

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ГОРЕЛОВА Людмила Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЯДА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ
БОРОСИЛИКАТОВ И СИЛИКАТОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ**

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Автореферат
Диссертации на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Санкт-Петербург
2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

- Научный руководитель:** **Бубнова Римма Сергеевна**,
доктор химических наук,
Институт химии силикатов им. И.В.
Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
- Научный консультант:** **Кривовичев Сергей Владимирович**,
доктор геолого-минералогических наук,
СПбГУ, Санкт-Петербург
- Официальные оппоненты:** **Зубкова Наталья Витальевна**,
доктор геолого-минералогических наук,
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва
Каримова Оксана Владимировна
кандидат геолого-минералогических
наук, Институт геологии рудных
месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН
(ИГЕМ РАН), г. Москва
- Ведущая организация:** Геологический институт Кольского
Научного центра РАН, г. Апатиты

Защита состоится 22 июня 2017 года в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.232.25 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199178, Санкт-Петербург, 10 линия В.О., д. 33-35, Институт наук о Земле, ауд. 74.

e-mail: e.badanina@spbu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета (Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9). Автореферат и диссертация размещены на сайте <https://disser.spbu.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2017 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат геол.-мин. наук



Е.В. Баданина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы работы. На настоящий момент известно 115 минералов, содержащих боро- и кремнекислородные комплексы, среди которых следует упомянуть минералы групп турмалина, аксинита, гадолинита, данбурита и др. Многие из этих минералов представляют промышленный интерес: так, данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, исследуемые в настоящей работе, являются рудой на бор, кристаллы этих минералов хорошего качества находят применение в качестве ювелирных и поделочных камней.

Боросиликаты, в том числе и природные, широко применяются в технике и электронике. Возросший за последние годы интерес к боросиликатам щелочноземельных металлов систем $\text{MO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) обусловлен их применением в современных технологиях: для изготовления низкотемпературных керамических материалов, используемых при производстве тонких пленок для электроники, жидкокристаллических матриц, сенсоров и т.д. (Tummala, 1991; Chiang et al., 2008), в стоматологических смесях, в стеклокерамическом производстве, для захоронения радиоактивных отходов, и т.п. Свойства щелочноземельных тройных и двойных соединений и, в частности, боросиликатов близких по составу к минералам группы данбурита $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), активно исследуются в связи с их высоким потенциалом для использования в качестве люминофоров. Допированные редкими землями синтетические аналоги данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Juwari, White, 2012), пековита $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Verstegen et al., 1972, Wang et al., 2009), малеевита $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Saradhi et al., 2010), $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (Wang, Wang, 2011), а также силикаты бария различных стехиометрий (BaSi_2O_5 (Park et al., 2014), $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ (Xiao et al., 2009), Ba_2SiO_4 (Zhang et al., 2007), Ba_3SiO_5 (Park et al., 2005), BaSi_2O_5 (Chung et al., 2009), BaSiO_3 (Guo et al., 2011), $\text{Ba}_3\text{Si}_5\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ (Wang et al., 2015) демонстрируют люминесцентные свойства.

Для настоящего исследования была выбрана тройная система $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой известно всего два тройных соединения – $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (малеевит) и $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, а также силикаты системы $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ и водные боросиликаты кальция – датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})_4$, бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ и гволит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$.

Цель работы: исследование структурных механизмов термических, барических и композиционных деформаций боросиликатов и силикатов щелочноземельных металлов различного строения и размерности, а также анализ корреляций «состав – структура – термическое расширение» для изученных соединений.

Основные задачи. 1. Синтез и изучение условий формирования двойных и тройных соединений системы $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. 2. Расшифровка

кристаллической структуры соединения $Va_3B_6Si_2O_{16}$. 3. Изучение термического поведения боросиликатов группы данбурита $MB_2Si_2O_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$), водных природных боросиликатов кальция и силикатов бария. 4. Сопоставление термических, барических и композиционных деформаций минералов и соединений группы данбурита. 5. Выявление причин и закономерностей изменения структурной сложности изученных соединений.

Методы синтеза и исследования. 1. Для синтеза образцов использовали методы твердофазных реакций и кристаллизации из расплава. 2. Фазовый состав и первичную характеристику образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. 3. Определение кристаллической структуры $Va_3B_6Si_2O_{16}$ выполняли методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. 4. Уточнение структур по порошковым данным проводили методом Ритвельда. 5. Термическое поведение исследовали методами терморентгенографии поликристаллов, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Коэффициенты тензора термического расширения вычисляли по данным порошковой терморентгенографии.

Научная новизна. 1. Расшифрована кристаллическая структура $Va_3B_6Si_2O_{16}$, содержащая новый кремнеборокислородный полианион. 2. Впервые обнаружен обратимый полиморфный переход в окаямалите $Ca_2B_2SiO_7$ и определена кристаллическая структура высокотемпературной модификации. 3. Определены коэффициенты термического расширения девяти боросиликатов и шести силикатов. 4. Выявлены механизмы термических деформаций боросиликатов различного строения.

Защищаемые положения:

1. Кристаллическая структура $Va_3B_6Si_2O_{16}$ содержит новый слоистый боросиликатный полианион, состоящий из трехчленных разветвленных колец боро- и кремнекислородных полиэдров. Термическое расширение структуры резко анизотропно, определяется слоистым характером структуры и связано со сдвиговыми деформациями в плоскости псевдомонотропности.

2. В окаямалите $Ca_2B_2SiO_7$ при 550 °С происходит обратимый полиморфный переход, сопровождающийся понижением симметрии от тетрагональной до ромбической.

3. В каркасных боросиликатах $MB_2Si_2O_8$ со структурным типом данбурита ($M = Ca$ (данбурит), Sr (пековит), Ba (малеевит)) изменение температуры, давления и химического состава вызывает резко анизотропные деформации четверных колец $B_2Si_2O_{12}$ по шарнирному механизму. При распространении на элементарную ячейку эти деформации нивелируются и расширение кристаллической структуры в целом не является резко анизотропным.

4. В системе BaO–SiO₂ анизотропия термического расширения кристаллических соединений возрастает с увеличением степени полимеризации тетраэдров SiO₄: от практически изотропного в 0D-силикатах через слабую анизотропию в 1D-силикатах (цепи и ленты) до резкой анизотропии в слоистых 2D-структурах. Структурная сложность силикатов бария является функцией топологической сложности силикатного аниона, которая изменяется нелинейно с увеличением содержания SiO₂.

Достоверность результатов работы обусловлена: (1) использованием современной аппаратуры; (2) расшифровкой и уточнением кристаллических структур; (3) использованием *in situ* методов (терморентгенографии и термического анализа) для исследования термического поведения.

