{1.975} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Thermal analysis and powder X-ray diffraction studies were performed in the range 30–780 °C. Volborthite is stable in the temperature range 30–180 °C and expands anisotropically. For the temperature range of 30–180 °C, expansion is observed along the bisector of the β angle, while compression is observed in the perpendicular direction along the bisector of the acute angle. Volborthite starts to dehydrate at 182 °C. The character of the thermal expansion of volborthite changes in such a way that compression is observed along the bisector of the β angle, while expansion is observed in the perpendicular direction along the bisector of the acute angle. After dehydration, volborthite gradually transforms into a number of anhydrous copper vanadates: ziesite $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, synthetic phase $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, mcbirneyite $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, stoiberite $[\text{Cu}_5\text{O}_2](\text{VO}_4)_2$, fingerite $\text{Cu}_3[\text{Cu}_4\text{O}_2](\text{VO}_4)_6$, blossite $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Keywords: volborthite, thermal analysis, thermal expansion, high-temperature X-ray diffraction, crystal structure, Tyuya-Muyun deposit

REFERENCES

- Anderson Yu.E., Bubnova R.S., Filatov S.K., Polyakova I.G., Krzhizhanovskaya M.G.* Thermal behavior of larderellite $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). **2005**. Vol. 134. N 1. P. 103–109 (in Russian).
- Ankinovich E.A.* Mineralogy and conditions for the formation of the vanadium-bearing horizon of the Middle Cambrian of the northern spurs of the Tian Shan and Southwestern regions of Central Kazakhstan. Extended abstract of doctoral (Geol.-Min.) dissertation. Alma-Ata, **1964**. 30 p. (in Russian).
- Ankinovich E.A., Vileshina T.L., Gekht I.I.* Volborthite from vanadium-bearing schists of the Middle Cambrian of Kazakhstan. Vestn. Academy of Sciences of the Kazakh SSR. **1963**. N 5. P. 55–67 (in Russian).
- Antipov I.A.* Minerals from the Tyuya-Muyun deposit in the Fergana region. Mining J. **1908**. Vol. 4. N 12. P. 255–263 (in Russian).
- Basso R., Palenzona A., Zefiro L.* Crystal structure refinement of volborthite from Scrava Mine (Eastern Liguria, Italy). N. Jb. Mineral. Mh. 1988. Vol. 9. P. 385–394.
- Bayat A., Mahjoub A.R., Amini M.M.* Facile hydrothermal synthesis of the colloidal hierarchical volborthite ($\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hollow sphere phosphors. J. Luminesc. **2018**. Vol. 204. P. 382–385.

- Bert F., Bono D., Mendels P., Ladeu F., Duc F., Trombe J.C., Millet P.* Ground state of the kagomé-Like $S=1/2$ antiferromagnet volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Rev. Lett.* **2005**. Vol. 95. P. 087203.
- Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature borate crystal chemistry. *Z. Krist.* **2013**. Vol. 228. P. 395–428.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K.* RietveldToTensor: Program for Processing Powder X-Ray Diffraction Data under Variable Conditions. *Glass Physics and Chemistry*. **2018**. Vol. 44. P. 33–40 (in Russian).
- Bubnova R.S., Filatov S.K.* High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates. Saint Petersburg: Nauka, **2008**. 760 p. (in Russian).
- Burns P.C., Hawthorne F.C.* Static and dynamic Jahn-Teller effects in Cu^{2+} oxysalt minerals. *Canad. Miner.* **1996**. Vol. 34. P. 1089–1105.
- Calvo C., Faggiani R.* Alpha cupric divanadate. *Acta Cryst.* **1975**. Vol. 31B. P. 603–605.
- Chukanov N.V.* Infrared spectra of mineral species. Netherlands, Dordrecht: Springer, **2014**. 1733 p.
- Filatov S.K.* High temperature crystal chemistry. Theory, methods and research results. Leningrad: Nedra, **1990**. 288 p. (in Russian).
- Filatov S.K.* Negative linear thermal expansion of oblique-angle (monoclinic and triclinic) crystals as a common case. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **2008**. Vol. 245. N 11. P. 2490–2496.
- Filatov S.K.* General concept of increasing crystal symmetry with an increase in temperature. *Crytallography Reports*. **2011**. Vol. 56. N 6. P. 953–961.
- Frost R.L., Palmer S.J., Čejka J., Sejkora J., Plášil J., Bahfenne S., Keeffe E.C.* A Raman spectroscopic study of the different vanadate groups in solid-state compounds-model case: mineral phases vé-signiéte $[\text{BaCu}_3(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_2]$ and volborthite $[\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. *J. Raman Spectrosc.* **2011**. Vol. 42. N 8. P. 1701–1710.
- Gagné O.C., Hawthorne F.C.* Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. 71B. N 5. P. 562–578.
- Guillemin C.* Contribution to the mineralogy of copper arsenates, phosphates and vanadates. *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.* **1956**. Vol. 79. P. 238–245.
- Hess H., Volborth A.* The volborthite, a new vanadium-containing mineral. *Bul. Sci. publ. Acad. Imper. Sci. St.-Peter.* **1838**. Vol. 4. P. 21–23.
- Hiroi Z., Hanawa M., Kobayashi N., Nohara M., Takagi H., Kato Y., Takigawa M.* Spin-1/2 kagomélike lattice in volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2001**. Vol. 70. P. 3377–3384.
- Hiroi Z., Ishikawa H., Yoshida H., Yamaura J., Okamoto Y.* Orbital transitions and frustrated magnetism in the kagome-type copper mineral volborthite. *Inorg. Chem.* **2019**. Vol. 58. P. 11949–11960.
- Hughes J.M., Christian B.S., Finger L.W., Malinconico L.L.* Mcbirneyite, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$, a new sublimate mineral from the fumaroles of Izalco volcano, El Salvador. *J. Volcanol. Geoth. Res.* **1987**. Vol. 33. P. 183–190.
- Hughes J.M., Hadidiacos C.G.* Fingerite, $\text{Cu}_{11}\text{O}_2(\text{VO}_4)_6$, a new vanadium sublimate from Izalco volcano, El Salvador: descriptive mineralogy. *Amer. Miner.* **1985**. Vol. 70. P. 193–196.
- Ikeda A., Furukawa S., Janson O., Matsuda Y., Takeyama S., Yajima T., Hiroi Z., Ishikawa H.* Magnetoelastic couplings in the deformed kagome quantum spin lattice of volborthite. *Phys. Rev.* **2019**. Vol. 99B. P. 140412.
- Inosov D.S.* Quantum magnetism in minerals. *Adv. Phys.* **2018**. Vol. 67. 149–252 p.
- Ishikawa H., Yamaura J., Okamoto Y., Yoshida H., Nilsen G., Hiroi Z.* A novel crystal polymorph of volborthite, $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Cryst.* **2012**. Vol. 68C. P. 41–44.
- Ishikawa H., Yoshida M., Nawa K., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Takigawa M., Akaki M., Miyake A., Tokunaga M., Kindo K., Yamaura J., Okamoto Y., Hiroi Z.* One-third magnetization plateau with a preceding novel phase in volborthite. *Phys. Rev. Lett.* **2015**. Vol. 114. P. 23–26.
- Janson O., Furukawa S., Momoi T., Sindzingre P., Richter J., Held K.* Magnetic behavior of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ determined by coupled trimers rather than frustrated chains. *Phys. Rev. Lett.* **2016**. Vol. 117. P. 037206.
- Kalal S., Singh C., Narendra P., Ameta N., Ameta R., Kumar S., Punjabi P.* Role of copper pyrovanadate as heterogeneous photo-Fenton like catalyst for the degradation of neutral red and azure-B: An eco-friendly approach. *Korean J. Chem. Engineer.* **2014**. Vol. 31. P. 2183–2191.
- Karpenko V.Yu.* Volborthite from Central Kyzylkum, Uzbekistan. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1993**. N 6. P. 56–60 (in Russian).
- Karpenko V.Yu., Koklin A.I.* About the new location of volborthite in Bashkiria. Ural. mineral. collection of abstracts, Miass. **1993**. N 1. P. 69–70 (in Russian).
- Karpenko V.Yu., Pautov L.A., Agakhanov A.A.* About Ni–Zn containing volborthite (“Uzbekite”) from vanadium-bearing schists of Southern Kyrgyzstan. New data on minerals. **2016**. Vol. 51. P. 20–29 (in Russian).
- Kashaev A.A., Rozhestvenskaya I.V., Bannova I.I., Sapozhnikov A.N., Glebova O.D.* Balance, uniformity, and asymmetry of the structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Struct. Chem.* **2008**. Vol. 49. N 4. P. 708–711.

