

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛИЕВОГО РИХТЕРИТА

© 2024 г. Е. В. Лиманов<sup>1</sup>, В. Г. Бутвина<sup>1</sup>, О. Г. Сафонов<sup>1,2</sup>, А. В. Спивак<sup>1,\*</sup>,  
А. В. Кузьмин<sup>1,3</sup>, академик РАН Л. Я. Аранович<sup>1,4</sup>

Поступило 01.06.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принято к публикации 16.07.2024 г.

Методом монокристального рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследованы структуры двух кристаллов калиевого рихтерита с кристаллохимическими формулами  $(K_{0.44}Na_{0.32}\square_{0.24})_{\Sigma=1}(Ca_{1.18}Na_{0.82})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$  и  $(K_{0.83}Na_{0.02}\square_{0.15})_{\Sigma=1}(Ca_{1.11}Na_{0.89})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ , синтезированных при давлении 3 ГПа и температуре 1000 °C в системе  $MgSiO_3 + CaMgSi_2O_6 + K_2CO_3 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ . Получены параметры моноклинных ячеек:  $a = 10.0256(5)$  и  $9.9748(11)$ ,  $b = 17.9874(7)$  и  $17.9879(16)$ ,  $c = 5.2687(3)$  и  $5.2746(6)$  Å,  $V_{\text{э.я.}} = 916.17(18)$  и  $918.52(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\beta = 104.520(12)^\circ$  и  $104.821(5)^\circ$ , пр. гр. C2/m (12),  $Z = 2$ . Установлено, что позиции M(1), M(2) и M(3) заселены  $Mg^{2+}$ , позиция M(4) занята одновременно  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ . Катионы  $Na^+$ , не вошедшие в M(4), располагаются в позиции A, которая также вмещает катионы  $K^+$ . КР-спектроскопия показала наличие вакансий в позиции A в обоих образцах. Структура соответствует “идеальной” структуре минералов группы рихтерита. Объёмы элементарных ячеек измеренных кристаллов прямо пропорциональны содержанию K в позиции A. На основе обобщения новых и литературных данных предложено уравнение зависимости  $V_{\text{э.я.}}$  для амфиболов ряда рихтерит  $Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  – K-рихтерит  $K(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  с низким содержанием tremolитовой составляющей от содержания K в позиции A.

**Ключевые слова:** калиевый рихтерит, кристаллическая структура, КР-спектроскопия

**DOI:** 10.31857/S2686739724110124

### ВВЕДЕНИЕ

К-рихтерит  $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  – минерал супергруппы амфиболов с общей формулой  $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$ , где A =  $\square$ , Na, K, Ca, Pb, Li; B = Na, Ca,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Mg, Li; C = Mg,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , Al,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ , Li; T = Si, Al,  $Ti^{4+}$ , Be; W = (OH), F, Cl,  $O^{2-}$ . Согласно решению комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA CNMNC2017–102), название

“К-рихтерит” предложено для амфибола с низким содержанием Al при преобладании K над Na в позиции A [1].

Интерес к калиевому рихтериту во многом определяется тем, что этот минерал является потенциальным концентратором воды и щелочных элементов в верхней мантии Земли на глубинах до 400–450 км (например, [2–5]). Несмотря на широкий PT-диапазон стабильности, для образования К-рихтерита требуются особые соотношения активностей K, Na и  $H_2O$ , а также отношение  $(K + Na) > Al$  в средах минералообразования. Выполнение этих специфических условий обуславливает редкость К-рихтерита в природных ассоциациях, связанных с верхней мантией. Он является типоморфным для некоторых разностей лампроитов и ксенолитов группы MARID. Наряду с такими минералами, как флогопит, калиевые титанаты, калиевые сульфиды, К-рихтерит – это индикаторный минерал калиевого мантийного метасоматоза [6, 7]. Он присутствует в наиболее метасоматизированных

<sup>1</sup>Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской Академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской Академии наук, Черноголовка, Россия

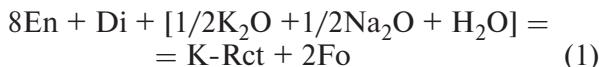
<sup>4</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: spivak@iem.ac.ru

разностях ксенолитов перidotитов, отражающих преобразование гранатовых лерцолитов и гарнбургитов, через флогопит содержащие разности с гранатом или без него, в породы, где гранат на цело замещён флогопитом [4, 5].

Составы природных калиевых рихтеритов обычно близки к  $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  с  $K \sim 1.0$  ф.е. [2, 3]. Отношение  $K/Na$  в рихтерите является функцией давления [8] и отношения  $K/Na$  во флюиде [9]. Молярные значения  $K/(K+Na)$  для К-рихтерита обычно варьируют в диапазоне от 0.5 до 1 [10]. Однако в экспериментах при давлениях более 6–7 ГПа [5] образуется рихтерит с  $K$  до 1.95 ф.е. (так называемые КК-рихтериты), в котором значительное количество  $K$  входит в позицию M4 [11].

В настоящей работе исследованы кристаллические структуры и КР-спектры двух кристаллов К-рихтерита, полученных в экспериментах при  $1000^{\circ}\text{C}$  и 3 ГПа по изучению влияния общей щёлочности и отношения  $K/Na$  в водно-углекислом флюиде на образование и состав амфибала в ассоциации с пироксенами и оливином согласно реакции



в присутствии флюида  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  [10].