Практическая значимость. Знание термического поведения и фазовых отношений боросиликатов (в т.ч. термического расширения и дегидратации) необходимо для создания новых материалов с заданными свойствами. Расширена база материалов, обладающих, как практически изотропным расширением, так и резко анизотропным. Структурные данные для боросиликата Ba₃B₆Si₂O₁₆ включены в международную базу структурных данных Inorganic Crystal Structure Database (# 290665-ICSD).

Результаты исследования термического поведения боросиликатов и силикатов щелочноземельных металлов используются в качестве примеров в курсах лекций «Современные проблемы кристаллохимии» и «Кристаллохимия высоких температур и давлений», читаемых на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных, всероссийских и молодежных конференциях в 10 устных докладах и ряде стендовых сообщений: 8th European Conference on Mineralogy and Spectroscopy (Rome, Italy, 2015); II Байкальский материаловедческий форум (Улан-Удэ, 2015), XVIII Международные конференции «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов» (Екатеринбург, 2014); 8th International Conference on Borate glasses, crystals and melts (Pardubice, Czech Republic, 2014); International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-18) (Санкт-Петербург, 2014); XIII конференция студенческого научного общества геологического факультета СПбГУ (Санкт-Петербург, 2014); VII и VIII национальные кристаллохимические конференции (Суздаль, 2013, 2016); молодежная научная конференция «Минералы: Строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2012, 2014, 2015); Первой Европейской минералогической конференции (EMC2012) (Frankfurt, Germany, 2012); III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы, 2012: Россия – Украина – Беларусь» (Санкт-Петербург, 2012); молодежные конференции ИХС РАН (СПб, 2012–2015); конференция «Федоровская сессия» (Санкт-Петербург,

2012, 2016); школа-семинар для молодых ученых «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-2)» (Екатеринбург, 2012). Тезисы всех докладов опубликованы.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 работа, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в список ВАК и международные системы цитирования Web of Science и Scopus.

Личный вклад автора состоит в синтезе монокристаллов $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ и большинства поликристаллических образцов, выполнении рентгенофазового анализа всех образцов, определении параметров элементарных ячеек кристаллических фаз, обработке данных терморентгенографии вплоть до вычисления значений тензора термического расширения для всех образцов, уточнении кристаллических структур методом Ритвельда при повышенных температурах. Автор принимал участие в постановке задачи и обработке результатов данных термического анализа. Обсуждение и интерпретация результатов исследования, и написание статей проводилось совместно с научным руководителем, консультантом и соавторами публикаций.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Главы включают в себя – обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методик (глава 2) и изложение основных результатов исследования (главы 3–6). Общий объем диссертации составляет 128 страниц, в том числе 68 рисунков, 31 таблица и список библиографических ссылок из 140 наименований.

Работа выполнена на кафедре кристаллографии СПбГУ и в лаборатории структурной химии оксидов Института химии силикатов РАН. Рентгеновские эксперименты выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Образцы минералов для исследования были любезно предоставлены член-корреспондентом РАН, проф. И.В. Пековым.

Исследования выполнялись в рамках проектов РФФИ (12-03-31829-мол-а, 12-03-00981-а), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (мероприятие 1.1., соглашение № 8366), ПФИ ОХНМ (2012–2014).

Благодарности. Автор глубоко признателен научному руководителю – проф., д.х.н. Римме Сергеевне Бубновой за предложенную тему работы, руководство работой и терпение при ее выполнении и научному консультанту член-корр. РАН, проф., д.г.-м.н. Сергею Владимировичу Кривовичеву за всестороннюю помощь и консультации по теме диссертации. Особую благодарность автор выражает доц., к.г.-м.н. Марии Георгиевне Кржижановской, которая являлась соруководителем данной работы в период обучения автора в СПбГУ с 2010 по 2015 год, за проведение терморентгенографических экспериментов, содействие при

расшифровке и уточнении структур, полезные консультации, плодотворное обсуждение результатов и поддержку на всех этапах работы, а также проф., д.г.-м.н. Станиславу Константиновичу Филатову за совместную работу в области динамической кристаллохимии – обсуждение планов и результатов работы. Автор благодарит сотрудников Лаборатории структурной химии оксидов ИХС РАН – Л.Г. Галафутник за предоставление части образцов, В.А. Фирсову за консультации по работе с программами обработки данных, О.Л. Белоусову за консультации по проведению синтеза,. За содействие в проведении монокристалльного эксперимента автор выражает благодарность к.г.-м.н. В.В. Гуржию, за выполнение комплексного термического анализа – Т.Л. Паниковскому и к.г.-м.н. О.Г. Бубновой, а также другим сотрудникам кафедры кристаллографии Института наук о Земле и лаборатории структурной химии оксидов за помощь на различных этапах исследования; за предоставление природных боросиликатов кальция – член-корр. РАН, проф. д.г.-м.н. И.В. Пекову.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Кристаллическая структура $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ содержит новый слоистый боросиликатный полианион, состоящий из трехчленных разветвленных колец боро- и кремнекислородных полиэдров. Термическое расширение структуры резко анизотропно, коррелирует со слоистым характером структуры и связано со сдвиговыми деформациями в плоскости псевдомонотрипности.

В системе $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая впервые была изучена в работе (Levin, Ugrinic, 1953), известно лишь одно стабильное тройное соединение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$. До настоящей работы кристаллическая структура данного соединения оставалась неизвестной. Для решения этой задачи в настоящей работе был проведен синтез $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ из стехиометрической смеси ($3\text{BaO}:3\text{B}_2\text{O}_3:2\text{SiO}_2$), а также разреза $\text{BaB}_2\text{O}_4-\text{SiO}_2$.

Методом твердофазного синтеза соединение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ кристаллизуется в широкой области составов при температурах 800–950 °С в смеси с боратами и / или силикатами бария (рис. 1), а монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, были получены лишь из стехиометрической смеси медленным охлаждением расплава от 1000 до 900 °С в течение 2.5 часов.

Кристаллическая структура боросиликата $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ решена прямыми методами и уточнена в пр.гр. $P-1$ ($a = 5.0382(8)$, $b = 7.6574(12)$, $c = 8.5262(14)$ Å, $\alpha = 77.677(5)$, $\beta = 77.879(5)$, $\gamma = 86.324(5)^\circ$, $V = 314.13(9)$ Å³, R -фактор = 6.6 %). Структурная модель подтверждена методом Ритвельда.

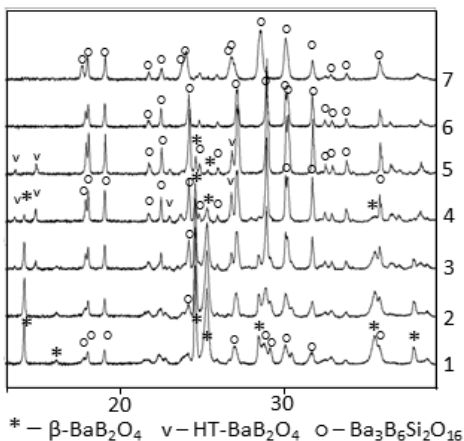


Рисунок 1. Изменение рентгенодифракционной картины образцов состава $3\text{BaO} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{SiO}_2$ после различных термообработок ($^{\circ}\text{C}/\text{час}$): 1 – 800/30; 2 – 800/266; 3 – 900/30; 4 – 950/3; 5 – 950/16; 6 – 980/16; 7 – медленное охлаждение расплава от 1000 до 900°C в течение 2.5 час.