- Kashaev A.A., Vasil'ev E.K.* Crystal structure and crystal chemistry of minerals. Leningrad: Nauka, 1974. 125 p. (in Russian).
- Kazansky V.I.* Geological and structural characteristics of the Tyuya-Muyunskoye deposit. Essays on the geology and geochemistry of ore deposits. Moscow: Nauka, 1970. P. 34–57 (in Russian).
- Kholodov V.N.* Vanadium. Moscow: Nauka, 1968. 247 p. (in Russian).
- Kurbatov I.D., Ignatova L.I.* About a new mineral Uzbekite from Kara-Chagyr. *Doklady USSR Acad. Sci.* 1926. P. 175–177 (in Russian).
- Kurbatov I.D., Kargin V.A.* On the chemical composition of one kind of Uzbekite. *Doklady USSR Acad. Sci.* 1927. N 5. P. 75–80 (in Russian).
- Lafontaine M.A., Le Bail A., Ferey G.* $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$: the synthetic homolog of volborthite; crystal structure determination from X-ray and neutron data; structural correlations. *J. Sol. St. Chem.* 1990. Vol. 85. P. 220–227.
- Leonardsen E.S., Petersen O.V.* The unit cell of volborthite. *Amer. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 372–373.
- Mercurio Lavaud D., Frit B.* Crystal structure of the high temperature variety of copper pyrovana-dote: $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ beta. *Sci. Chem.* 1973. Vol. 277C. P. 1101–1104.
- Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Koslyakova N.N., Turchkova A.G., Sidorov E.G., Pushcharovsky D.Yu.* Polymorphism and isomorphic substitutions in natural system $\text{Cu}_3(\text{T}^{5+}\text{O}_4)_2$ with T = As, V or P. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2020. N 1. P. 108–130 (in Russian).
- Planer D.I.* About a new way of finding volborthite or vanadium sour copper. *Mining J.* 1847. Vol. 7. P. 122 (in Russian).
- Planer D.I.* About newly discovered and newly investigated minerals since 1832 (knauffite or volborthite). *Mining J.* 1840. Vol. 7. P. 80–81 (in Russian).
- Pons J.M., Franchini M., Guisiano A., Impiccini A., Godeas M.* Alteration, mineralization of Cu Y bitumen in the Barda Gonzalez Prospect, Neuquen. *Mag. Argent. Geol. Assoc.* 2009. Vol. 64. N 3. P. 501–513.
- Popova V.I., Popov V.A., Kotlyarov V.A., Khvorov P.V., Shternberg M.V.* Volborthite and strengite are rare minerals of the Mednorudyansk malachite deposit (Ural). *Mineralogy.* 2015. N 3. P. 8–11 (in Russian).
- Rietveld H.M.* Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement, *Acta Cryst.* 1967. Vol. 22. P. 151–152.
- Schroeder R.H., Schmitz-Pranghe N., Kohlhaas R.* Experimental Determination of the Lattice Parameters of Platinum Metals at minus 190 to 1709 °C. *Z. Metallk.* 1972. Vol. 63. P. 12–16.
- Sennova N.A., Bubnova R.S., Filatov S.K., Polyakova I.G.* High-temperature crystal chemistry of layered borates $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\beta\text{-Na}_3\text{B}_5\text{O}_5$. *Glass Physics and Chemistry.* 2007. Vol. 33. N 3. P. 308–319 (in Russian).
- Shannon R.D., Calvo C.* Crystal structure of a new form of $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$. *Can. J. Chem.* 1973a. Vol. 50. P. 3944–3949.
- Shannon R.D., Calvo C.* Crystal structure of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$. *Acta Cryst.* 1973b. Vol. 29B. P. 1338–1345.
- Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* 2015. Vol. 71C. P. 3–8.
- Uranium-vanadium deposits of the Slick Rock district, Colorado. Ed. by Shawe D.R. United States Geological Survey Professional Paper. 2011. 576 p.
- Vergasova L.P., Filatov S.K.* Minerals of volcanic exhalations – a special genetic group (based on the materials of the Tolbachik eruption of 1975–1976). *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 1993. N 4. P. 68–76 (in Russian).
- Wang P., Yang H., Wang D., Chen A., Dai W., Zhao X., Yang J., Wang X.* Activation of Kagome lattice-structured $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ volborthite via hydrothermal crystallization for boosting visible light-driven water oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. Vol. 20. P. 24561–24569.
- Yoshida H., Okamoto Y., Tayama T., Sakakibara T., Tokunaga M., Matsuo A., Narumi Y., Kindo K., Yoshida M., Takigawa M., Hiroi Z.* Magnetization “steps” on a kagome lattice in volborthite. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2009a. Vol. 78. P. 2–5.
- Yoshida M., Takigawa M., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z.* Phase diagram and spin dynamics in volborthite with a distorted kagome lattice. *Phys. Rev. Lett.* 2009b. Vol. 103. P. 1–4.
- Yoshida H., Yamaura J., Isobe M., Okamoto Y., Nilsen G., Hiroi Z.* Orbital switching in a frustrated magnet. *Nat. Comm.* 2012a. Vol. 3. P. 1–5.
- Yoshida M., Takigawa M., Krämer S., Mukhopadhyay S., Horvatić M., Berthier C., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z.* High-field phase diagram and spin structure of volborthite $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2012b. Vol. 81. P. 1–9.
- Yoshida M., Nawa K., Ishikawa H., Takigawa M., Jeong M., Krämer S., Horvatić M., Berthier C., Matsui K., Goto T., Kimura S., Sasaki T., Yamaura J., Yoshida H., Okamoto Y., Hiroi Z.* Spin dynamics in the high-field phases of volborthite. *Phys. Rev.* 2017. Vol. 96B. P. 1–5.

 МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
 КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО МИНЕРАЛОГИИ И КРИСТАЛЛОХИМИИ ГРУППЫ
ЛОВОЗЕРИТА: НЕОБЫЧНЫЕ РАЗНОВИДНОСТИ
КАЗАКОВИТА И ЛИТВИНСКИТА**

© 2021 г. Н. В. Зубкова^{1,*}, д. чл. И. В. Пеков^{1, 2}, д. чл. Н. В. Чуканов³, В. Г. Гришин⁴,
Н. Н. Кошлякова¹, В. О. Япаскурт¹, Д. А. Ксенофонтов¹,
А. Г. Турчкова¹, д. чл. Д. Ю. Пущаровский¹

¹*Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия*

²*Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия*

³*Институт проблем химической физики РАН,
просп. Академика Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия*

⁴*Мурманская обл., п. Ревда, Россия*

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и ИК-спектроскопии изучены необычные химико-структурные разновидности двух минералов группы ловозерита из Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов). Обогащенная одновременно Zr и Fe разновидность казаковита состава $\text{Na}_{6.20}(\text{H}_2\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18}^{3+})_{\Sigma 0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$ происходит из пегматита Палитра на г. Кедыкверпахк. Минерал тригональный, $R-3m$, $a = 10.2622(5)$, $c = 13.0884(7)$ Å, $V = 1193.71(13)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0383$. Разновидность тригонального литвинскита с г. Аллуайв характеризуется минимальным среди известных образцов минералов группы ловозерита суммарным содержанием крупных катионов (Na, Ca, Mn) и ранее не отмечавшейся для этого минерального вида пространственной группой $R3m$.

Ее состав $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}^{3+})_{\Sigma 1.01}\text{Si}_4\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$, а параметры элементарной ячейки таковы: $a = 10.1880(10)$, $c = 13.1209(16)$ Å, $V = 1179.4(3)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0665$. Впервые для минералов группы ловозерита зафиксировано присутствие оксония H_3O^+ . Обсуждается возможность возникновения капустинита и литвинскита в результате изменения таунэндита – путем поэтапного декатионирования, сопровождающегося заменой соответствующей части O^{2-} на OH^- .

Ключевые слова: группа ловозерита, казаковит, литвинскит, кристаллическая структура, цеолитоподобный силикат с гетерополиэдрическим каркасом, микропористый материал, ультраагпайтовый пегматит, Ловозерский щелочный массив, Кольский полуостров

DOI: 10.31857/S0869605521040109

ВВЕДЕНИЕ

История исследования минералов группы ловозерита насчитывает более восьмидесяти лет. Она берет начало с открытия в 1930-х гг. в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове нового цирконосиликата, названного ловозеритом (Герасимовский, 1940). Полученный за этот период большой объем минералогической и кристаллохимической информации по ловозериту и родственным ему природным и синтетическим соединениям показал не только их уникальность в структурном отношении, но и специфичность целого ряда кристаллохимических характеристик и связанных с ними свойств. И сегодня интерес к ловозеритоподобным соединениям не ослабевает, они остаются перспективным объектом разносторонних исследований, в том числе материаловедческих, в ключе возможного практического использования этих силикатов в качестве микропористых кристаллических материалов, обладающих ионообменными и ионопроводящими свойствами.

Общая кристаллохимическая формула минералов группы ловозерита — $A_3B_3C_2\{MSi_6O_{12}[O_6 - x(OH)_x]\}$, где видеообразующие компоненты следующие: $M = Zr$, Ti , Fe^{3+} ; $C = Ca$, Mn , Na , \square ; A , $B = Na$, \square ; $0 \leq x \leq 6$ (Черницова и др., 1975; Pekov et al., 2009).

Группа ловозерита объединяет одиннадцать минералов, в основе кристаллических структур которых лежит гетерополиэдрический каркас, образованный “креслообразными” шестичленными кольцами из кремнекислородных тетраэдров и изолированными друг от друга октаэдрами M . Это разорванный каркас: из четырех кислородных вершин каждого тетраэдра две поделены между соседними тетраэдрами, третья образует мостик $Si-O-M$, а четвертая остается свободной (рис. 1); в русскоязычной литературе, посвященной группе ловозерита, для ее определения принят термин “висячая”. Именно эти позиции О в “висячих” вершинах тетраэдров в первую очередь и подвергаются протонированию с образованием силанольных групп $Si-OH$. С M -октаэдрами по граням сочленяются более крупные C -октаэдры (рис. 2), которые обычно не рассматриваются как часть каркаса. В полостях (каналах) $M-Si-O$ каркаса реализуются позиции крупных катионов: A и B (рис. 1); только этими катионами и координируются “висячие” вершины Si -тетраэдров. Особенности строения и кристаллохимия различных минералов группы ловозерита охарактеризованы в целом ряде публикаций, в т.ч. в обобщающих работах (Черницова и др., 1975; Тамазян, Малиновский, 1990; Malinovskii et al., 1993; Pekov et al., 2009). В частности, показано, что в ловозеритоподобных структурах в четырех типах катионных позиций (не считая тетраэдрических) могут располагаться максимум девять катионов металлов ($A_3B_3C_2M$), и предложены модели, описывающие возможные варианты заполнения этих позиций и обусловленные этим структурные вариации.

Различные вариации в составе компонентов (включая вакансии) в позициях M , C и $(A + B)$, сопровождающиеся компенсационным изоморфизмом $O^{2-} \leftrightarrow OH^-$, и связанные с этим изменения в структуре обуславливают разнообразие минеральных видов и разновидностей в группе ловозерита. В 2009 г. была опубликована принятая Международной минералогической ассоциацией номенклатура этой группы. В соответствии с тремя структурными типами, известными у ловозеритоподобных минералов, внутри группы были выделены подгруппы цирсиналита-ловозерита (в нее вошли казаковит, капустинит, комбейт, литвинскит, ловозерит, тисиналит и цирсиналит), коашвита (единственный представитель — коашвит) и имандрита (единственный представитель — имандрит) (Pekov et al., 2009). Позже подгруппа цирсиналита-ловозерита пополнилась еще двумя минеральными видами — таунэндитом (Grey et al., 2010) и золотаревитом (Mikhailova et al., 2021).

Для “бездефектных” ловозеритоподобных фаз, у которых полностью заняты все позиции M , C и $(A + B)$, и при этом в M -октаэдре располагается четырехвалентный катион, возможно присутствие в позициях A , B и C только одновалентных катионов:

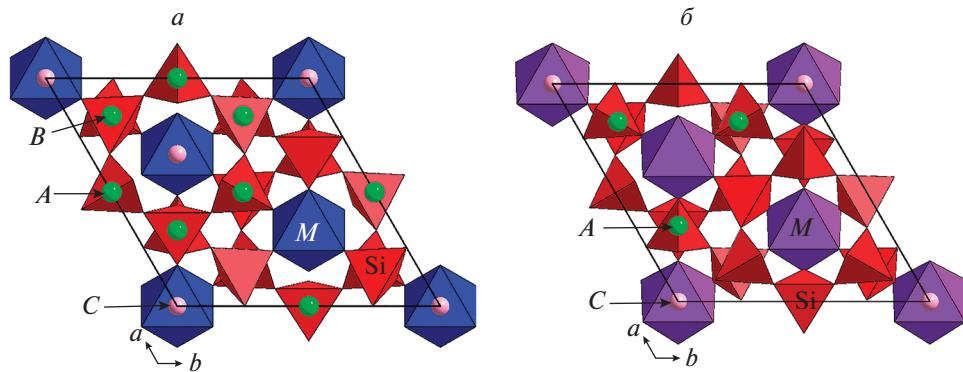


Рис. 1. Кристаллические структуры изученных в настоящей работе разновидностей казаковита (*а*) и литвинскита (*б*) в проекции вдоль оси *c*. Показаны элементарные ячейки.