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА И АНАЛИЗА

Для синтеза калиевого рихтерита в качестве стартовых веществ использовались гелевые смеси состава энстатита  $MgSiO_3$  и диопсида  $CaMgSi_2O_6$  в мольных пропорциях 8:1 в соответствии с реакцией (1) [7]. Флюид задавался смесями  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$  и шавелевой кислоты  $C_2H_2O_4\text{*H}_2O$ . Эксперименты проводились на аппарате высокого давления “наковальня с лункой” НЛ-40 в ИЭМ РАН. Продолжительность экспериментов составляла 8 часов.

Продукты опытов исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН. Полированные образцы изучались под углеродным напылением толщиной  $\sim 15$  мкм. Растроевые электронные изображения полированных и объёмных образцов получены в отражённых электронах с ускоряющим напряжением 20 кВ. Количественный микроанализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда  $\sim 15$  нА со средней погрешностью  $\pm 0.2$  мас.%. Размер электронного зонда 115–140 нм, при

сканировании до 60 нм, диаметр области возбуждения до 5 мкм.

Спектры КР измерялись в геометрии обратного рассеяния на установке, состоящей из спектрометра Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до  $-70^{\circ}\text{C}$  детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Для возбуждения КР использовался непрерывный твердотельный однодомовый лазер с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром  $\sim 5$  мм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супер-нотч фильтра с оптической плотностью OD=6 и шириной полосы  $\sim 160$  см $^{-1}$ , а интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла  $\sim 20$  мВт. Время накопления спектра составляло 360 сек (120 сек  $\times$  3). КР-спектры обрабатывались с помощью программных комплексов Fityk 1.3.1 и Origin2021.

Уточнение кристаллической структуры синтетического К-рихтерита выполнялось на монокристаллах размером  $\sim 0.1 \times 0.1 \times 0.1$  мм в условиях низкотемпературного рентгенодифракционного эксперимента ( $T = 200$  К), проведённого с использованием лабораторного дифрактометра Xcalibur Gemini R от Oxford Diffraction, оснащённого двухкоординатным CCD-детектором Atlas S2. Массив дифракционных данных был получен методом сканирования области обратного пространства с шагом сканирования в  $1^{\circ}$ . Трёхмерный набор интенсивностей  $F(hkl)$  был проинтегрирован с помощью программного комплекса CrysAlisPro, коррекция поглощения сферы выполнена с помощью программного пакета SCALE3 ABSPACK [12]. Основные характеристики кристаллов, условия эксперимента и параметры уточнения для образцов III-60 и II-40 приведены в таблице 1. Структура решена прямыми методами и уточнена в программном комплексе SHELX [13].

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Наиболее крупные ( $\sim 100$  мкм) кристаллы К-рихтерита (рис. 1) были извлечены из полированных образцов. Состав кристаллов следующий (мас. %):

образец II-40:  $\text{SiO}_2 - 57.86$ ,  $\text{MgO} - 24.08$ ,  $\text{CaO} - 7.91$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 4.24$ ,  $\text{K}_2\text{O} - 2.46$ ;

образец III-60:  $\text{SiO}_2 - 57.49$ ,  $\text{MgO} - 23.53$ ,  $\text{CaO} - 7.44$ ,  $\text{Na}_2\text{O} - 3.57$ ,  $\text{K}_2\text{O} - 4.51$ ,

что соответствует кристаллохимическим формулам  $(K_{0.44}Na_{0.32}\square_{0.24})_{\Sigma=1}(Ca_{1.18}Na_{0.82})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$  и  $(K_{0.83}Na_{0.02}\square_{0.15})_{\Sigma=1}(Ca_{1.11}Na_{0.89})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$ , соответственно (расчёт проводился по катионному методу). Рассчитанные формулы показывают, что в позиции M(4) синтезированных амфиболов содержание Ca > 1 ф.е., а позиция A содержит заметную концентрацию вакансий. Это указывает на примесь (~20 мол.%) тремолитовой составляющей в твёрдом растворе K-Na-рихтерита. Этот факт отражает равновесие амфибала с диопсидом и энстатитом в продуктах экспериментов [7].

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

Полиэдрический каркас структуры синтетических кристаллов К-рихтерита в двух проекциях представлен на рис. 2. Структура соответствует “идеальной” структуре минералов группы риxтерита [2, 3, 14], но отличается от них составом отдельных атомных позиций. Основные характеристики кристаллов и параметры уточнения приведены в таблице 1. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре синтетических К-рихтеритов приведены в таблице 2.

Позиция T в синтетических К-рихтеритах полностью занята  $Si^{4+}$ . Позиции M(1), M(2) и M(3) заселены  $Mg^{2+}$ , содержание которого в экспериментальных образцах II-40 и III-60 составляет 5 ф.е. Позиция M(4) занята одновременно  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ . Катионы  $Na^+$ , не вошедшие в M(4), совместно с  $K^+$  располагаются в позиции A.

Полученные в результате PCA кристаллохимические формулы синтетических К-рихтеритов ( $Z = 2$ ) хорошо согласуются с эмпирическими формулами. Типы атомов и заселённость в позициях M(i) и A были определены с учётом баланса зарядов и стерических факторов: размеров атомов, характерных длин связей металл-кислород (табл. 3) и геометрических параметров соответствующих полиэдров.

### СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ К-РИХТЕРИТОВ

Для пополнения банка данных КР-спектроскопии минералов (библиотека <https://rruff.info>) кристаллы амфибала II-40 и III-60, были исследованы данным методом в диапазоне 100–4000  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3, табл. 4). Детальное описание полос в диапазоне 100–1200  $\text{cm}^{-1}$  дано в работе [7].

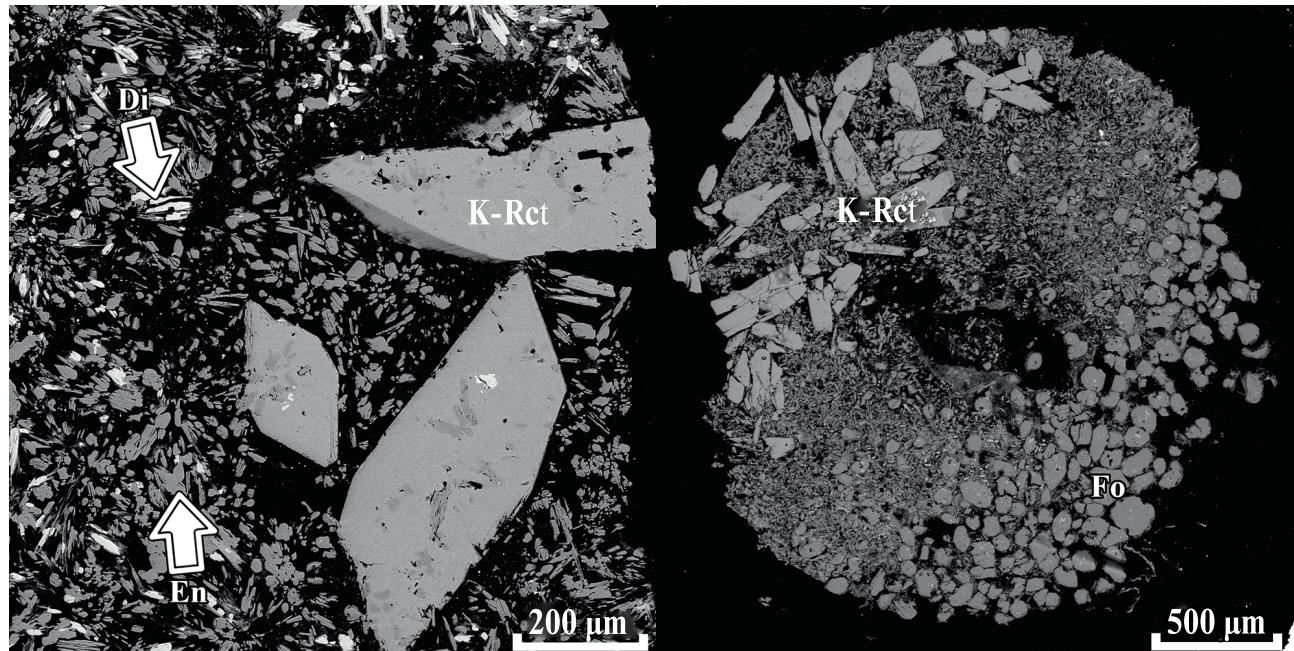


Рис. 1. СЭМ-фотографии кристаллов К-рихтерита из продуктов опытов II-40 и III-60 в системе  $MgSiO_3 + CaMgSi_2O_6 + K_2CO_3 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$  [7].

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, условия съёмки и результаты уточнения структуры синтетического К-рихтерита