Идеализированная модель независимой части боросиликатного аниона представляет собой боратный треугольник и трехчленное кольцо, образованное одним силикатным и двумя боратными тетраэдрами (рис. 2а,в). Анализ межатомных расстояний и заселенности позиций выявил частичную разупорядоченность Si и B. В тетраэдрическом кольце есть только один тетраэдр, полностью заселенный бором ($T3$) со средней длиной связи $\langle\text{B}-\text{O}\rangle = 1.475 \text{ \AA}$. Позиции $T1$ и $T2$ статистически заняты B и Si. Позиция $T4$ заселена на 85 % B в треугольной координации, а на 15 % – Si в тетраэдрической координации (рис. 2в). Похожий тип разупорядочения наблюдался ранее в структуре боросиликата $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$ (Krzhizhanovskaya et al., 2010), где разупорядоченные B–Si-полиэдры с координацией $3\div 4$ образуют псевдоцепи. В структуре $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ пары трехчленных тетраэдрических колец, соединенные друг с другом через вершины, образуют бесконечные цепи, вытянутые в направлении $[100]$, которые объединяются через треугольники / тетраэдры в двумерные слои (рис 2а). B–Si–O слои чередуются со слоями, образованными полиэдрами BaO_{12} ($\langle\text{Ba}-\text{O}\rangle = 2.927 \text{ \AA}$), которые образуют катионный каркас, соединяясь между собой через полиэдры BaO_8 ($\langle\text{Ba}-\text{O}\rangle = 2.758 \text{ \AA}$).

По результатам синтеза и исследования термического расширения соединения $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ является стабильным выше 800°C . При температурах выше 800°C объем элементарной ячейки незначительно уменьшается, что может быть связано с перераспределением B / Si по позициям.

По данным терморентгенографии вычислены главные значения тензора термического расширения (см. табл. 1), и его ориентировки относительно a , b , c : $\mu(\alpha_{11}^a) = 20$, $\mu(\alpha_{22}^b) = 30$, $\mu(\alpha_{33}^c) = 53^{\circ}$. Расширение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ анизотропно: максимальная ось тензора

термического расширения направлена вблизи большой диагонали параллелограмма bc (рис. 2а), а минимальная ось параллельна малой диагонали. Имеет место сдвиговой характер деформаций.

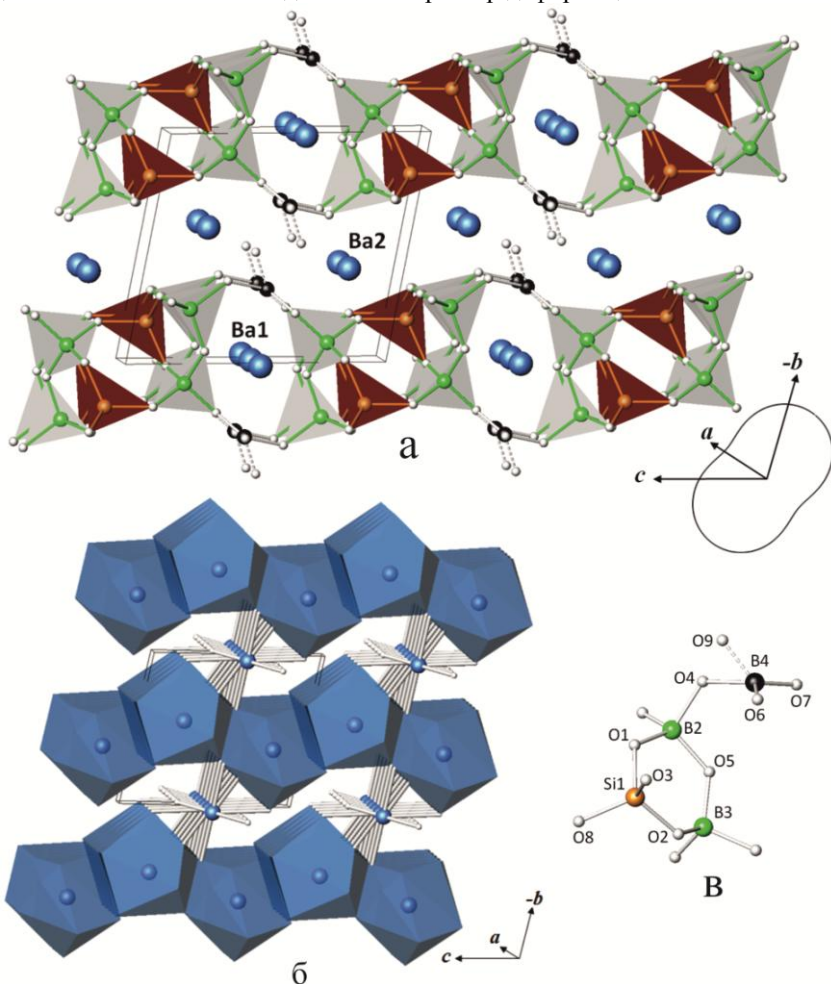


Рисунок 2. Кристаллическая структура $Ba_3B_6Si_2O_{16}$: а – полиэдрическое изображение вдоль оси a и сечение фигуры термического расширения; б – координация Ba ; в – фундаментальный строительный блок структуры.

2. В окаймалите $Ca_2B_2SiO_7$ при $550\text{ }^\circ\text{C}$ происходит обратимый полиморфный переход, сопровождающийся понижением симметрии от тетрагональной до ромбической.

Датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ и полученный из них окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ были исследованы методами терморентгенографии и термического анализа. Значения коэффициентов термического расширения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения боросиликатов щелочноземельных металлов

Название	Соединение	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	$\langle\alpha\rangle$	α_V
–	$\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$	8	15	8	1.9	10	31
окаямалит*	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	7	7	9	1.3	8	24
НТ-окаямалит	$\text{HT-Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$	43	12	14	3.6	23	69
датолит	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	13	12	4	3.2	10	29
бакерит	$\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$	12	10	6	2	9	27
данбурит	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	7	5	7	1.4	6	19
пековит	$\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	9	7	4	2.3	7	20
малесвит	$\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	16	5	5	3.2	8	23
говлит	$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$	18	4	9	4.5	10	31

* Для окаямалита приведены коэффициенты при комнатной температуре

В окаямалите $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ по данным терморентгенографии обнаружен обратимый полиморфный переход с понижением симметрии при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$, фиксируемый по расщеплению пиков тетрагональной сингонии с большим h , например, 201 и 211 (рис. 3). На кривой ДСК данный переход практически не заметен.