Fig. 1. Crystal structures of kazakovite (*a*) and litvinskite (*b*) (the varieties studied in the present work) projected along the *c* axis. The unit cells are outlined.

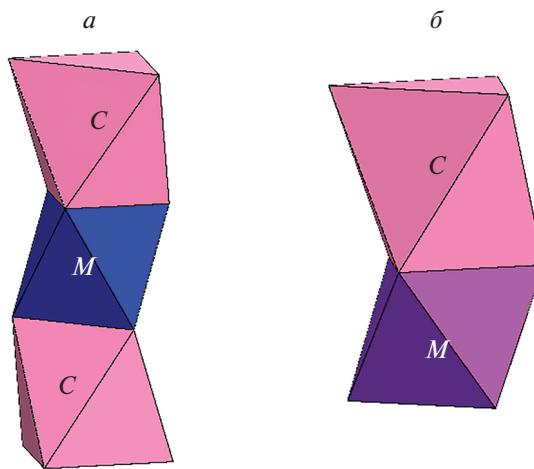


Рис. 2. Кластер из трех октаэдров MC_2 в структуре казаковита (*а*) и кластер из двух октаэдров MC в структуре литвинскита (*б*).

Fig. 2. Cluster MC_2 consisting of three octahedra in the structure of kazakovite (*a*) and the cluster MC consisting of two octahedra in the structure of litvinskite (*b*).

$A_3^+ B_3^+ C_2^+ \{M^{4+} [Si_6O_{18}]\}$. Таковы таунэндит $Na_8ZrSi_6O_{18}$ (Grey et al., 2010) и синтетическое соединение $Na_8SnSi_6O_{18}$ (Заякина и др., 1980; Сафонов и др., 1980). Однако в природе наиболее распространены и разнообразны в различной мере “дефектные”, т.е. имеющие вакансии в позициях *A*, *B*, а иногда и *C*, минералы группы ловозерита. Суммарная степень их *ABC*-вакансионности по катионам может быть различной: в имандrite – минерале с идеализированной формулой $Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$ – она составляет 0.5 атома на формулу (а.ф.) из 8, в цирсиналите $Na_6CaZrSi_6O_{18}$, казаковите $Na_6MnTiSi_6O_{18}$ и

коашвите $\text{Na}_6\text{CaTiSi}_6\text{O}_{18}$ – 1 а.ф., в капустините $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ достигает 2.5 а.ф., в золотаревите $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ составляет 3 а.ф., в тисиналите $\text{Na}_3\text{MnTiSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3$ – 4 а.ф., в ловозерите $\text{Na}_2\text{CaZrSi}_6\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot 0-1\text{H}_2\text{O}$ – 5 а.ф., а в литвинские $\text{Na}_2(\square,\text{Na},\text{Mn})\text{ZrSi}_6\text{O}_{13}(\text{OH})_5$ доходит до 5.8 а.ф. (Воронков и др., 1979; Пудовкина и др., 1980; Черникова и др., 1980а, 1980б; Ямнова и др., 2001а, 2001б, 2003, 2004; Mikhailova et al., 2021; настоящая работа). В составе недоизученного минерала, подобного литвинскуту, но характеризующегося преобладанием в позиции *C* натрия, который имеет кристаллохимическую формулу $A + B(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015), общий дефицит *ABC*-катионов составляет 5.6 а.ф.

Долгое время считалось, что минералы группы ловозерита характеризуются заполнением позиции *C* на величину, близкую к 1 а.ф., однако открытие литвинскута, а затем капустинита, в которых эта позиция оказалась преимущественно вакантна, заставило пересмотреть ряд особенностей кристаллохимии данной группы, в т.ч. отказаться от представлений о невозможности существования высоконатриевых OH- содержащих фаз (Пеков и др., 2000, 2003). Изменение симметрии в связи с вариациями состава минералов группы ловозерита и вопросы выделения характеризующихся различной симметрией (на уровне пространственной группы, а иногда и сингонии) разновидностей у ряда минеральных видов в этой группе рассмотрены в работах (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009).

Все минералы группы ловозерита – эндемики массивов высокощелочных пород. За исключением комбейта, хорошо изученные находки которого связаны с щелочными вулканитами, представители этой группы приурочены к ультраагпайтовым образованиям (в т.ч. впоследствии подвергшимся гидротермальному или гипергенному изменению), входящим в состав существенно агпайтовых интрузивных комплексов. Наибольшее разнообразие и сколь-либо значительные проявления этих минералов известны в Ловозерском и Хибинском массивах на Кольском полуострове (Капустин и др., 1973; Хомяков, 1990; Пеков, 2005). Отметим, что во многом именно по этой причине подавляющее большинство работ по минералам группы ловозерита, включая все основополагающие, выполнено российскими исследователями. Встречены представители этой группы и в некоторых ультраагпайтовых породах щелочных массивов Илимаусак (Ю. Гренландия) (Grey et al., 2010) и Сент-Илер (Квебек, Канада) (Horváth et al., 2019). Члены группы ловозерита являются собой прекрасный пример силикатов, которые могут кристаллизоваться из расплава или раствора только в высокотемпературных ультранатриевых обстановках, т.к. их гетерополиэдрический каркас способен образовываться лишь при условии полной насыщенности цеолитных полостей (в которых находятся позиции *A* и *B*) катионами Na^+ (Пеков, 2005). За это же говорят и данные по синтетическим соединениям со структурами ловозеритового типа (Заякина и др., 1980; Сафонов и др., 1980; Илюшин и др., 1983 и ссылки в этих работах).

В то же время, минералы группы ловозерита легко “приспособливаются” к понижющимся щелочности и температуре, сравнительно “безболезненно” теряя в гидротермальных или гипергенных условиях часть Na , что сопровождается некоторыми изменениями в конфигурации *M–Si–O*-каркаса, протонированием “висячих” вершин Si-тетраэдров, а иногда и гидратацией – входением молекул H_2O в цеолитные каналы. Хорошо известно, что безводные высоконатриевые члены группы ловозерита – цирсиалит и казаковит – не только в гидротермальных условиях, но и просто на воздухе нестабильны и быстро гидролизуются с образованием гомооссовых псевдоморфоз ловозерита и тисиналита соответственно. Этот процесс в атмосфере повышенной влажности может пройти до конца за несколько недель (Хомяков и др., 1978). Разложение таунэндита в атмосферных условиях протекает еще быстрее (Grey et al., 2010). Присутствие у Si-тетраэдров “висячих” вершин облегчает изменение геометрии кремнекис-

лородного кольца с взаимным разворотом тетраэдров в нем, что позволяет минералам данной группы трансформироваться друг в друга без разрушения каркаса при потере даже очень значительной части *A*- и *B*-катионов (Na^+). Механизмы этого процесса характеризуются очень четкими закономерностями: вынос Na осуществляется лишь из определенных позиций, причем наблюдается скачкообразный переход от высокона триевых членов группы к высокогидроксильным (Пеков и др., 2003; Пеков, 2005).

В целом, состав анионов, занимающих “висячие” вершины Si-тетраэдров – важнейший параметр в кристаллохимии группы ловозерита. Структура, где они представлены только O^{2-} , оказывается неустойчивой из-за сильного нарушения на них локального баланса валентностей. Этот избыток отрицательного заряда может быть скомпенсирован присоединением H^+ , т.е. образованием силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$, что и стабилизирует структуру. Именно отсутствием OH -групп в цирсиналите и казаковите объясняется неустойчивость этих минералов в присутствии воды и, соответственно, явление очень быстрого их гидролиза в атмосферных условиях (Черницова и др., 1975; Хомяков и др., 1978; Пятенко и др., 1999) с выделением “избыточного” натрия (в результате чего появляются выцветы содовых минералов, в т.ч. на поверхности штуфов, хранящихся в коллекциях) согласно схемам: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + (\text{OH})^-$ и/или $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (\text{OH})^-$. Иными словами, нестабильность цирсиналита и казаковита имеет сугубо кристаллохимическую причину: избыток отрицательного заряда на немостиковых кислородных вершинах разорванного каркаса. Гранное сочленение *M*- и *C*-октаэдров дополнительно дестабилизирует структуры ловозеритоподобных фаз: здесь влияет отталкивание “катион–катион” из-за слишком короткого расстояния между позициями *M* и *C* (Пятенко и др., 1999). Таким образом, “виновато” в нестабильности этих минералов не сверхвысокое количество Na , как может показаться на первый взгляд: в состав намного более устойчивого капустинита этот элемент входит практически в таком же количестве. Н.М. Черницова с соавторами (1975), основываясь на расчете локального баланса валентностей, показали, что минимальное количество протонов, необходимое для стабилизации структуры, должно равняться двум на формулу. Именно такое их количество присутствует в капустините, где компенсация возникающего при замещении $\text{O}^{2-} \rightarrow (\text{OH})^-$ избытка положительного заряда происходит в основном не за счет уменьшения количества Na в позициях *A* и *B*, как в ловозерите и тисиналите, а в первую очередь путем увеличения степени вакансии позиций *C*-позиций (Пеков и др., 2003).

Таким образом, движение катионов Na^+ по каналам в ловозеритоподобных соединениях осуществляется очень легко, а *M*– Si – O -каркас остается устойчивым в широком диапазоне условий, лишь несколько изменения свои геометрические параметры. Именно это делает соединения с ловозеритоподобными структурами перспективными микропористыми материалами. Их способность к обмену Na в водных растворах на K , Rb , Cs , Sr , Ba , Pb установлена экспериментально (Turchkova et al., 2013). Помимо того, члены группы ловозерита обладают ионной проводимостью, а их синтетические аналоги с высокой степенью замещения O на OH могут представлять интерес и как потенциальные протонные проводники (Илюшин, Демьянец, 1986).

Настоящая статья посвящена развитию представлений об изоморфизме, формах вхождения водорода и посткристаллизационных трансформациях минералов группы ловозерита на основе новых данных о ранее не описывавшихся химико-структурных разновидностях двух представителей этой группы, происходящих из Ловозерского массива. Это (1) необычно обогащенная одновременно Zr и Fe разновидность казаковита и (2) разновидность тригонального литвинскита, характеризующаяся ацентричной пространственной группой $R\bar{3}m$ и самым низким суммарным содержанием крупных катионов – Na , Mn и Ca (при том, что и по суммарному содержанию двухвалентных катионов – Mn и Ca – он тоже самый дефицитный).

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

В ходе этой работы детально изучены два образца минералов группы ловозерита из не затронутых выветриванием ультраагпайтовых пород, вскрытых глубокими шахтными выработками в северо-западной части Ловозерского щелочного массива.