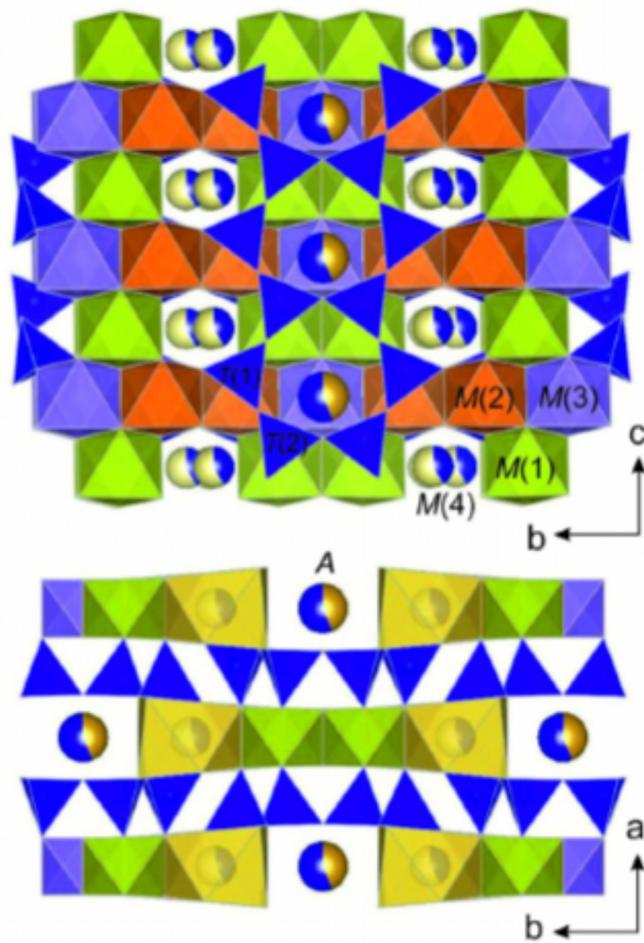
Образец	III-60	II-40
Химическая формула	$(K_{0.83}Na_{0.02}\square_{0.15})_{\Sigma=1}(Ca_{1.11}Na_{0.89})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$	$(K_{0.44}Na_{0.32}\square_{0.24})_{\Sigma=1}(Ca_{1.18}Na_{0.82})_{\Sigma=2}Mg_5Si_8O_{22}OH_2$
<i>M</i>	831.08	826.41
Температура, К	200	200
Сингония, пр. группа, <i>Z</i>	Моноклинная, <i>C2/m</i> (12), 2	
<i>a</i> , Å	10.0256(5)	9.9748(11)
<i>b</i> , Å	17.9874(7)	17.9879(16)
<i>c</i> , Å	5.2687(3)	5.2746(6)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	5.2687(3)	104.520(12)
$\gamma$ [°]	90	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	918.52(8)	916.17(18)
$\rho_{\text{расч.}}$ , г/см <sup>-3</sup>	3.005	2.996
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	1.411	1.359
<i>F</i> (000)	827	822
Излучение	Mo <i>K<sub>α</sub></i> ( $\lambda=0.71073$ Å)	
Детектор	Xcalibur, AtlasS2, Gemini R-CCD	
$\theta_{\text{мин}}/\theta_{\text{макс}}$ , °	4.53 to 48.99 (0.86 Å)	
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-11 \leq h \leq 11$ $-20 \leq k \leq 19$ $-6 \leq l \leq 6$	
Измеренные рефлексы	5071	3348
Независимые рефлексы	$783$ $R_{\text{int}} = 0.0587$ $R_{\sigma} = 0.0425$	$738$ $R_{\text{int}} = 0.1371$ $R_{\sigma} = 0.0973$
Число уточняемых параметров	83	83
<i>S</i>	1.100	1.106
Метод уточнения; весовая схема	МНК по <i>F</i> <sup>2</sup> , где	
<i>R<sub>I</sub></i> ; <i>wR<sub>2</sub></i> [ <i>I</i> ≥ 2σ( <i>I</i> )]	<i>R<sub>I</sub></i> = 0.0585; <i>wR<sub>2</sub></i> = 0.1431	<i>R<sub>I</sub></i> = 0.1149; <i>wR<sub>2</sub></i> = 0.2604
<i>R<sub>I</sub></i> ; <i>wR<sub>2</sub></i>	<i>R<sub>I</sub></i> = 0.0873; <i>wR<sub>2</sub></i> = 0.1604	<i>R<sub>I</sub></i> = 0.1696; <i>wR<sub>2</sub></i> = 0.2935
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\Delta\rho_{\text{мин}}$ , еÅ <sup>-3</sup>	1.50/-1.90	1.36/-1.65

**Таблица 2.** Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре синтетических К-рихтеритов

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U<sub>экв</sub></i>
Обр. II-40				
T1	0.7767(4)	0.58531(19)	0.7969(8)	0.0074(8)
T2	0.7861(4)	0.67186(19)	0.3031(8)	0.0074(8)
M1	½	0.5889(3)	1	0.0059(10)
M2	1	0.8209(3)	½	0.0059(10)
M3	½	½	½	0.0059(10)
M4	1	0.7240(3)	0	0.0157(3)
A	1	½	½	0.0633(3)
O1	0.8632(10)	0.7476(5)	0.293(2)	0.013(2)
O2	0.6190(9)	0.6702(5)	0.2243(19)	0.010(2)
O3	0.8445(9)	0.6314(5)	0.5956(18)	0.012(2)
O5	0.8415(9)	0.6154(5)	1.0937(18)	0.011(2)
O6	0.6120(9)	0.5858(5)	0.7158(18)	0.0083(18)
O7	0.8364(13)	½	0.787(3)	0.010(3)
O8	0.3904(13)	½	0.789(3)	0.0083(18)
Обр. III-60				
Si2	0.77395(18)	0.58534(9)	0.7993(3)	0.0015(4)
T1	0.78437(18)	0.67203(9)	0.3048(3)	0.0015(4)
T2	½	0.58916(15)	1	0.0018(5)
M1	1	0.82075(15)	½	0.0018(5)
M2	½	½	½	0.0018(5)
M3	1	0.72246(13)	0	0.0066(3)
M4	1	½	½	0.0261(3)
A	0.8630(5)	0.7476(2)	0.2965(9)	0.0059(10)
O2	0.6188(5)	0.6707(2)	0.2261(8)	0.0036(10)
O3	0.8435(4)	0.6311(2)	0.5969(8)	0.0030(10)
O5	0.8395(4)	0.6162(2)	1.0962(8)	0.0034(10)
O6	0.6096(4)	0.5869(2)	0.7183(8)	0.0021(8)
O7	0.8313(6)	½	0.7975(12)	0.0044(14)
O8	0.3932(6)	½	0.7837(12)	0.0021(8)

Основной пик 3734 см<sup>-1</sup> (рис. 3, табл. 4) объясняется конфигурацией MgMgMg(OH)(Na, K)<sup>A</sup>, которое Дж. Делла Вентура и др. [14] обозначили

как “рихтеритовая” или “К-рихтеритовая” [15]. В зависимости от преобладания Na или K данный пик может менять свое расположение от