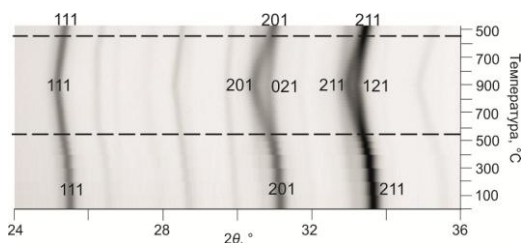


Рисунок 3. Фрагмент дифракционной картины окаямалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ при температурах 25–900–460 $^\circ\text{C}$. Штриховыми линиями отмечена область перехода.

Так как при переходе дифракционная картина изменилась незначительно, можно предполагать, что топология боросиликатного слоя в структуре не изменилась, то есть переход происходит «из группы в подгруппу», в связи с чем для высокотемпературной модификации окаямалита подобрана пр.гр. $P2_12_12$. Методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура НТ-окаямалита при температуре 900°C (когда пики максимально разошлись, но структура еще не начала разлагаться) с R -фактором 2.05 % (рис. 4).

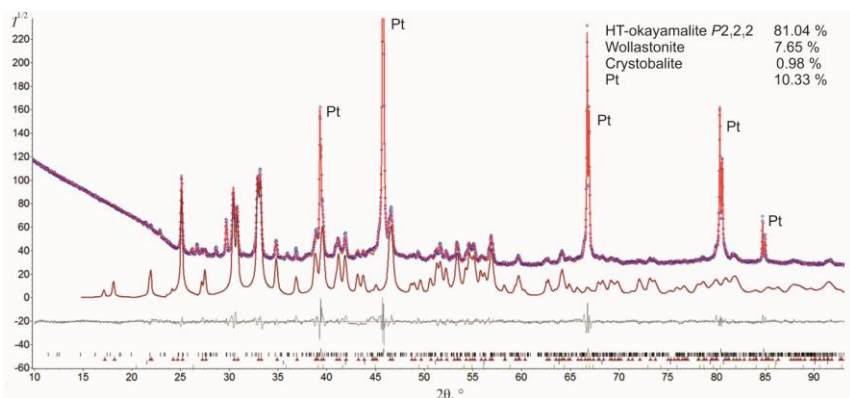


Рисунок 4. Экспериментальная, разностная и рассчитанная дифракционные кривые НТ-окаямалита в пр.гр. $P2_12_12$.

Степень анизотропии термического расширения НТ-окаямалита (рис. 5, 6) возрастает по сравнению с его тетрагональной модификацией: $\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 1.3$ (пр.гр. $P-42_1m$) и $\alpha_{\max} / \alpha_{\min} = 3.6$ (пр.гр. $P2_12_12$). Термическое расширение обеих модификаций перпендикулярно плоскости слоя, а направление максимального – внутри плоскости слоя.

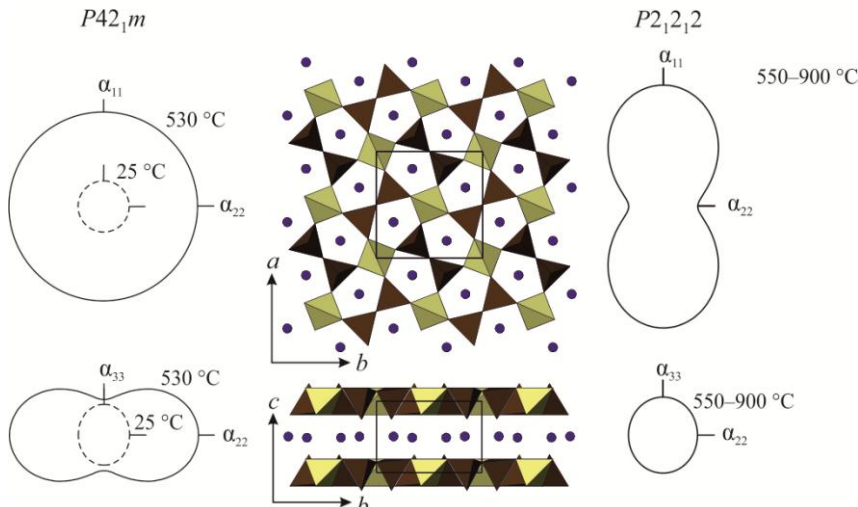


Рисунок 5. Кристаллическая структура окаямалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и соответствующие ей сечения фигуры коэффициентов термического расширения: для интервала температур 25–530 °С (слева), для интервала 550–900 °С (справа).

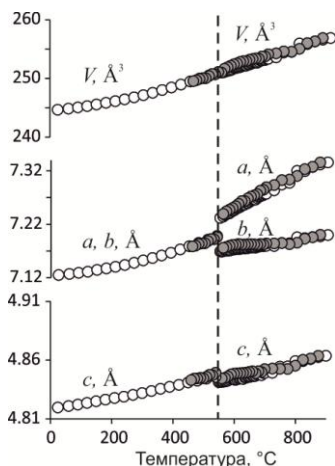


Рисунок 6. Графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры для окаямалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$.

3. В каркасных боросиликатах $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ со структурным типом данбурита ($M = \text{Ca}$ (данбурит), Sr (пековит), Ba (малеевит)) изменение температуры, давления и химического состава вызывает резко анизотропные деформации четверных колец $\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ по шарнирному механизму. При распространении на элементарную ячейку эти деформации нивелируются и расширение кристаллической структуры в целом не является резко анизотропным.

Для исследования термического поведения боросиликатов группы данбурита $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}$, Sr , Ba) были использованы природный данбурит $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Дальнегорское месторождение) и синтетические пековит $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (получен методом твердофазного синтеза при $900^\circ\text{C} / 127$ час) и малеевит $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (получен медленным охлаждением расплава $1000\text{--}900^\circ\text{C} / 2.5$ час).

Из рис. 7 и табл. 1 видно, что кристаллическая структура данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ расширяется практически изотропно, тогда как для $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ расширение вдоль оси c в два раза меньше, чем вдоль осей a и b . Наибольшая анизотропия термического расширения обнаружена для $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, где расширение вдоль оси a в три раза больше, чем вдоль осей b и c . То есть, интенсивность термического расширения возрастает с увеличением размера катиона, а среднее объемное термическое расширение (α_V) остается практически одинаковым (табл. 2).

Для объяснения термического поведения минералов группы данбурита были детально проанализированы высокотемпературные структурные данные (Sugiyama, Takeuchi, 1985). Анализ показал, что в данбуритоподобных структурах четверное кольцо из тетраэдров TO_4 ($T =$

Si, В) является ячейкой шарнира (рис. 8): вдоль одной диагонали кольца происходит сжатие, а вдоль другой – растяжение на такую же величину (табл. 2). В элементарной ячейке имеются два таких кольца в разной ориентировке (рис. 9), в связи с чем деформация всей элементарной ячейки (и структуры в целом) не является резко анизотропной.