Образец **казаковита** (№ Кдк-1412ti) происходит из пегматитового тела Палитра, расположенного на горе Кедыкверпахк. Оно было обнаружено в 2002 г. при проходке восстающего на участке Кедыкверпахк подземного рудника Карнасурт и детально изучалось минералогически как один из наиболее ярких представителей свежих сильно дифференцированных пегматитов гипернатриевого типа. Палитра подробно охарактеризована в работе (Реков, 2005); именно из этого пегматита впервые описан капустинит (Пеков и др., 2003). Казаковит – обычный минерал в ядре Палитры. Его хорошо ограненные желтые до коричневых, часто горчичного цвета кристаллы размером до 1 см, образованные гранями ромбоэдров (рис. 3) и иногда осложненные гранями базопинакоида, заключены в натросилит и виллиомит и тесно ассоциируют с уссингитом, анальцимом, ломоносовитом, вуоннемитом, серандитом, фосинайтом-(Ce), калийарфведсонитом. В ядрах крупных индивидов казаковита часто находятся темно-вишневые зерна капустинита, на которые казаковит нарастает эпигенетически. По химическому составу периферические зоны кристаллов казаковита, как правило, заметно ближе к идеальной формуле $\text{Na}_6\text{MnTiSi}_6\text{O}_{18}$ (в частности, атомное отношение $\text{Ti} : \text{Zr}$ в них обычно составляет 7–10: Пеков, 2005), чем ядро, которое более обогащено цирконием. Интересны по составу промежуточные зоны некоторых кристаллов, которые одновременно содержат значительные количества примесных Zr и Fe. Именно такая разновидность казаковита исследована нами в настоящей работе. Материал был отобран из желтой зоны толщиной около 1 мм, которая находится между капустинитовым ядром концентрически-зонального сростка и его коричневато-желтой внешней частью, сложенной казаковитом с небольшими концентрациями примесей.

Изученный в настоящей работе образец **литвинскита** (№ У-6203) найден в отвалах рудника Умбозеро на горе Аллуайв. Этот минерал образует светло-розовые полупрозрачные, а участками прозрачные обособления неправильной формы, достигающие 8 мм в поперечнике. Они заполняют каверны в пегматоидной породе, сложенной бесцветным калиевым полевым шпатом, зеленоватыми содалитом и нефелином, сиреневым канкрисилитом и черным эгирином. В небольших количествах в этой породе находятся коричневый лоренценит, желтый лампрофиллит, снежно-белый келдышит (псевдоморфоза по паракелдышиту) и желтовато-зеленоватый сфалерит-клейофан.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Определение химического состава минералов выполнено методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенном волновым спектрометром. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 10 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5×5 мкм для того, чтобы меньше повреждать неустойчивые под электронным пучком образцы. Использовались следующие стандарты: Na, Al – жадеит, Ca – CaSiO_3 , Mn – MnTiO_3 , Fe – FeS_2 , Si – оливин, Ti – TiO_2 , Zr – Zr, U – UO_2 . Эмпирические формулы изученных минералов рассчитаны на 6 атомов ($\text{Si} + \text{Al}$); примесное железо при расчете принято трехвалентным, как это известно для большинства минералов группы ловозерита (Хомяков, 1990; Реков et al., 2009). Содержание H_2O прямым методом не определялось по причине малого количества вещества. Отношение O : OH в формулах рассчитано по балансу зарядов, и соответственно этому вычислено содержание H_2O в мас. %, приходящееся на OH-группы, а оставшаяся после этого величина дефицита суммы



Рис. 3. Сросток (13 × 10 мм) ромбоэдрических кристаллов казаковита горчичного цвета на черном ломоносовите. Пегматит Палитра, г. Кедыкверпахк, Ловозерский массив, Кольский полуостров. Фото: В.Г. Гришин.

Fig. 3. Cluster (13 × 10 mm) of mustard-coloured rhombohedral crystals of kazakovite on black lomonosovite. Palitra pegmatite, Mt. Kedykverpakhk, Lovozer complex, Kola Peninsula, Russia. Photograph: V.G. Grishin.

анализов формально приписана, в соответствии с данными ИК-спектроскопии (см. ниже), оксонию H_3O^+ в образце Кдк-1412ти (казаковит) и молекулярной воде H_2O^0 в образце У-6203 (литвинскит).

Химический состав изученных в настоящей работе образцов приведен в табл. 1. Оба минерала характеризуются выдержанной стехиометрией в части компонентов, образующих каркас: атомное отношение $\text{Si} : (M = \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Fe})$ весьма близко к 6.0. В образце литвинскита резко преобладающим M -катионом выступает Zr, тогда как у данной разновидности казаковита доля видеообразующего компонента — Ti — среди M -катионов лишь ненамного превышает 60 ат. %, а остальное приходится на Zr и Fe, содержащиеся в равных количествах. В составе наиболее типичных C -катионов (Ca и Mn) в обоих образцах резко преобладает Mn, но общее количество этих компонентов различается более чем в пять раз: изученный нами казаковит характеризуется типичным для этого минерала их содержанием — 0.8 атома на формулу (ниже — а.ф.), а в литвинските суммарное количество Mn и Ca необычно мало — 0.15 а.ф. Количество Na в составе данной разновидности казаковита (6.2 а.ф.) несколько превышает обычное для этого минерала, ну а литвинскит имеет вполне типичное содержание Na — 2.05 а.ф. В составе казаковита зафиксирована небольшая примесь U, что уже отмечалось для минералов группы ловозерита (Пеков, 2005).

Таким образом, изученный нами казаковит имеет состав $\text{Na}_{6.20}\text{U}_{0.01}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})_{\Sigma 0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18}^{3+})_{\Sigma 0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$, а литвинскита — $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02}^{3+})_{\Sigma 1.01}\text{Si}_6\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) казаковита и литвинскита
Table 1. Chemical composition (wt %) of kazakovite and litvinskite

Минерал	Казаковит	Литвинскит
№ обр.	Кдк-1412ti	У-6203
Na ₂ O	27.23	10.29
CaO	0.76	0.14
MnO	7.22	1.44
Al ₂ O ₃	0.00	0.09
Fe ₂ O ₃	2.07	0.27
SiO ₂	51.07	58.38
TiO ₂	6.96	0.72
ZrO ₂	3.12	18.57
UO ₂	0.39	0.00
(H ₂ O _{вывч.})	(1.18)	(10.10)
Сумма	100	100
Формульные коэффициенты (Si + Al = 6)		
Na	6.20	2.05
U	0.01	—
Ca	0.10	0.02
Mn	0.72	0.13
Fe ³⁺	0.18	0.02
Ti	0.61	0.06
Zr	0.18	0.93
Al	—	0.01
Si	6.00	5.99
Ca + Mn	0.82	0.15
Zr + Ti + Fe	0.97	1.01
O	17.83	12.36
OH	0.17	5.64
H ₂ O ⁰		0.64
H ₃ O ⁺	0.25	

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДАННЫЕ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Рентгеновское исследование монокристаллов казаковита и литвинскита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Кристаллические структуры определены прямыми методами и уточнены с использованием комплекса программ SHELLX (Sheldrick, 2015). Кристаллографические характеристики, данные монокристальных экспериментов и параметры уточнения структур изученных минералов приведены в табл. 2, координаты атомов и параметры атомных смещений в табл. 3 и 4, межатомные расстояния в табл. 5.

Оба минерала тригональные. Изученная разновидность казаковита (Кдк-1412ti) характеризуется пространственной группой (пр. гр.) $R\text{-}3m$; финальный R_{hkl} составил 0.0383 для 370 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Структура обедненной двухвалентными катионами разновидности литвинскита (У-6203) решена в рамках пространственной группы $R\bar{3}m$; финальный R_{hkl} составил 0.0665 для 752 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$. Статистические критерии для определения центросимметричной или ацентрической пространственной группы ($\langle |E|^2 - 1 \rangle$ и $\langle |E| \rangle$ 0.866 и 0.716 соответственно) указывали на ацентрическую пространственную группу. Уточнение структуры этого литвинскита показало наличие микродвойникования с центром инверсии в качестве двойникового элемента [мероэдрическое двойникование Класса I по классификации М. Несполо и Дж. Феррариса (Nespolo, Ferraris, 2000)]; соотношение компонент 0.56 : 0.44. Распределение по позициям внекаркасных катионов и катионов, заполняющих октаэдры, определено на основе уточнения электронного содержания позиций, анализа межатомных расстояний в полиэдрах и данных химического состава изученных минералов.

В основе структур обоих изученных минералов (рис. 1) лежит характерный для ловозеритоподобных силикатов гетерополиэдрический каркас, построенный из изолированных друг от друга октаэдров MO_6 и шестичленных колец кремнекислородных тетраэдров. Содержимое M -позиции в этих минералах различается: в казаковите в ней преобладает Ti при существенном количестве примесей Fe и Zr , в то время как в литвинските эта позиция занята атомами Zr с очень небольшими примесями Ti и Fe . Уточнение электронного содержания (e_{ref}) M -позиций в казаковите проводилось для пары Ti vs Zr , а в литвинските – с использованием кривой рассеяния Zr . Для казаковита величина e_{ref} составила 26.32, что с учетом данных химического состава позволило предположить такую заселенность позиции M : $Ti_{0.62}Fe_{0.20}Zr_{0.18}$ ($e_{calc} = 26.04$). Для литвинскита $e_{ref} = 38.48$, а $M = Zr_{0.92}Ti_{0.06}Fe_{0.02}$ ($e_{calc} = 38.64$). Заполнение C -октаэдров в структурах двух изученных минералов существенно отличается. Для казаковита содержание C -позиции уточнено с использованием кривой рассеяния Mn ($e_{ref} = 13.45$), что с учетом данных химического анализа позволило предположить следующее заполнение позиции C : $Mn_{0.38}Na_{0.23}Ca_{0.045}$. Суммарное заполнение этой позиции превышает 50%, что, по данным работы (Реков et al., 2009), возможно только в случае замены части четырехвалентных катионов в M -октаэдре на трехвалентные или присутствия Na^+ в позиции C . В нашем образце казаковита в позицию M входит 20% Fe^{3+} , а в позицию C – 23% Na^+ . Таким образом, в структуре этой разновидности казаковита присутствует кластер MC_2 , состоящий из трех октаэдров, объединенных по общим граням в последовательности $C-M-C$ (Рис. 2а). В изученной нами разновидности литвинскита с ацентрической пространственной группой $R\bar{3}m$ октаэдрический кластер может быть обозначен MC : он состоит только из двух октаэдров – одного C - и одного M -центрированного (Рис. 2б), причем C -позиция заполнена катионами Mn лишь на 14% (незначительная примесь Ca при уточнении не учитывалась). Позиции A в обоих минералах Na -доминантные. Уточнение структуры показало небольшое “утяжеление” A -позиции в казаковите, что, по-видимому, связано с вхождением примеси U (табл. 1; в процессе уточнения эта малая примесь не учитывалась). В литвинските катионы Na заполняют A -позицию на 68%. Существенное различие между нашими образцами выявлено в заполнении позиций B : в казаковите эта позиция на 84% заполнена катионами Na , в то время как в литвинските B -позиция полностью вакантна. Таким образом, структурные формулы изученных нами образцов могут быть записаны следующим образом: казаковит –