**Рис. 2.** Кристаллическая структура синтетического калиевого риихтерита (данная работа).

**Таблица 3.** Длины связей в структуре К-риихтеритов III-60 и II-40 ( $\text{\AA}$ )

Атом-Атом	Межатомное расстояние ( $\text{\AA}$ )		Атом-Атом	Межатомное расстояние ( $\text{\AA}$ )	
	III-60	II-40		III-60	II-40
Si1—O1	1.578(5)	1.572(11)	Mg3—O6	2.081(4)	2.070(9)
Si1—O2	1.605(5)	1.614(11)	Mg3—O6 <sup>#9</sup>	2.081(4)	2.070(9)
Si1—O3	1.672(4)	1.673(11)	Mg3—O6 <sup>#12</sup>	2.081(4)	2.070(9)
Si1—O5 <sup>#1</sup>	1.683(5)	1.692(11)	Mg3—O6 <sup>#13</sup>	2.081(4)	2.070(9)
$\langle \text{T}(2)-\text{O} \rangle$	1.635(5)	1.638(11)	Mg3—O8 <sup>#13</sup>	2.050(6)	2.088(13)
Si2—O3	1.637(5)	1.622(11)	Mg3—O8	2.050(6)	2.088(13)
Si2—O5	1.631(4)	1.629(11)	$\langle \text{M}(3)-\text{O} \rangle$	2.071(5)	2.076(10)
Si2—O6	1.593(5)	1.591(11)	O1—Na2	2.372(5)	2.344(10)
Si2—O7	1.640(3)	1.652(6)	O2—Na2 <sup>#2</sup>	2.410(5)	2.392(10)
$\langle \text{T}(1)-\text{O} \rangle$	1.626(4)	1.624(10)	O3—Na2 <sup>#4</sup>	2.823(4)	2.841(10)
Mg1—O1	2.003(5)	2.010(10)	O5—Na2 <sup>#4</sup>	2.631(5)	2.637(10)
Mg1—O1 <sup>#7</sup>	2.003(5)	2.010(10)	O1—Ca2	2.372(5)	2.344(10)

Таблица 3. Окончание

Атом-Атом	Межатомное расстояние ( $\text{\AA}$ )		Атом-Атом	Межатомное расстояние ( $\text{\AA}$ )	
	III-60	II-40		III-60	II-40
Mg1–O2 <sup>#8</sup>	2.098(4)	2.101(10)	<M(4)-O>	2.522(5)	2.512(10)
Mg1–O2 <sup>#3</sup>	2.098(4)	2.101(10)	O3–K1	2.948(4)	2.939(9)
Mg1–O6 <sup>#8</sup>	2.154(4)	2.174(10)	O5–K1 <sup>#4</sup>	3.119(4)	3.115(9)
Mg1–O6 <sup>#3</sup>	2.154(4)	2.174(10)	O7–K1	2.583(6)	2.488(13)
<M(2)-O>	2.085(4)	2.095(10)	O3–Na1	2.948(4)	2.939(9)
Mg2–O2 <sup>#4</sup>	2.064(5)	2.060(10)	O7–Na1	2.583(6)	2.488(13)
Mg2–O2 <sup>#9</sup>	2.064(5)	2.060(10)	<A-O>	2.836(5)	2.794(11)
Mg2–O6	2.060(4)	2.083(9)			
Mg2–O6 <sup>#10</sup>	2.060(4)	2.083(9)			
Mg2–O8	2.096(4)	2.093(9)			
Mg2–O8 <sup>#11</sup>	2.096(4)	2.093(9)			
<M(1)-O>	2.074(4)	2.079(9)			

3730  $\text{cm}^{-1}$  до 3735–3736  $\text{cm}^{-1}$  соответственно ([14] и ссылки в ней). Пик при 3673–3774  $\text{cm}^{-1}$  связан с конфигурацией MgMgMg(OH) $\square^{\text{A}}$ . Её присутствие указывает на отклонение состава синтезированного рихтерита от идеального и присутствие вакансий в позиции A (например, [16]), что отражает наличие tremolитового компонента в твёрдом растворе [14].

КР-спектры синтезированных в данной работе амфиболов хорошо соотносятся с КР-спектрами природного рихтерита [7], К-рихтерита из щелочного дианита [17], и синтетического К-рихтерита [14]. Полученные амфиболы демонстрируют незначительные отличия в расположении большинства полос и их относительной интенсивности. Чуть более яркая полоса 3774  $\text{cm}^{-1}$  у II-40 связана с большим количеством tremolитовой составляющей в амфиболе. Небольшая

полоса 3636  $\text{cm}^{-1}$  может являться небольшим плечом tremolитового пика.

## ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

На сегодняшний день существуют две работы, в которых исследованы зависимости объема элементарной ячейки ( $V_{\text{э.я}}$ ) амфиболов ряда рихтерит  $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  – К-рихтерит  $\text{K}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . Дж. С. Хюбнер и Дж. Дж. Папайк [3] представили такие зависимости для амфиболов, синтезированных при 850°C и 0.1 ГПа из смесей карбонатов и оксидов, в виде уравнения (рис. 4, зелёные точки):

$$V(\text{\AA}^3) = 909.57 + 6.85[\text{K}]^3 - 9.80[\text{K}]^2 + 14.73[\text{K}] \quad (r^2 = 0.995). \quad (2)$$

Таблица 4. Параметры КР-спектров

	Полоса MgMgMg–OH–A		Полоса MgMgMg–OH–□				$I_{\text{HW}}/I_{(\text{HW} + \text{LW})\text{KP}}$
	Положение, $\text{cm}^{-1}$	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	Положение, $\text{cm}^{-1}$	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	Положение, $\text{cm}^{-1}$	FWHM, $\text{cm}^{-1}$	
II-40	3734	10	3674	6	3636	6	0.81
III-60	3734	8	3673	6	3636	4	0.84