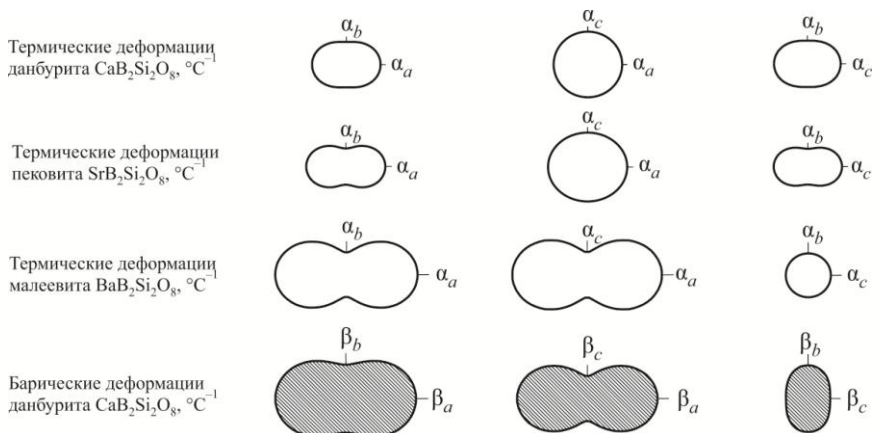


Рисунок 7. Сечения фигур поверхности тензора термических (светлые фигуры) и барических (заштрихованные фигуры) деформаций.

Таблица 2. Сопоставление термических и композиционных изменений углов O–O–O в четверном кольце O1–O3–O1–O3. *Вычисления выполнены с использованием координат атомов, взятых из работ (Sugiyama, Takéuchi, 1985) – данбурит CaB₂Si₂O₈, 20, 208, 407, 817, 910 °C); (Pautov et al., 2004) – пековит SrB₂Si₂O₈ и малеевит BaB₂Si₂O₈, оба при 20 °C).*

Термические деформации структуры данбурита CaB ₂ Si ₂ O ₈						
Углы (°)	20 °C	208 °C	407 °C	817 °C	910 °C	Δ° ₉₁₀₋₂₀
O1–O3–O1	81.72	81.93	82.36	82.94	83.09	1.37
O3–O1–O3	98.28	98.07	97.64	97.05	96.90	–1.38
Композиционные (химические) деформации данбуритоподобных фаз						
Углы (°)	Ca	Sr	Ba	Δ° _{Ba–Ca}		
O1–O3–O1	81.72	86.77	98.07	16.35		
O3–O1–O3	98.28	93.23	81.93	–16.35		

Подобные деформации проявляются как при увеличении температуры (25–910 °C), так и при увеличении размера катиона (Ca → Sr → Ba). Это согласуется с положением о том, что характер деформаций различной природы обычно весьма похож (Филатов, 1973; Hazen, Finger, 1979; 1982):

увеличение температуры вызывает такие же деформации кристаллической структуры, что и замещение малых ионов более крупными.

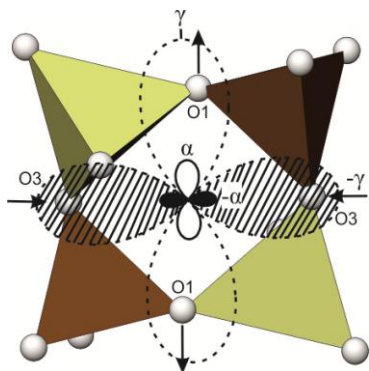


Рисунок 8. Ячейка шарнира (кольцо O1–O3–O1–O3) данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ с нанесенными фигурами термических (сплошная линия) и композиционных (пунктирная линия) деформаций.

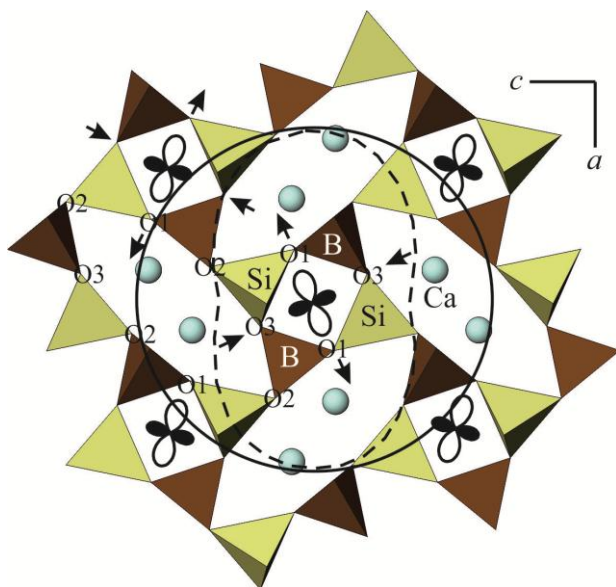


Рисунок 9. Структура данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ с нанесенными фигурами термических (сплошная линия) и композиционных (пунктирная линия) деформаций кристаллической решетки и резко анизотропными деформациями четверного кольца (фигуры внутри колец).

При рассмотрении деформаций структуры в целом необходимо также учитывать поведение восьмерных колец O2–O3–O2–O1–O2–O3–O2–O1. Их влияние можно оценить по деформациям малой (O2–O2) и большой

(O2–O2) диагоналей кольца (рис. 9): малая диагональ, почти параллельная области сжатия четверного кольца, удлиняется в интервале 20–900 °С на +0.05 Å, большая – лишь на +0.02 Å. Учитывая то, что большая диагональ приблизительно в 3 раза длиннее малой, относительное приращение малой диагонали восьмерного кольца более чем на полпорядка превосходит приращение большой диагонали. Это обеспечивает компенсацию области отрицательного расширения, вызванного четверными кольцами.

В работе (Hackwell, Angel, 1992) была исследована сжимаемость данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ в интервале давлений 0–4.61 ГПа. Нами были рассчитаны значения коэффициентов сжимаемости данбурита (табл. 3) с использованием значений параметров элементарной ячейки из работы (Hackwell, Angel, 1992). Из рис. 7 видно, что в общих чертах термические и барические деформации подобны (антиподобны): направления максимального / минимального термического расширения совпадают с направлениями минимальной / максимальной сжимаемости.