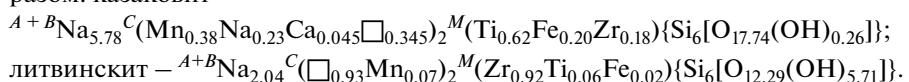


Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные монокристальных экспериментов и параметры уточнения структур казаковита и литвинскита

Table 2. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structures of kazakovite and litvinovskite

Образец		Казаковит (обр. Клк-1412ti)	Литвинскит (обр. У-6203)
Формула (<i>по результатам уточнения суперклетуры</i>)	$\text{Na}_{5.78}(\text{Mn}_{0.76}\text{Na}_{0.46}\text{Ca}_{0.09})(\text{Ti}_{0.62}\text{Fe}_{0.20}\text{Zr}_{0.18})\text{Si}_6[\text{O}_{17.74}(\text{OH})_{0.26}]$	$\text{Na}_{2.04}\text{Mn}_{0.14}(\text{Zr}_{0.92}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02})\text{Si}_6[\text{O}_{12.29}(\text{OH})_{5.71}]$	
Сингония, пр. группа, Z	Тригональная, $R-3m$, 3	Тригональная, $R-3m$, 3	
Параметры ячейки, Å	$a = 10.2622(5)$, $c = 13.0884(7)$	$a = 10.1880(10)$, $c = 13.1209(16)$	
V , Å ³	1193.71(13)	1179.4(3)	
Расчетная плотность, г/см ³	2.919	2.530	
Температура, К		293(2)	
Размеры кристалла, мм	$0.30 \times 0.36 \times 0.57$	$0.14 \times 0.19 \times 0.22$	
μ , mm^{-1}	1.934	1.414	
Дифрактометр	Xcalibur S CCD		
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71073		
F_{000}	1026	878	
$\theta_{\min/\max}$, °	2.770/28.278	2.782/28.273	
Интервалы сканирования	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$	$-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-17 \leq l \leq 17$	
Рефлексы измеренные/независимые	$6134/387(R_{\text{int}} = 0.0412)$	$6597/763 (R_{\text{int}} = 0.0438)$	
Независимые рефлексы $I > 2\sigma(I)$	370	752	
Метод уточнения	МНК по F^2		
Уточняемые параметры	41	62	
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0611P)^2 + 5.4395P]$		
S	1.170	1.139	
$R1 [I > 2\sigma(I)]$, wR2 [all data]	0.0383, 0.1124	0.0678, 0.1387	
$\Delta\rho_{\max/\min}$, е/Å ³	1.056/-0.510	0.822/-1.049	

Таблица 3. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq} , Å²), заселенности позиций (s.o.f.), позиции Уайкова и параметры анизотропных смещений атомов (Å²) в структуре казаковита (обр. Кdk-14[2ti])

Table 3. Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å²) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.), Wyckoff positions and anisotropic atomic displacements (Å²) in the structure of kazakovite (sample Kdk-14[2ti])

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
<i>A</i>	0.5	0.0	0.0	0.0347(9)	Na _{1.090(13)*}	9 _e	0.0300(11)	0.0501(17)	0.0308(13)	-0.0185(10)	-0.0093(5)	0.0250(8)
<i>B</i>	0.5	0.0	0.5	0.0343(12)	Na _{0.838(13)}	9 _d	0.0323(15)	0.048(2)	0.0279(17)	0.0078(12)	0.0039(6)	0.0240(10)
<i>C</i>	0.0	0.0	0.25415(17)	0.0286(8)	Mn _{0.538(6)**}	6 _c	0.0272(9)	0.0272(9)	0.0316(12)	0.000	0.000	0.0136(4)
<i>M</i>	0.0	0.0	0.5	0.0183(5)	Ti _{0.759(12)Zr_{0.241(12)**}}	3 _b	0.0190(6)	0.0190(6)	0.0168(7)	0.000	0.000	0.0095(3)
Si	0.15187(6)	0.30374(13)	0.06802(8)	0.0202(4)	Si _{1,00}	18 _h	0.0190(5)	0.0206(6)	0.0214(6)	-0.0012(4)	-0.00062(19)	0.0103(3)
O1	0.24303(17)	0.75697(17)	0.0696(3)	0.0381(8)	O _{1,00}	18 _h	0.0336(13)	0.0336(13)	0.055(2)	0.0011(7)	-0.0011(7)	0.0228(14)
O2	0.1118(2)	0.88882(2)	0.1747(2)	0.0415(9)	O _{1,00}	18 _h	0.0589(18)	0.0589(18)	0.0227(14)	-0.0015(6)	0.0015(6)	0.0413(19)
O3	0.25693(3)	0.0	0.0	0.0391(8)	O _{1,00}	18 _f	0.0359(13)	0.0284(16)	0.0503(19)	0.0180(14)	0.0090(7)	0.0142(8)

* Увеличенное значение коэффициента заселенности, по-видимому, указывает на вхождение в позицию *A* примесного U (см. табл. 1).

** Уточнение проводилось с использованием кривых рассеяния Mn (C-позиция) и пары Ti vs Zr (M-позиция). Полученные значения *c*_{ref} соответствуют для C-позиции 13.45, для M-позиции – 26.32. С учетом данных химического состава предположено следующее распределение катионов по этим позициям: C = Mn_{0.38}Na_{0.23}Ca_{0.045}; M = Ti_{0.62}Fe_{0.20}Zr_{0.18}.

Таблица 4. Координаты атомов, эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq} , Å 2), заселенности позиций (s.o.f.), позиции Уайкова и параметры анизотропных смещений атомов (Å 2) в структуре литвинскита (обр. У-6203)

Table 4. Coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in Å 2) of atoms, site occupancy factors (s.o.f.), Wyckoff positions and anisotropic atomic displacements (Å 2) in the structure of litvinskit (sample U-6203)

Позиция	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}	s.o.f.	Позиция Уайкова	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{13}	U_{12}
<i>A</i>	0.4929(10)	-0.014(2)	0.4923(18)	0.034(3)	Na _{0.68(2)}	9 <i>b</i>	0.035(4)	0.026(7)	0.038(5)	0.003(5)	0.002(3)
<i>C</i>	2/3	1/3	0.589(4)	0.06(2)	Mn _{0.14(3)}	3 <i>a</i>	0.05(2)	0.05(2)	0.08(4)	0.000	0.000
<i>M*</i>	2/3	1/3	0.3205(4)	0.0201(7)	Zn _{0.962(15)}	3 <i>a</i>	0.0198(8)	0.0198(8)	0.0207(11)	0.000	0.000
Si1	0.8506(7)	0.1494(7)	0.4293(4)	0.060(3)	Si _{1.00}	9 <i>b</i>	0.046(3)	0.046(3)	0.045(4)	0.017(2)	-0.017(2)
Si2	0.1511(4)	-0.1511(4)	0.5552(4)	0.0333(17)	Si _{1.00}	9 <i>b</i>	0.032(3)	0.032(3)	0.039(3)	0.0112(13)	-0.0112(13)
O1	0.5731(14)	0.4269(14)	0.234(2)	0.077(8)	O _{1.00}	9 <i>b</i>	0.073(13)	0.073(13)	0.108(19)	0.016(7)	-0.016(7)
O2	0.5529(12)	0.106(2)	0.6506(11)	0.066(7)	O _{1.00}	9 <i>b</i>	0.108(15)	0.038(9)	0.029(8)	0.000(7)	0.000(3)
O3	0.7467(16)	0.0057(18)	0.4877(18)	0.097(5)	O _{1.00}	18 <i>c</i>	0.112(13)	0.034(5)	0.080(6)	0.030(5)	0.035(14)
O4	0.7645(18)	0.2355(18)	0.4137(19)	0.088(9)	O _{1.00}	9 <i>b</i>	0.105(17)	0.105(17)	0.067(14)	0.028(7)	-0.028(7)
O5	0.0920(18)	-0.0920(18)	0.65587(15)	0.087(10)	O _{1.00}	9 <i>b</i>	0.102(14)	0.102(14)	0.036(9)	0.001(6)	-0.001(6)

* Уточнение проводилось с использованием кривой рассеяния Zr. Полученное значение $\epsilon_{\text{ref}} = 38.48$. С учетом данных химического состава предположено следующее распределение катионов в *M*-позиции: $M = Zn_{0.92} Ti_{0.06} Fe_{0.02}$.

Таблица 5. Некоторые межатомные расстояния (\AA) в структурах казаковита и литвинскита
Table 5. Selected interatomic distances (\AA) in the structures of kazakovite and litvinskite

Казаковит (обр. КДК-1412ti)		Литвинскит (обр. У-6203)	
<i>A</i> –O2	2.294(3) \times 2	<i>A</i> –O2	2.33(3)
–O3	2.495(3) \times 2	–O5	2.49(3)
–O1	2.7251(12) \times 4	–O3	2.544(14) \times 2
$\langle A\text{--O} \rangle$	2.560	–O1	2.64(2) \times 2
<i>B</i> –O2	2.6169(7) \times 4	–O4	2.855(19) \times 2
–O3	2.63771(14) \times 4	$\langle A\text{--O} \rangle$	2.61
$\langle B\text{--O} \rangle$	2.627	<i>C</i> –O2	2.16(3) \times 3
<i>C</i> –O2	2.242(4) \times 3	–O4	2.88(5) \times 3
–O1	2.523(4) \times 3	$\langle C\text{--O} \rangle$	2.52
$\langle C\text{--O} \rangle$	2.383	<i>M</i> –O1	2.00(2) \times 3
<i>M</i> –O1	2.047(3) \times 6	–O4	2.12(2) \times 3
$\langle M\text{--O} \rangle$	2.047	$\langle M\text{--O} \rangle$	2.06
Si–O2	1.568(3)	Si1–O4	1.53(3)
–O1	1.621(3)	–O3	1.591(12) \times 2
–O3	1.6442(9) \times 2	–O2	1.599(13)
$\langle \text{Si--O} \rangle$	1.619	$\langle \text{Si1--O} \rangle$	1.58
		Si2–O1	1.57(3)
		–O3	1.578(13) \times 2
		–O5	1.71(2)
		$\langle \text{Si2--O} \rangle$	1.61

Небольшие количества молекулярной воды или оксония, на которые указывают данные ИК-спектроскопии (см. ниже), не включены в эти формулы в связи с невозможностью надежной фиксации этих H-содержащих групп методом рентгеноструктурного анализа при столь низком их содержании.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасные (ИК) спектры минералов группы ловозерита (за исключением цирсиналита), предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с КBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 cm^{-1} , при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого КBr.

ИК-спектр аналогично приготовленной таблетки с цирсиналитом снят на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре SPECORD 75 IR при разрешающей способности не выше 2 cm^{-1} в диапазоне 400–1200 cm^{-1} и не выше 8 cm^{-1} в диапазоне 1200–3800 cm^{-1} . При регистрации спектра в пучок сравнения помещалась аналогичная таблетка из чистого КBr.