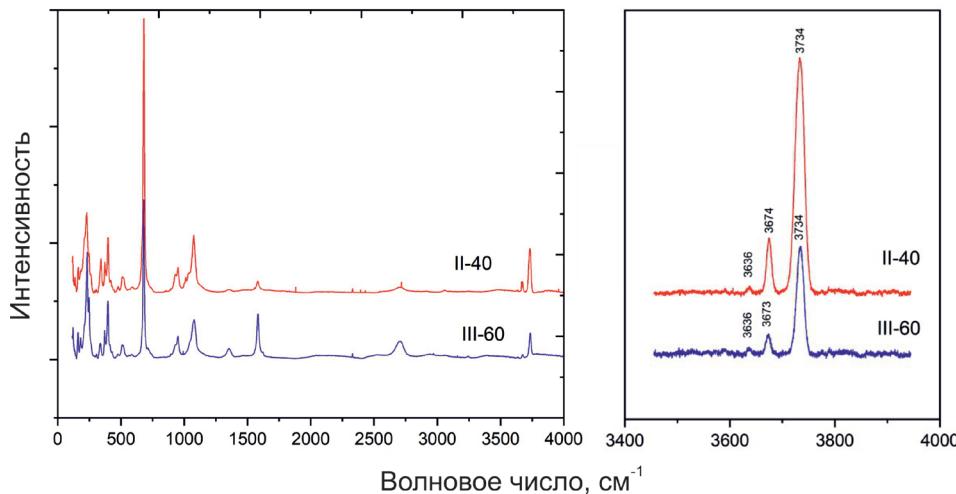


Рис. 3. КР-спектры в диапазоне 100–4000 см<sup>-1</sup> синтетических К-рихтеритов, обработанные с помощью программных комплексов Fityk 1.3.1 и Origin2021.

Оно указывает на небольшое отрицательное отклонение объёма смешения твёрдого раствора от идеального. Зависимость  $V_{\text{э.я.}}$  кристаллов амфиболов, синтезированных Р. Циммерманом и др. [9] из гидроксидов и оксидов в равновесии с растворами KCl-NaCl при 700 и 800°C и 0.2 ГПа, заметно отклоняется [2] от зависимости (2). С учётом разброса значений, зависимость  $V_{\text{э.я.}}$  амфиболов, измеренных М. Готтшальком и М. Андрутом [2] может быть представлена как линейная (рис. 4, оранжевые точки):

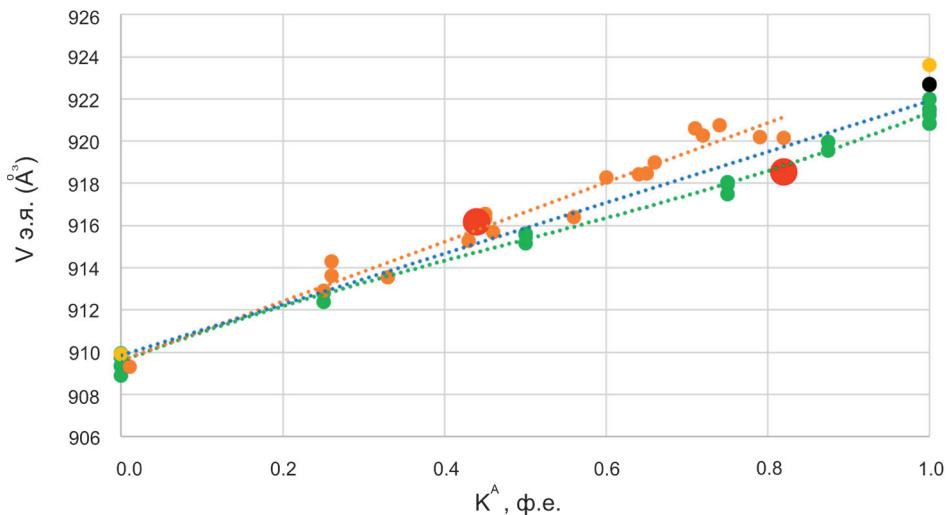
$$V(\text{\AA}^3) = 909.61 + 14.05[K] \quad (3)$$

Обе зависимости предсказывают близкие объёмы э.я. Na-рихтерита, 909.9 и 909.6 Å<sup>3</sup>, соответственно. Оцененные объёмы э.я. K-рихтерита заметно отличаются: 923.61 Å<sup>3</sup> [2] и 921.37 Å<sup>3</sup> [3]. М. Готтшальк и М. Андрут [2] предположили, что меньшие объёмы калиевых амфиболов из работы Дж. С. Хюбнера и Дж. Дж. Папайка [3] могут быть связаны с отклонением состава амфиболов от ряда (K, Na)NaCaMg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> из-за присутствия tremolитовой составляющей, концентрация которой незначительна в амфибалах, изученных М. Готтшальком и М. Андрутом [2]. Отметим также различия результатов отдельных измерений  $V_{\text{э.я.}}$  амфиболов состава KNaCaMg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, синтезированных из стехиометрических гелей. Значение объёмов 922.66 Å<sup>3</sup> [18] и 922.7 Å<sup>3</sup> [19] находятся между значениями, оцененными для калиевого амфибала из зависимостей (2) и (3), а значение 921.0 Å<sup>3</sup> [19] чуть ниже значения, рассчитанного М. Готтшальком и М. Андрутом [2].