Таблица 3. Значения коэффициентов термического расширения, барического сжатия и их отношения для данбурита $\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Вид деформаций	Термические деформации, $\alpha \cdot 10^6$ °C ⁻¹	Барические деформации, $\beta \cdot 10^6$ бар ⁻¹	α / β (бар·°C ⁻¹)
вдоль оси <i>a</i>	7.9(1)	-0.45(1)	-18
вдоль оси <i>b</i>	5.3(1)	-0.22(1)	-24
вдоль оси <i>c</i>	7.6(1)	-0.14(1)	-53
объемный коэффициент	21(1)	-0.81(2)	-26

Таким образом, на примере боросиликатов группы данбурита подтверждается справедливость положения, сформулированного С.К. Филатовым (Филатов, 1973): повышение температуры, деформирующей кристаллическую структуру, в общих чертах подобно понижению гидростатического давления или замещению меньших атомов большими.

4. В системе BaO–SiO₂ анизотропия термического расширения кристаллических соединений возрастает с увеличением степени полимеризации тетраэдров SiO₄: от практически изотропного в 0D-силикатах через слабую анизотропию в 1D-силикатах (цепи и ленты) до резкой анизотропии в слоистых 2D-структурах. Структурная сложность силикатов бария является функцией топологической сложности силикатного аниона, которая изменяется нелинейно с увеличением содержания SiO₂.

Для исследования термического поведения силикатов бария методом твердофазного синтеза были синтезированы образцы Ba_2SiO_4 , $\beta\text{-BaSiO}_3$, $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$, $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-BaSi}_2\text{O}_5$. Термическое расширение этих силикатов было исследовано ранее (Oelschlegel 1971; 1974; Kerstan 2011); однако, коэффициенты термического расширения α были вычислены лишь вдоль основных кристаллографических осей, а главные значения тензоров (α_{11} , α_{22} , α_{33}) термического расширения рассчитаны не были.

В табл. 4 приведены коэффициенты термического расширения, вычисленные в настоящей работе в сравнении с литературными. Данные хорошо согласуются между собой. С увеличением степени полимеризации силикатных тетраэдров анизотропия термического расширения возрастает. Коэффициенты объемного термического расширения изученных силикатов близки ($45 \pm 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

Расширение островного силиката Ba_2SiO_4 практически изотропно. При переходе к цепочечным и ленточным силикатам $\text{Ba}_{1+1/M}[\text{Si}_2\text{O}_{5+1/M}]$ ($M = 1, 3, 4, 5$; согласно Либау (1988), M – кратность ленты, состоящей из M простых цепочек с двусвязными тетраэдрами) анизотропия термического расширения возрастает: направление максимального расширения параллельно удлинению цепочки. В обеих модификациях ($\alpha\text{-}$ и $\beta\text{-}$) слоистого силиката BaSi_2O_5 (рис. 10) максимальное термическое расширение наблюдается вдоль одного из направлений внутри кремнекислородного слоя (21 и $24 \pm 5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно), а не между слоями, как ожидается для слоистых структур.

Такое поведение силикатов бария согласуется с принципом «распрямления» кремнекислородных лент Ф. Либау (Liebau, 1985): все силикатные полианионы содержат в своей основе цепи, состоящие из пар тетраэдров SiO_4 . Цепи конформационно сильно напряжены, что следует из наличия углов $\text{Si-O-Si} = 128\text{--}135^\circ$, что значительно ниже характерного для силикатов угла в 140° . Это напряжение вызвано присутствием крупного катиона (согласно второй главе кристаллохимии силикатов Н.В. Белова (Белов, 1961)). С температурой кремнекислородные цепочки начинают «распрямляться» ввиду увеличения тепловых колебаний атомов и термического расширения бария.

Теоретическое исследование структурной сложности силикатов системы BaO-SiO_2 показало, что для этих соединений структурная информация по Шеннону является линейной функцией топологической информации (рис. 11). Исключениями являются островные силикаты Ba_2SiO_4 и Ba_3SiO_5 , так как в них структурообразующая роль анионов вторична.

Таблица 4. Коэффициенты термического расширения силикатов бария при начальной (25 °С) и конечной (1100 °С) температурах съемки.

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\mu (\alpha_{33}^{\wedge}c)$	α_a	α_b	α_c	α_V	Ссылка
Ba_2SiO_4 ,	25–1100	19	13	14	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	46	Данная работа
	100–800	19.1	13.4	13.6	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	–	Kerstan, Russel, 2011
$\beta\text{-BaSiO}_3$	25–1100	21 *	12	17	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	50	Данная работа
	100–800	18.1	12.7	15.5	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	–	Kerstan, Russel, 2011
$\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$	25–1100	18	18	5	27	16	17	8	41	Данная работа
	20–690	–	–	–	–	17	17	8	42	Oelschlegel, 1971, 1974
	20–700	–	–	–	–	13.6	12.3	5.3	–	Kerstan, Russel, 2011
$\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$	25–1100	16	19	6	33	14	19	9	41	Данная работа
	25–845	–	–	–	–	12	19	9	42	Oelschlegel, 1971, 1974
	25–845	–	–	–	–	11.6	14.3	6.5	–	Kerstan, Russel, 2011
$\alpha\text{-BaSi}_2\text{O}_5$	25–1100	12	21	8	25	8	21	11	41	Данная работа
	25–900	–	–	–	–	9	21	11	40	Oelschlegel, 1971, 1974
$\beta\text{-BaSi}_2\text{O}_5$	25–1100	24	10	11	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	45	Данная работа
	20–690	23	10	11	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	48	Oelschlegel, 1971, 1974
	20–700	10.6	21.7	10.8	–	$=\alpha_{11}$	$=\alpha_{22}$	$=\alpha_{33}$	–	Kerstan, Russel, 2011

(*) – знаком || обозначено термическое расширение вдоль цепочки / слоя.