ИК-спектры минералов группы ловозерита с низкими и высокими содержаниями водорода существенно различаются в области Si–O-валентных колебаний (840–1150 cm^{-1}) (Chukanov, 2014). Для первых характерны две сильные полосы в интервалах 840–940 и 1050–1150 cm^{-1} , причем последняя полоса обычно расщеплена на две или большее

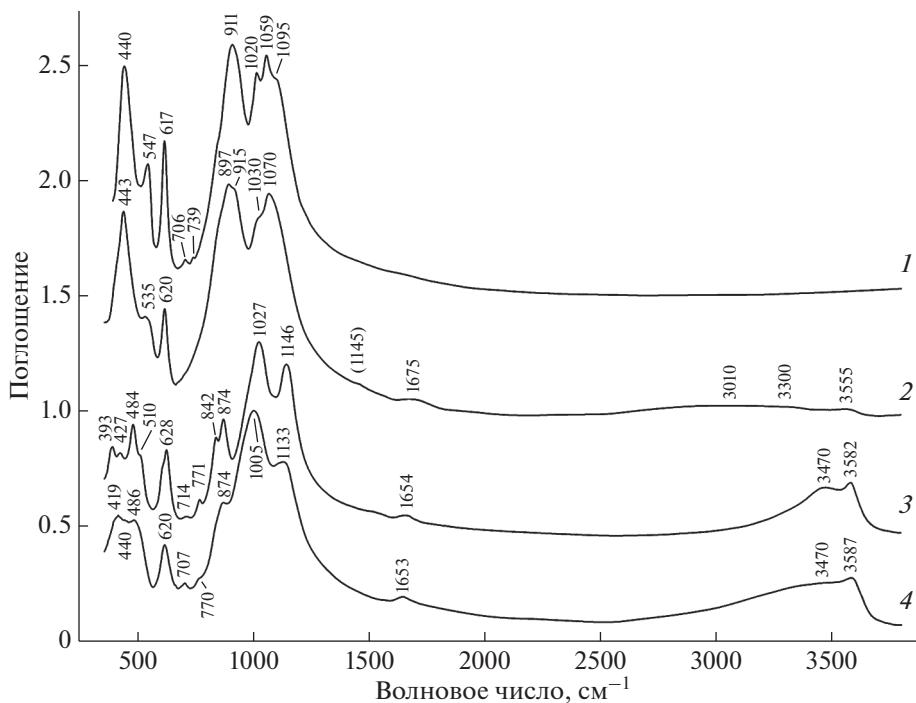


Рис. 4. ИК-спектры цирсиналита с г. Расвумчорр (Хибинский массив) (1), казаковита Кдк-1412ти (2), литвиновского У-6203 (3) и голотипного образца литвиновкита с г. Аллуайв (все — Ловозерский массив).

Fig. 4. IR spectra of (1) zirsinalite from Mt. Rasvumchorr (Khibiny alkaline complex) (2) kazakovite Kdk-1412ti, (3) litvinovskite U-6203, and (4) the holotype specimen of litvinovskite from Mt. Alluaiv (all — Lovozero alkaline complex).

число компонент. В ИК-спектрах минералов группы ловозерита с высокими содержаниями водорода наиболее интенсивная полоса в этой области имеет максимум в диапазоне $1000\text{--}1030\text{ cm}^{-1}$. Эта закономерность сохраняется и в случае образцов Кдк-1412ти и У-6203 (рис. 4).

Полосы в диапазонах 615–620, 480–550 и ниже 480 cm^{-1} относятся, соответственно, к смешанным колебаниям кремнекислородных колец, $(\text{Zr}, \text{Ti})-\text{O}$ -валентным колебаниям и решеточным модам с участием колебаний углов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и связей $C-\text{O}$ ($C = \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}$).

Все полосы в ИК-спектре образца У-6203 более узкие и лучше разрешены, чем в спектре голотипного образца литвиновкита (рис. 4). Скорее всего, это объясняется высокой степенью протонирования кремнекислородных колец в образце У-6203, что следует из его химического состава (см. ниже). В голотипном образце литвиновкита, где кремнекислородный анион имеет средний состав $\text{Si}_6\text{O}_{12.76}(\text{OH})_{5.24}$ (Пеков и др., 2000), доля полностью протонированных колец незначительна, что является одним из факторов структурной неупорядоченности.

Полосы в области $3550\text{--}3590\text{ cm}^{-1}$ присутствуют в ИК-спектрах всех водородсодержащих минералов группы ловозерита и относятся к $\text{O}-\text{H}$ -валентным колебаниям силанольных групп $\text{Si}-\text{OH}$. В отличие от силанольных групп в орто- и диортосиликатах и концевых OH-групп в кислых триортосиликатных анионах, силанольные группы,

связанные с кремнекислородными кольцами, не проявляют кислотных свойств и не являются донорами протона.

Полосы молекул H_2O в минералах группы ловозерита наблюдаются в диапазонах 1640–1660 и 3460–3480 cm^{-1} (деформационные и валентные колебания соответственно). Эти полосы присутствуют и в ИК-спектре образца У-6203, однако спектр образца Кдк-1412ti в диапазоне 1600–3500 cm^{-1} отличается от типичных спектров минералов группы ловозерита тем, что содержит слабые широкие полосы при 1670 и 3010 cm^{-1} (с плечом при 3300 cm^{-1}), характерные для иона оксония H_3O^+ (Юхневич, 1973; Christie, 2004). Присутствие в этом образце ионов H_3O^+ подтверждается наличием в его ИК-спектре очень слабой полосы при 1445 cm^{-1} . Она может относиться к колебаниям находящихся в следовых количествах изолированных катионов H^+ (Чуканов, Пеков, 2012), которые могли образоваться в результате частичной диссоциации иона H_3O^+ на H_2O^0 и H^+ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литвинскит – наиболее катион-дефицитный среди членов группы ловозерита, а изученная в настоящей работе его разновидность (У-6203) характеризуется самым низким суммарным содержанием крупных катионов, занимающих позиции *A*, *B* и *C*, среди известных образцов этого минерала: $A + B + C(\text{Na}_{2.05}\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})_{\Sigma 2.20}$. Различное распределение катионов, молекул воды и вакансий между этими тремя типами позиций приводит к тому, что именно катион-дефицитные члены группы ловозерита характеризуются наибольшими вариациями в симметрии: так, для ловозерита зафиксированы разновидности с пространственными гр. *R*-3*m*, *R*3 и *C*2, а для литвинскита – *R*-3*m* и *C**m* (см. сводку данных в статье Pekov et al., 2009). У образца У-6203 впервые для литвинскита зафиксирована пр. гр. *R*3*m*. Такое понижение симметрии по сравнению с наиболее типичной для тригональных членов группы ловозерита пр. гр. *R*-3*m* (Золотарев, 2007; Zolotarev et al., 2008; Pekov et al., 2009) связано в первую очередь с расположением *C*-катионов. Та же пространственная группа *R*3*m*, что и у литвинскита, исследованного в настоящей работе, установлена у недоизученного минерала с формулой $A + B(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015). Разница между ними заключается в первую очередь в содержимом позиции *C*, где у последнего преобладает Na, что не позволяет отождествить этот недоизученный минерал с литвинским.

Как хорошо известно, Na-дефицитные члены группы ловозерита возникают при изменении полнокатионных минералов, заключающемся в выносе значительной части Na с заменой соответствующей части O^{2-} на OH^- в “висячих” вершинах тетраэдров: тисиналит образуется таким путем за счет казаковита, ловозерит – цирсиналита, а литвинскит – капустинита (Хомяков и др., 1978; Хомяков, 1990; Пеков и др., 2003; Пеков, 2005; Pekov et al., 2009). Однако казаковит $A + B\text{Na}_6^C(\text{Mn}\square)^M\text{TiSi}_6\text{O}_{18}$ и цирсиналит $A + B\text{Na}_6^C(\text{Ca}\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ являются полнокатионными (несмотря на 50%-ное заполнение позиции *C*: при наличии двухвалентных *C*-катионов это необходимо для соблюдения баланса зарядов) безгидроксильными минералами, и для них определенно можно говорить о первичном характере, тогда как капустинит $A + B\text{Na}_{5.5}^C(\square_{1.75}\text{Mn}_{0.25})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ – гидроксилодержащий неполнокатионный член группы ловозерита. Это позволяет предположить для него, как и для других OH-содержащих минералов данной группы, вторичный характер. Не исключено, что его протофазой был таунэндит $A + B\text{Na}_6^C(\text{NaNa})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, о присутствии которого в свежих

ультраагпайтовых породах глубоких горизонтов Ловозерского массива говорят данные А.П. Хомякова, описавшего здесь, пусть и без количественного химического состава, минерал М39 с предполагаемой формулой $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ (Хомяков, 1990). В этом случае, если рассматривать гипотетические конечные члены капустинита и литвинскита как *C*-вакансационные (и, соответственно, с целочисленными коэффициентами для Na в идеализированных формулах), эволюционный ряд от полнокатионного таунэндита к разновидности литвинскита с максимальным известным дефицитом катионов (У-6203) будет выглядеть так: таунэндит ${}^{A+B}\text{Na}_6{}^C(\text{NaNa})^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{18} \rightarrow$ капустинит ${}^{A+B}\text{Na}_6{}^C(\square\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \rightarrow$ литвинскит ${}^{A+B}[\text{Na}_2(\square,\text{H}_2\text{O})_4]^C(\square\square)^M\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$. Как и в других случаях (Пеков, 2005), потеря натрия здесь происходит поэтапно: сначала он покидает позицию *C*, а затем позиции в цеолитных полостях – *B* и, частично, *A*. Однако, анализируя данные, полученные за последнее десятилетие, можно предположить, что это не единственный кристаллохимический механизм изменения таунэндита в природе. Открытие золотаревита $\text{Na}_5\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Mikhailova et al., 2021) и структурные данные для недоизученного минерала с формулой ${}^{A+B}(\text{Na}_{1.4}\text{K}_{0.3}\square_{4.3})^C[(\text{Na}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\square_{0.3})\square]^M\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12.6}(\text{OH})_{5.4}]$ (Ямнова и др., 2015) свидетельствуют о том, что возможен и другой путь, при котором Na выщелачивается из цеолитных позиций *B* (в первую очередь) и *A*, а в позиции *C* удерживается.

Казаковит может содержать в позиции *M* наряду с видообразующим Ti достаточно большое количество примесей. В изученном нами в настоящей работе образце Кдк-1412ti из пегматита Палитра их количество достигает 40% от всего содержимого позиции *M* ($\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}$), и при этом симметрия *R-3m* у минерала сохраняется.

Данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в минералах группы ловозерита могут содержаться катионы оксония. Это впервые четко зафиксировано для данной группы в образце казаковита Кдк-1412ti. Будучи формально безводородным минералом, казаковит может содержать H в небольшом (примесном) количестве не только в составе силанольной группы Si–OH, но и в виде крупноразмерного катиона оксония H_3O^+ , который определено находится в цеолитной полости. Надо отметить, что силанольные группы Si–OH не служат донорами протонов, и, таким образом, явления протонирования “висячих” вершин кремнекислородных тетраэдров и протонирования молекул воды в цеолитных полостях с образованием H_3O^+ в минералах группы ловозерита не связаны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.А. Золотареву мл. за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью. Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 18-29-12007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Воронков А.А., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура казаковита $\text{Na}_6\text{Mn}\{\text{Ti}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1979**. Т. 245. № 1. С. 106–109.
- Герасимовский В.И. Новый минерал из Ловозерских тундр - ловозерит // Тр. Ин-та геол. наук. **1940**. Т. 31. С. 9–15.
- Заякина Н.В., Рождественская И.В., Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. Кристаллическая структура $\text{Sn},\text{Na}-\text{силиката } \text{Na}_8\text{SnSi}_6\text{O}_{18}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 254. № 2. С. 353–357.
- Золотарев А.А. Кристаллохимия минералов групп лабунцовита и ловозерита. Дисс. канд. геол.-минер. наук, СПб., СПбГУ, **2007**. 198 с.
- Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н. Ионные проводники в классе $\text{Na},\text{Zr}-\text{силикатов}$. Новое семейство трехмерных проводников – кристаллы типа ловозерита $\text{Na}_8-x\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$ // Кристаллография. **1986**. Т. 31. С. 76–81.
- Илюшин Г.Д., Демьянец Л.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Структурообразование аналогов природных минералов и синтетических фаз в гидротермальной системе $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ // ДАН. **1983**. Т. 271. № 5. С. 1133–1136.

- Капустин Ю.Л., Быкова А.В., Пудовкина З.В.* К минералогии группы ловозерита // Изв. АН СССР. Сер. геол. **1973**. № 8. С. 106–112.
- Пеков И.В.* Генетическая минералогия и кристаллохимия редких элементов в высокочешлочных постмагматических системах. Дисс. докт. геол.-минер. наук. М.: МГУ, **2005**. 652 с.
- Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К.* Литвинскит $\text{Na}_2(\square, \text{Na}, \text{Mn})\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6]$ – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. **2000**. № 1. С. 45–53.
- Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е.* Новый минерал капустинит $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ из Ловозерского массива (Кольский полуостров) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // ЗВМО. **2003**. № 6. С. 1–14.
- Пудовкина З.В., Черникова Н.М., Воронков А.А., Пятенко Ю.А.* Кристаллическая структура цирсианита $\text{Na}_6\{\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 250. № 4. С. 865–867.
- Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черникова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В.* Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ, **1999**. 213 с.
- Сафронов А.Н., Невский Н.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В.* О кристаллической структуре Sn-силиката $\text{Na}_8\{\text{Sn}[\text{Si}_6\text{O}_{18}]\}$ // ДАН СССР. **1980**. Т. 255. № 5. С. 1114–1116.
- Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А.* Кристаллохимия силикатов семейства ловозерита. // Кристаллография. **1990**. Т. 35. № 2. С. 398–405.
- Хомяков А.П.* Минералогия ультраагпайтовых щелочных пород. М.: Наука, **1990**. 196 с.
- Хомяков А.П., Капцов В.В., Щепочкина Н.И., Рудницкая Е.С., Крутецкая Л.М.* Явление сверхбыстрого гидролиза ультращелочных титано- и цирконосиликатов. Экспериментальная проверка // ДАН СССР. **1978**. Т. 243. № 4. С. 1028–1031.
- Черникова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Капустин Ю.Л., Пятенко Ю.А.* О новом кристаллохимическом семействе ловозерита. // ЗВМО. **1975**. № 1. С. 18–27.
- Черникова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А.* Имандрит $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ – представитель новой ветви в структурном семействе ловозерита // ДАН СССР. **1980а**. Т. 252. № 3. С. 618–621.
- Черникова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Пятенко Ю.А.* Кристаллическая структура коашвита $\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Mn})_{1+0.5x}(\text{Fe}_x^3\text{Ti}_{1-x})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ // Минер. журн. **1980б**. Т. 2. № 5. С. 40–44.
- Чуканов Н.В., Пеков И.В.* Инфракрасная спектроскопия кислых солей. Минералы класса силикатов // Записки РМО. **2012**. Т. 141. № 3. С. 129–143.
- Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, **1973**. 208 с.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Екименкова И.А.* Кристаллическая структура литвинскита – нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография. **2001а**. Т. 46. № 2. С. 230–233.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В.* Уточненная кристаллическая структура ловозерита $\text{Na}_2\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH}, \text{O})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. **2001б**. Т. 46. № 6. С. 1019–1023.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В.* Кристаллическая структура тисинаита $\text{Na}_2(\text{Mn}, \text{Ca})_{1-x}(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Fe}^{3+})[\text{Si}_6\text{O}_8(\text{O}, \text{OH})_{10}]$ // Кристаллография. **2003**. Т. 48. № 4. С. 602–607.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В., Щеголькова Л.В.* Кристаллическая структура нового минерала капустинита $\text{Na}_{5.5}\text{Mn}_{0.25}\text{ZrSi}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$ // Докл. РАН. **2004**. Т. 396. № 5. С. 680–685.
- Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Зубкова Н.В., Пеков И.В.* Новые данные о кристаллохимии минералов группы ловозерита // Минеральное разнообразие: исследование и сохранение. София, **2015**. Вып. 7. С. 159–166.

New Data on Mineralogy and Crystal Chemistry of the Lovozerite Group: Unusual Varieties of Kazakovite and Litvinskite

N. V. Zubkova^a, *, I. V. Pekov^{a, b}, N. V. Chukanov^c, V. G. Grishin^d, N. N. Koshlyakova^a, V. O. Yapaskurt^a, D. A. Ksenofontov^a, A. G. Turchkova^a, and D. Yu. Pushcharovsky^a

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

^cInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

^dRevda, Murmansk Oblast, Russia

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Unusual chemical and structural varieties of two lovozerite-group minerals from the Lovozero alkaline complex (Kola Peninsula) were studied by means of electron microprobe

analysis, single-crystal X-ray diffraction and IR spectroscopy. A Zr- and Fe-enriched variety of kazakovite with the composition $\text{Na}_{6.20}\text{U}_{0.01}(\text{H}_3\text{O})_{0.25}(\text{Mn}_{0.72}\text{Ca}_{0.10})\Sigma_{0.82}(\text{Ti}_{0.61}\text{Zr}_{0.18}\text{Fe}_{0.18})\Sigma_{0.97}\text{Si}_6\text{O}_{17.83}(\text{OH})_{0.17}$ was found in the Palitra pegmatite at Mt. Kedykverpakhk. The mineral is trigonal, $R\text{-}3m$, $a = 10.2622(5)$, $c = 13.0884(7)$ Å, $V = 1193.71(13)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0383$. The variety of trigonal litvinskite from Mt. Alluaiv is characterized by the lowest content of large cations sum (Na, Ca and Mn) and previously unknown for this mineral species space group $R\bar{3}m$. Its composition is $\text{Na}_{2.05}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}(\text{Mn}_{0.13}\text{Ca}_{0.02})\Sigma_{0.15}(\text{Zr}_{0.93}\text{Ti}_{0.06}\text{Fe}_{0.02})\Sigma_{1.01}\text{Si}_6\text{O}_{12.36}(\text{OH})_{5.64}$, and unit-cell parameters are: $a = 10.1880(10)$, $c = 13.1209(16)$ Å, $V = 1179.4(3)$ Å³; $R_{hkl} = 0.0665$. The presence of hydronium H_3O^+ was first found for lovozerite-group minerals. The way of formation of kapustinite and litvinskite as a result of the step-by-step townendite alteration process (decatenization with the replacing of the corresponding part of O^{2-} by OH^-) is discussed.

Keywords: lovozerite group, kazakovite, litvinskite, crystal structure, zeolite-like silicate with heteropolyhedral framework, microporous material, hyperagpaitic pegmatite, Lovozero alkaline complex, Kola Peninsula

REFERENCES

- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Kapustin Yu.L., Pyatenko Yu.A.* On the new crystallochemical lovozerite family. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1975**. N 1. P. 18–27 (in Russian).
- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Ilyukhin V.V., Pyatenko Yu.A.* Imandrite $\text{Na}_{12}\text{Ca}_3\text{Fe}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]_2$ – a representative of a new branch in the lovozerite structural family. *Sov. Phys. Dokl.* **1980a**. Vol. 25. P. 337–339.
- Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Pyatenko Yu.A.* Crystal structure of koashvite, $\text{Na}_6(\text{Ca}, \text{Mn})_{1+0.5x}(\text{Fe}_x^3 \text{Ti}_{1-x})[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$. *Miner. J.* **1980b**. Vol. 5. P. 40–44 (in Russian).
- Christie R.A.* Theoretical Studies of Hydronium-Bonded Clusters. PhD thesis. Pittsburgh: University of Pittsburgh, **2004**. 135 p.
- Chukanov N.V.* Infrared Spectra of Mineral Species: Extended Library. Dordrecht: Springer, **2014**. 1716 p.
- Chukanov N.V., Pekov I.V.* Infrared spectroscopy of acid salts. I. Minerals of the class of silicates. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2012**. N 3. P. 129–143 (in Russian).
- Gerasimovsky V.I.* New mineral from Lovozero Tundras – lovozerite. *Proc. Inst. Geol. Sci.* **1940**. Vol. 31. P. 9–15 (in Russian).
- Grey I.E., Macrae C.M., Mumme W.G., Pring A.* Townendite, $\text{Na}_8\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$, a new uranium-bearing lovozerite group mineral from the Ilímaussaq alkaline complex, Southern Greenland. *Amer. Miner.* **2010**. Vol. 95. P. 646–650.
- Horváth L., Gault R.G., Pfenninger-Horváth E., Poirier G.* Mont Saint-Hilaire: History, Geology, Mineralogy. Editor R.F. Martin. *Canad. Miner.* **2019**. Special Publication 14. 634 p.
- Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N.* Ionic conductors in the class of Na_xZr silicates: a new family of three-dimensional conductors—crystals of the lovozerite type $\text{Na}_{8-x}\text{H}_x\text{ZrSi}_6\text{O}_{18}$. *Sov. Phys. Crystallogr.* **1986**. Vol. 31. N 1. P. 41–44.
- Ilyushin G.D., Dem'yanets L.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V.* Formation of structures of analogues of natural minerals and synthetic phases in the hydrothermal system $\text{NaOH}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1983**. Vol. 271. N 5. P. 1133–1136 (in Russian).
- Kapustin Yu.L., Bykova A.V., Pudovkina Z.V.* On the mineralogy of the lovozerite group. *Proc. USSR Acad. Sci. Ser. Geol.* **1973**. Vol. 8. P. 106–112 (in Russian).
- Khomyakov A.P.* Mineralogy of the Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Moscow: Nauka, **1990**. 196 p. (in Russian).
- Khomyakov A.P., Kaptsov V.V., Shchepochkina N.I., Rudnitskaya E.S., Krutetskaya L.M.* Phenomenon of ultra-quick hydrolysis of hyperalkaline titano- and zirconosilicates. Experimental testing. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1978**. Vol. 243. N 4. P. 1028–1031 (in Russian).
- Malinovskii Yu.A., Burzlaff H., Rothammel W.* Structures of the lovozerite-type – a quantitative investigation. *Acta Cryst.* **1993**. Vol. B39. P. 158–164.
- Mikhailova J.A., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Chukanov N.V.* Zolotarevite, IMA 2020-076. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification Newsletter 59. *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. P. 139–143.
- Nespolo M., Ferraris G.* Twinning by syngonic and metric merohedry. Analysis, classification and effects on the diffraction pattern. *Z. Krist.* **2000**. Vol. 215. P. 77–81.