Объём элементарной ячейки амфибала III-60 с 0.83 ф.е. К хорошо соответствует зависимости (2), выведенной Дж. С. Хюбнером и Дж. Дж. Папайком [3] (рис. 4), а объём элементарной ячейки амфибала II-40, содержащего 0.44 ф.е. К, лежит вблизи зависимости (3), построенной по данным М. Готтшалька и М. Андрута [2].

Оба амфибала содержат примесь tremolитовой составляющей, причем её содержание в амфиболе II-40 выше, чем в амфиболе III-60. Присутствие tremolитового компонента снижает объём э.я. риХтерита и K-риХтерита [19, 20]. Это может быть причиной более низкого значения  $V_{\text{э.я.}}$  (918.53 Å<sup>3</sup>) для амфибала III-60 по отношению к зависимости (3). Отметим, что оно довольно близко к  $V_{\text{э.я.}}$  (919.7 Å<sup>3</sup>) K-риХтерита, содержащего ~20 мол.% tremolитового компонента, из работы Ф. Хауторна и др. [19]. Однако значение  $V_{\text{э.я.}}$  (916.17 Å<sup>3</sup>) для амфибала III-60, в котором содержание tremolитовой составляющей даже выше, чем в III-60, не подтверждает предположение о влиянии tremolитовой составляющей. Таким образом, присутствие небольшого содержания tremolитовой составляющей вряд ли является причиной различий в положении  $V_{\text{э.я.}}$  синтезированных амфиболов относительно зависимостей (2) или (3).

С учётом указанных выше данных [2, 3, 9, 18–20] и данных для кристаллов II-40 и III-60, общая зависимость  $V_{\text{э.я.}}$  амфиболов ряда риХтерит Na(NaCa)Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> – K-риХтерит K(NaCa)Mg<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub> с низким содержанием tremolитовой составляющей лучше всего



**Рис. 4.** Зависимости  $V$  э.я. амфиболов ряда рихтерит–К-рихтерит от содержания К в позиции А. Точки по данным: оранжевые [2, 9], зелёные [3], чёрные [18, 19], большие красные – данная работа. Пунктирные линии – аппроксимации, представленные уравнениями (2–4), см. в тексте.

представляется уравнением (рис. 4, синяя пунктирная линия):

$$V(\text{Å}^3) = 909.31 + 15.99[\text{K}] - 3.95[\text{K}]^2 \quad (r^2 = 0.968). \quad (4)$$

Слабое положительное отклонение зависимости объёма от состава твёрдого раствора рихтерит–К-рихтерит от линейной, отражённое в уравнении (4), в целом согласуется с положительным отклонением от идеальности объёмов смешения различных К–Na-минеральных твёрдых растворов, например, полевых шпатов и белых слюд.

Таким образом, синтетические твёрдые растворы (К, Na)-рихтеритов были исследованы методами рентгеновской и КР-спектроскопии. С помощью КР-спектроскопии было показано наличие вакансий в позиции А в обоих образцах, но структура соответствует “идеальной” структуре минералов группы рихтерита. Точки составов синтетических К-рихтеритов лежат на тренде, описывающем прямо пропорциональную зависимость  $K^A$  от параметров и объёма ячейки. На основе полученных данных выведено уравнение зависимости  $V$  э.я. амфиболов ряда рихтерит  $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  – К-рихтерит  $\text{K}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  с низким содержанием tremolitовой составляющей.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы FMUF-2022-0001 государственного задания ИЭМ РАН на 2022–2026 гг.

(аналитические исследования) и гранта Российского научного фонда № 23-27-00065, <https://rsrf.ru/project/23-27-00065/> (экспериментальные исследования).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hawthorne F.C., Oberti R., Harlow G.E., Maresch W.V., Martin R.F., Schumacher J.C., Welch M.D. Nomenclature of the amphibole supergroup // Am. Mineral. 2012. V. 97. P. 2031–2048.
2. Gottschalk M., Andrut M. Structural and chemical characterization of synthetic (Na,K)-richterite solid solutions by EMP, HRTEM, XRD and OH-valence vibrational spectroscopy // Phys Chem Minerals. 1998. V. 25. P. 101–111.
3. Huebner J.H., Papike J.J. Synthesis and crystal chemistry of sodium-potassium richterite,  $(\text{Na},\text{K})\text{NaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH},\text{F})_2$ : a model for amphiboles // Am. Mineral. 1970. V. 55. P. 1973–1992.
4. Dawson J.B., Smith J.V. The MARID (mica-amphibole-rutile-ilmenite-diopside) suite of xenoliths in kimberlite // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1977. V. 41. P. 309–323.
5. Foley S. High-pressure stability of the fluor- and hydroxyendmembers of pargasite and K-richterite // Geochim Cosmochim Acta. 1991. V. 55. P. 2689–2694.
6. Сафонов О.Г., Бутвина В.Г. Реакции – индикаторы активности К и Na в верхней мантии: природные и экспериментальные данные, термодинамическое моделирование // Геохимия. 2016. № 3. С. 893–908.