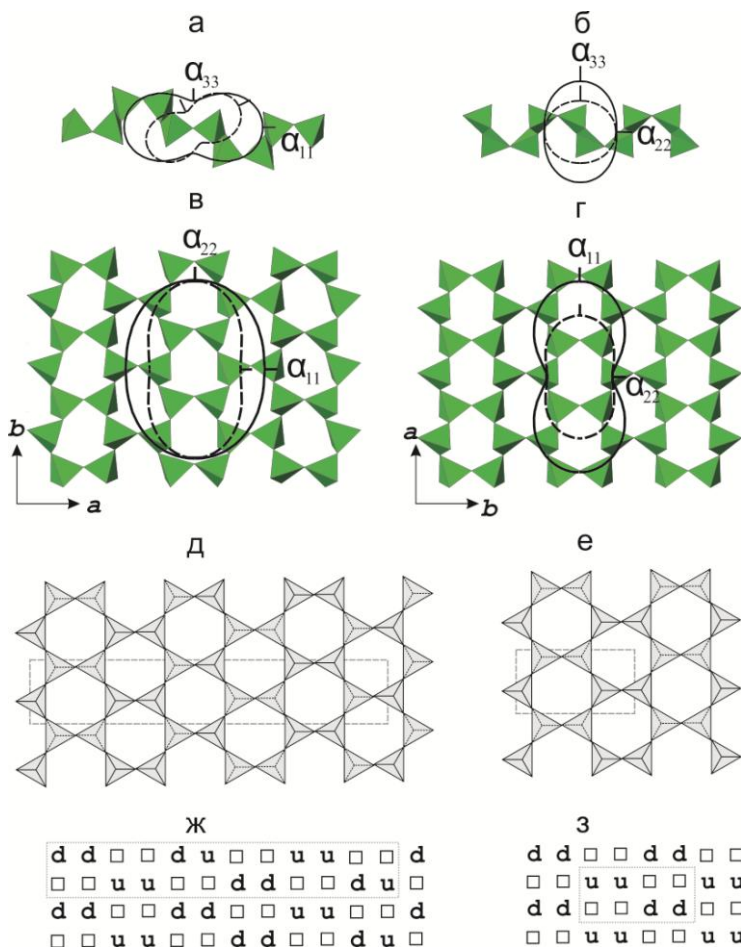


Рисунок 10. Фигуры коэффициентов теплового расширения α полиморфных модификаций слоистого силиката BaSi₂O₅ (а, в – α -BaSi₂O₅, б, г – β -BaSi₂O₅), нанесенные на фрагменты структур. Штриховая и сплошная линии обозначают фигуры α при 25 и 1100 °С, соответственно. Идеализированные слои ромбического силикатов BaSi₂O₅ (д – α -BaSi₂O₅, е – β -BaSi₂O₅). Тетраэдры SiO₄, расположенные концевым атомом кислорода вверх, изображены сплошной линией, тетраэдры, концевой атом кислорода которых направлен вниз – штрих-линией. Ориентационные матрицы моноклинного (ж) и ромбического (з) слоев BaSi₂O₅, где u (up) – тетраэдры, концевой атом кислорода которого направлен вверх, d (down) – тетраэдры, концевой атом кислорода которого направлен вниз, □ – отсутствующий тетраэдр.

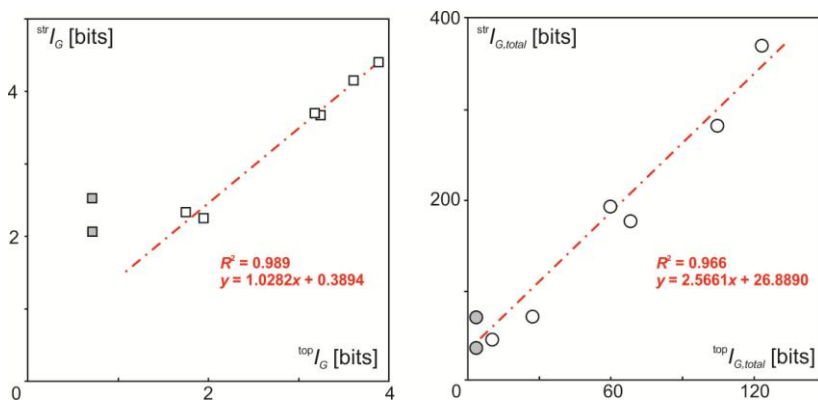


Рисунок 11. Отношения между структурной и топологической сложностью силикатных анионов в кристаллических структурах силикатов Ва на атом (слева) и на ячейку (справа). Серые квадраты и круги соответствуют 0D-структурам. Зависимости аппроксимированы линейными функциями; значения, соответствующие серым квадратам / кругам, не принимались во внимание.

Отдельно стоит рассмотреть слоистые силикаты BaSi_2O_5 : высокотемпературная моноклинная α -модификация является менее симметричной, чем низкотемпературная ромбическая β -фаза, что не согласуется с тенденциями повышения симметрии (Филатов, 2011) и понижения структурной сложности (Krivovichev, 2013) с увеличением температуры. Общая топология данных силикатов основана на простой гексагональной сетке, состоящей из соединенных через вершины тетраэдров SiO_4 , что типично для всех слоистых силикатов (рис. 10). Но тетраэдры SiO_4 , находящиеся в слое имеют три мостиковых кислорода O_b и один концевой O_t , который может иметь две возможные ориентировки по отношению к плоскости слоя – вверх ($u = \text{up}$) и вниз ($d = \text{down}$), в результате чего образуются различные геометрические изомеры: слой в β - BaSi_2O_5 можно описать как чередование цепочек, состоящих из повторяющихся фрагментов $\square\square dd$ и $uu\square\square$, а слой в α - BaSi_2O_5 – как чередование одинаковых цепочек $dd\square\square du\square\square uu\square\square$, смещенных друг относительно друга на половину трансляции. Такие слои не могут быть преобразованы один в другой без разрыва химических связей и являются геометрическими изомерами (Hawthorne, 1983; Krivovichev, Burns, 2003).

Основные результаты и выводы работы

1. **Формирование боросиликатов $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$.** Методом твердофазного синтеза боросиликат $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ кристаллизуется в широкой области составов в смеси с боратами и/или силикатами Ba, причем образование происходит постепенно через формирование промежуточных фаз боратов и силикатов. Монокристаллы данного состава получены медленным охлаждением расплава от 1000 до 900 °C / 2.5 час. Малеевит $\text{BaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ получен охлаждением расплава при таких же условиях в смеси с санборнитом BaSi_2O_5 .

2. **Кристаллическая структура соединения $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$.** Расшифрована структура $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (пр.гр. $P-1$), выявлен новый B–Si–O слоистый полианион, независимой единицей которого является трехчленное кольцо из тетраэдра SiO_4 и двух тетраэдров BO_4 (с незначительным разупорядочением), разветвленное полиэдром TO_{3-4} (если $T = \text{Si}$, реализуется полиэдр SiO_4 , если $T = \text{B}$ – полиэдр BO_3). Полиэдры Ba, находятся как внутри анионного слоя, так и между слоями, образуя катионный каркас.

3. **Новый полиморфный переход и новая модификация $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$.** При нагревании $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, полученного при дегидратации датолита, выше 550 °C обнаружен обратимый полиморфный переход, происходящий с понижением симметрии от тетрагональной ($P-42_1m$) до ромбической ($P2_12_12$), предложена структурная модель этого полиморфа.

4. **Термическое поведение безводных боросиликатов щелочноземельных металлов (6 соединений), водных боросиликатов кальция (3) и силикатов бария (6).** В целом боросиликаты щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) расширяются незначительно менее интенсивно ($\alpha_V = 32 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), чем боросиликаты щелочных металлов $36 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (Бубнова, Филатов, 2008), что обусловлено более прочными связями M–O в случае щелочноземельных металлов по сравнению со щелочными.