Pekov I.V. Genetic Mineralogy and Crystal Chemistry of Rare Elements in High-Alkaline Postmagmatic Systems. D.Sc. thesis. Moscow: Moscow State University, 2005. 652 p. (in Russian).

Pekov I.V. The Palitra Pegmatite, a newly discovered hyperalkaline pegmatite in the Lovozero Massif, Kola Peninsula, Russia. Miner. Record. 2005. Vol. 36. N 5. P. 397–416.

Pekov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Zadov A.E. Kapustinite, Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi₆O₁₆(OH)₂, a new mineral from Lovozero massif (Kola Peninsula) and new data on the genetic crystal chemistry of the lovozerite group. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2003. N 6. P. 1–14 (in Russian).

Pekov I.V., Ekimenkova I.A., Chukanov N.V., Zadov A.E., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K. Litvinskite, Na₂(□,Na,Mn)Zr[Si₆O₁₂(OH,O)₆] – a new mineral of the lovozerite group. Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2000. N 1. P. 45–53 (in Russian).

Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. Eur. J. Miner. 2009. Vol. 21. N 5. P. 1061–1071.

Pudovkina Z.V., Chernitsova N.M., Voronkov A.A., Pyatenko Yu.A. Crystal structure of zirsinalite, Na₆[Zr[Si₆O₁₈]]. Dokl. USSR Acad. Sci. 1980. Vol. 250. N 4. P. 865–867 (in Russian).

Pyatenko Yu.A., Kurova T.A., Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Maksimova N.V. Niobium, Tantalum and Zirconium in Minerals. Crystallochemical Reference Book. Moscow: IMGRE Publishing, 1999. 213 p. (in Russian).

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46. Oxford, UK: Rigaku Corporation, 2018.

Safronov A.N., Nevskii N.N., Ilyukhin V.V., Belov N.V. On the crystal structure of Sn-silicate Na₈[Sn[Si₆O₁₈]]. Dokl. USSR Acad. Sci. 1980. Vol. 255. N 5. P. 1114–1116 (in Russian).

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3–8.

Tamazyan R.A., Malinovskii Yu.A. Crystal chemistry of silicates of the lovozerite family. Kristalografiya. 1990. Vol. 35. P. 398–405 (in Russian).

Turchkova A.G., Pekov I.V., Grigorieva A.A., Chukanov N.V., Zubkova N.V. Zeolitic properties of microporous zirconosilicate minerals: chemical and crystal-chemical aspects. In: Proc. Int. Conference “Minerals as Advanced Materials III”. Kirovsk, 2013. P. 27–29.

Voronkov A.A., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Ilyukhin V.V., Pyatenko Yu.A. Crystal structure of kazakovite, Na₆Mn[Ti[Si₆O₁₈]]. Dokl. USSR Acad. Sci. 1979. Vol. 245. N 1. P. 106–109 (in Russian).

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Ekimenkova I.A. Crystal structure of litvinskite: a new natural representative of the lovozerite group. Cryst. Rep. 2001a. Vol. 46. P. 190–193.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. Refined crystal structure of lovozerite, Na₂Ca-Zr[Si₆O₁₂(OH,O)₆] · H₂O. Cryst. Rep. 2001b. Vol. 46. P. 937–941.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Shchegol'kova L.V. Crystal structure of tisinalite, Na₂(Mn,Ca)_{1-x}(Ti,Zr,Nb,Fe³⁺)[Si₆O₈(O,OH)₁₀]. Cryst. Rep. 2003. Vol. 48. P. 551–556.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V., Shchegol'kova L.V. The crystal structure of kapustinite, Na_{5.5}Mn_{0.25}Zr[Si₆O₁₆(OH)₂]: a new mineral of the lovozerite group. Dokl. Earth Sci. 2004. Vol. 397. P. 658–662.

Yamnova N.A., Aksenenko C.M., Zubkova N.V., Pekov I.V. New data on crystal chemistry of the lovozerite-group minerals. In: Mineral Diversity: Research and Preservation. Sofia, 2015. Vol. 7. P. 159–166 (in Russian).

Yukhnevich G.V. Infrared Spectroscopy of Water. Moscow: Nauka, 1979. 208 p. (in Russian).

Zayakina N.V., Rozhdestvenskaya I.V., Nekrasov I.Ya., Dadze T.P. Crystal structure of Sn,Na-silicate Na₈SnSi₆O₁₈. Dokl. USSR Acad. Sci. 1980. Vol. 254. N 2. P. 353–357 (in Russian).

Zolotarev A.A. Crystal chemistry of labuntsovite and lovozerite group minerals. PhD thesis. St. Petersburg: St. Petersburg University, 2007. 198 p. (in Russian).

Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Trigonal members of the lovozerite group: A reinvestigation. In: Minerals as Advanced Materials I; Ed. S. Krivovichev. Berlin: Springer-Verlag, 2008. P. 79–86.

ПАМЯТИ ВИКТОРА АЛЕКСЕЕВИЧА КОРОТЕЕВА (25.04.1937–31.07.2021 гг.)**DOI:** 10.31857/S0869605521050075

Российская наука и образование понесли большую утрату: 31 июля 2021 г. на 85-м году жизни скончался академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, почетный член Российского минералогического общества, заведующий кафедрой и профессор Уральского государственного горного университета, **Виктор Алексеевич Коротеев**.

Виктор Алексеевич родился 25 апреля 1937 г. в г. Чапаевск Куйбышевской области. В 1959 г. окончил геолого-географический факультет Томского государственного университета по специальности “геохимия”. С 1959 по 1970 гг. работал в Горно-геологическом институте Уральского филиала АН СССР, где прошел путь от младшего научного сотрудника до ученого секретаря. В 1968 г. Виктор Алексеевич защитил кандидатскую диссертацию, в 1983 г. – докторскую. В 1970–1985 гг. он возглавлял Ильменский государственный заповедник им. В.И. Ленина. С 1986 по 2011 г. был директором Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН. В 1987 г. был избран членом-корреспондентом АН СССР, в 1992 – действительным членом (академиком) Российской академии наук.

Виктор Алексеевич являлся одним из основателей научного направления – палео-вулканологии, в рамках которого изучается роль процессов вулканизма и связанного с ним рудообразования в эволюции Земли. Он внес значительный вклад в исследование структурных и вещественных особенностей палеозойского вулканизма на Урале, вызвавшего образование крупнейших медно-колчеданных месторождений, которые по сей день обеспечивают нашу страну медью, цинком, золотом и серебром. В 1983 г. он

по этой теме защитил докторскую диссертацию “Среднепалеозойский вулканизм в формировании земной коры восточного склона Южного Урала”.

Другое важное направление исследований Виктора Алексеевича было связано с изучением офиолитовых комплексов региона, которые представляют собой фрагменты древней океанской коры. Благодаря палеотектоническим реконструкциям, при его участии впервые для Уральской складчатой системы были выделены офиолитовые ассоциации разной палеогеодинамической природы, на основе чего сделаны прогнозы для поисков месторождений металлов платиновой группы и хромитов.

По итогам всех этих исследований Виктор Алексеевич в числе большого коллектива в 2003 г. был удостоен премии Правительства РФ в области науки и техники за работу “Создание научных основ развития рудной минерально-сырьевой базы Урала”.

В последние годы Виктор Алексеевич занимался проблемой обеспечения огнеупорной и алюминиевой промышленности России глиноземсодержащим природным сырьем, а также принимал участие в геологических и геотектонических исследованиях доюрского фундамента Западно-Сибирского мегабассейна.

Виктор Алексеевич опубликовал более 400 научных работ, в том числе 13 монографий. Он успел подготовить более 20 кандидатов и 12 докторов геолого-минералогических наук. С 2001 г. Виктор Алексеевич был бессменным заведующим кафедрой минералогии, петрографии и геохимии Уральского государственного горного университета. За 20 лет под его руководством были подготовлены сотни квалифицированных специалистов геологического профиля. Его ученики работают в различных геологических научных и производственных организациях нашей страны, а также ближнего зарубежья.

Виктор Алексеевич был основателем и даже строителем Института минералогии (г. Миасс), он активно участвовал в создании Уральского отделения РАН и целого ряда академических уральских институтов. В 2001 г. он организовал ВАКовский научный журнал “Литосфера” и был его главным редактором.

Виктор Алексеевич отмечен многими правительственные и региональными наградами, среди которых Орден “Дружбы народов” (1981 г.), юбилейная медаль “За доблестный труд в ознаменование 100-летия со дня рождения Владимира Ильича Ленина” (1970); медаль “За трудовую доблесть” (1976); медаль имени академика В.П. Макеева (1984); медаль имени академика Н.А. Семихатова (2004); Знак “Горняцкая слава третьей степени” (2006); медаль за заслуги перед Томским государственным университетом (2007); Памятная медаль “285 лет со дня основания города Екатеринбурга” (2008); Памятная медаль “140 лет съезду горнопромышленников России” (2014); медаль УрО РАН имени академика А.Н. Заварицкого (2015). В 2015 г. он стал Лауреатом Демидовской премии, а в 2016 г. был избран Почетным гражданином г. Миасса.

Кроме научной работы, Виктор Алексеевич много внимания уделял организационной работе Всесоюзного, а затем Российского минералогического общества. При нем и его активном участии в 1982 г. на базе Ильменского государственного заповедника им. В.И. Ленина было основано одноименное (Ильменское) отделение ВМО. В период 1987–1991 гг. Виктор Алексеевич был председателем УрО ВМО, и при нем деятельность отделения достигла своей наивысшей точки развития. Так, в 1988 г. численность отделения составляла 136 человек, был сформирован Пермский филиал УрО ВМО (в который входило около 20 членов общества и который в 2002 г. выделился в Пермское отделение РМО), и каждый год проводилось по 5–6 заседаний. Организовывались совещания, вышло несколько сборников статей и самое главное – в 1990 г. были опубликованы два тома “Минералогия Урала”. Затем последовал постепенный упадок, и уже к 2007 г. деятельность Уральского отделения свелась практически к нулю. И именно активное участие Виктора Алексеевича привело к восстановлению работы Уральского отделения. В 2010 г. за столь плодотворную деятельность во благо Российского минералогического общества Президиум РМО избрал Виктора Алексеевича почетным членом РМО.

Выражаем соболезнования родным и близким Виктора Алексеевича Коротеева. Скорбим и будем помнить нашего друга, коллегу и учителя.

Президиум РМО, члены Уральского отделения РМО и коллеги из ИГГ УрО РАН