Наибольшую величину объемного расширения ($69 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) демонстрирует слоистый (2D) НТ- $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, что превышает среднее объемное расширение боросиликатов щелочноземельных металлов в два раза. Слоистые (2D) $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$, окаямалит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ и каркасный (3D) говлит $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ имеют близкие коэффициенты объемного термического расширения ($34 \pm 4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). А термическое расширение каркасных (3D) боросиликатов группы данбурита на треть меньше ($21 \pm 2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$). То есть согласно С.К. Филатову (1990) для изоструктурных соединений «характер деформаций определяется строением и симметрией кристаллов, а величина деформаций – строением и составом».

Водные боросиликаты Ca – датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ и бакерит $\text{Ca}_4\text{B}_5\text{Si}_3\text{O}_{15}(\text{OH})_5$ расширяются максимально перпендикулярно плоскости слоя, а обе модификации безводного окаймалита $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$ – внутри плоскости слоя.

Для боросиликатов группы данбурита $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), выявлен структурный механизм термических, барических и композиционных деформаций: они претерпевают деформации кристаллической структуры на уровне четверных колец тетраэдров $(\text{B},\text{Si})\text{O}_4$ по механизму шарнира, который при распространении на всю элементарную ячейку в значительной степени нивелируется, и в деформациях кристаллической решетки не проявляется.

Объемное термическое расширение всех силикатов Ba ($45 \pm 5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (усредненное по шести составам)) незначительно уменьшается с увеличением содержания SiO_2 , то есть зависит от химического состава (Филатов, 1990), тогда как анизотропия термического расширения возрастает с увеличением степени полимеризации тетраэдров.

5. Оценка сложности структур боросиликатов и силикатов. Структуры соединений, изученных в настоящей работе преимущественно являются простыми (20–100 бит/ячейку) или среднесложными (100–500 бит/ячейку). Сложной является лишь структура говлита $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{SiO}_9(\text{OH})_5$ (513.528 бит/ячейку), что объясняется его каркасной структурой и содержанием большого количества гидроксильных групп. Выявлено, что: (1) сложность водных боросиликатов Ca возрастает с увеличением содержания (OH)-групп, а также с увеличением степени полимеризации анионов; (2) сложность структур силикатов Ba меняется с увеличением степени полимеризации. Эти тенденции согласуются с предложенными ранее (Krivovichev, 2012; 2013).

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи

- 1. Горелова Л.А.,** Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Термическое расширение боросиликата $\text{SrB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 6. С. 872–875.
- 2. Krzhizhanovskaya M., Gorelova L.,** Bubnova R., Filatov S. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ // Z. Kristallogr. 2013. V. 228. P. 544–549.
- 3. Gorelova L.A.,** Filatov S.K., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. High-temperature behavior of danburite-like-borosilicates $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Eur. J. Phys. Chem. Glasses. 2015. V. 56. № 5. P. 189–196.
- 4. Gorelova L.A.,** Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with

tetrahedrally coordinated Si atoms // *J. Solid State Chem.* 2016. Vol. 235. P. 76–84.

Тезисы докладов

1. **Горелова Л.А.**, Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Тройные боросиликаты $M\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$): получение, строение, термическое расширение // Тез. докл. XIII Мол. научн. конф. с эл-тами научн. школы – «Химия силикатов: вчера, сегодня, завтра» (к 125-летию академика И.В. Гребенщикова). Санкт-Петербург, 2012. С. 39–40.
2. **Gorelova L.A.**, Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. High-temperature crystal chemistry of danburite-like borosilicates // *Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. (EMC2012). Frankfurt Main. Germany. 2012. Vol. 1. P. 611.*
3. **Горелова Л.А.**, Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Синтез и термическое поведение минералов группы данбурита $M\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) // Тезисы докладов годовичного Собрания РМО и Федоровская сессия 2012. Санкт-Петербург. С. 341–342.
4. **Горелова Л.А.**, Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. Термическое расширение трехрядного ленточного силиката бария $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ // Тез. Докл. Школы-семинара для мол. ученых и асп. «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (ТРРН-2)». Екатеринбург, 2012. С. 41–43.
5. **Горелова Л.А.**, Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г. Синтез и термическое расширение силикатов бария α - и β - BaSi_2O_5 слоистого строения // Тез. Докл. Всерос. Молодежн. Научн. Конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, 2012. С. 114.
6. Krzhizhanovskaya M.G., **Gorelova L.A.**, Bubnova R.S., Filatov S.K. Synthesis and crystal structure of $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ // *Abstracts of 21 Annual Conference of the German Crystallographic Society. 2013. Vol. 1. P. 105–106.*
7. **Горелова Л.А.**, Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. Кристаллическая структура и термическое расширение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ // *Материалы VII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 2013. С. 88.*
8. **Горелова Л.А.**, Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Кристаллическая структура и термическое расширение $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ // *Материалы XIV Молодежной конференции ИХС РАН. 2013. С. 37.*
9. **Горелова Л.А.**, Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Фазовые превращения датолит→окаямалист // Тез. Докл. XIII конференции Студенческого Научного Общества Геологического Факультета СПбГУ «Геология в различных сферах», г. Санкт-Петербург, 2014. С. 51–52.
10. **Gorelova L.A.**, Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. Synthesis and thermal expansion of Ba-silicates // *Abstr. International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS-18). Saint Petersburg, Russia. 2014. P. 260.*

11. **Gorelova L.A.**, Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. Thermal transformation bakerite→datolite→okayamalite // Abstr. Borate Phosphate 2014. Pardubize, Czech Republic. 2014. P. 162.
12. **Горелова Л.А.**, Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Термическое расширение силикатов Ва с различной степенью полимеризации. // Тез. Докл. Междунар. совещания: «Кристаллохимия, рентгенография и спектроскопия минералов». Екатеринбург, 2014. С. 41.
13. **Горелова Л.А.**, Филатов С.К., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. Термические и композиционные деформации минералов структурного типа данбурита $M^{2+}B_2Si_2O_8$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // Тез. Докл. Всерос. Молодежн. Научн. Конф. «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург, 2014. С. 15.
14. **Горелова Л.А.** Структурные механизмы термического поведения водных и безводных боросиликатов щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) // Тез. Докл. XV Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы – “Функциональные материалы: синтез, свойства, применение”. Санкт-Петербург. 2014. С. 60–62.
15. **Горелова Л.А.**, Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия природных и синтетических соединений в системах $MO-B_2O_3-SiO_2$ ($M = Ca, Sr, Ba$) // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ. 2015. Ч. 1. С. 50–52.
16. **Gorelova L.A.**, Bubnova R.S., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Krivovichev S.V. Structural complexity and thermal expansion of Ba silicates // Periodico di Mineralogia. ECMS 2015. P. 87–88.
17. **Горелова Л.А.**, Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. Термическое поведение водных боросиликатов кальция (минералы бакерит $Ca_4B_5Si_3O_{15}(OH)_5$, датолит $CaBSiO_4(OH)$, говлит $Ca_2B_5SiO_9(OH)_5$) // Материалы VIII национальной кристаллохимической конференции, г. Суздаль, 2016. С. 118.