7. Limanov E.V., Butvina V.G., Safonov O. G., Spivak A. V., Van K. V., Vorobey S. S. Formation of Richterite in the Enstatite-Diopside System in the Presence of  $K_2CO_3-Na_2CO_3-CO_2-H_2O$  Fluid: Implications for the Processes of Mantle Metasomatism // *Geochem. Int.* 2024. V. 62. № 4. P. 356–365.
8. Konzett J., Ulmer P. The stability of hydrous potassic phases in Iherzolitic mantle – an experimental study to 9.5 GPa in simplified and natural bulk compositions // *J. Petrol.* 1999. V. 40. № 4. P. 629–652.
9. Zimmermann R., Gottschalk M., Heinrich W., Franz G. Experimental Na-K distribution between amphiboles and aqueous chloride solutions, and a mixing model along the richterite-K-richterite join // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1997. V. 126. № 3. P. 252–264.
10. Aoki K. Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa // *Contrib. to Mineral. Petrol.* 1975. V. 53 № 3. P. 145–156.
11. Yang H., Konzett J., Prewitt C.T., Fei Y. Single-crystal structure refinement of synthetic M4K-substituted potassic-richterite,  $K(KCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  // *Am. Mineral.* 1999. 84:681–684
12. CrysAlisPro: 1.171.41.118a. (Rigaku Oxford Diffraction, 2019). CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27.03.2014 CrysAlis171.NET).
13. Sheldrick G.M. SHELX97: Program for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
14. Della Ventura G., Hawthorne F.C., Mihailova B., Sodo A. Raman and FTIR Spectroscopy of Synthetic Amphiboles: I. The OH Vibrational Bands and the Determination of the OH-F Content of Richterites via Raman Spectroscopy // *Can. Mineral.* 2021. V. 59. № 1. P. 31–41.
15. Hawthorne F.C., Della Ventura G. Short-range order in amphiboles / In: Hawthorne FC, Oberti R, Della Ventura G, Mottana A (eds) *Amphiboles: crystal chemistry, occurrence and health issues* // *Reviews in Mineralogy*. 2007. V. 67. P. 173–222.
16. Robert J.L., Della Ventura G., Thauvin J.L. The infrared OH-streching region of synthetic richterites in the system  $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-SiO_2-H_2O-HF$  // *Eur. J. Mineral.* 1989. V. 1. P. 203–211.
17. Dumanska-Słowiak M., Powolny T., Natkaniec-Nowak L., Stankiewicz K. Mineralogical and geochemical implications on the origin of dianite from the alkaline Murun Complex (Eastern Siberia, Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2022. V. 141. P. 1–13.
18. Raudsepp M., Della Ventura G., Hawthorne F.C. Data for Synthetic Potassium-Richterite, Nickel-Potassium, Richterite and Cobalt-Potassium-Richterite // *Powder Diffraction*. 1992. V.7. № 1. P. 52–55.
19. Hawthorne F.C., Ventura G.D., Robert J.L., Welch M.D., Raudsepp M., Jenkins D.M. A Rietveld and infrared study of synthetic amphiboles along the potassium-richterite–tremolite join // *Am. Mineral.* 1997. V. 82. № 7–8. P. 708–716.
20. Pawley A.R., Graham C.M., Navrotsky A. Tremolite-richterite amphiboles: synthesis, compositional and structural characterization, and thermochemistry // *Am. Mineral.* 1993. V. 78. P. 20–26.

# CRYSTAL STRUCTURE AND RAMAN SPECTROSCOPY OF SYNTHETIC POTASSIUM RICHTERITE

E. V. Limanov<sup>a</sup>, V. G. Butvina<sup>a</sup>, O.G. Safonov<sup>a,b</sup>, A.V. Spivak<sup>a,#</sup>,  
A. V. Kuzmin<sup>a,c</sup>, academician of the RAS L. Ya. Aranovich<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>*D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian  
Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

<sup>b</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup>*Yu.A. Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian  
Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*

<sup>d</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy  
and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: spivak@iem.ac.ru*

The structures of two potassium richterite crystals with crystal chemical formulas ( $K_{0.44}Na_{0.32}\square_{0.24}\Sigma_1(Ca_{1.18}Na_{0.82})$ ) were studied by single-crystal X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy (RAMAN)  $\Sigma_2=Mg_5Si_8O_{22}OH_2$  and  $(K_{0.83}Na_{0.02}\square_{0.15})\Sigma_1(Ca_{1.18}Na_{0.89})\Sigma_2=Mg_5Si_8O_{22}OH_2$  synthesized at a pressure of 3 GPa and a temperature of 1000°C in the  $MgSiO_3+CaMgSi_2O_6+K_2CO_3+Na_2CO_3+CO_2+H_2O$  system. The parameters of monoclinic cells are obtained:  $a=10.0256(5)$  &  $9.9748(11)$ ,  $b=17.9874(7)$  &  $17.9879(16)$ ,  $c=5.2687(3)$  &  $5.2746(6)$  Å,  $V_{u.c.}=916.17(18)$  &  $918.52(8)$  Å<sup>3</sup>,  $\beta=104.520(12)^\circ$  &  $104.821(5)^\circ$ , sp. gr. C2/m (12),  $Z=2$ . It was found that positions M(1), M(2) and M(3) are inhabited by  $Mg^{2+}$ , position M(4) is occupied simultaneously by  $Ca^{2+}$  and  $Na^+$ . The  $Na^+$  cations that are not included in M(4) are located in position A, which also accommodates  $K^+$  cations. Raman spectroscopy showed the presence of vacancies in position A in both samples. The structure corresponds to the “ideal” structure of richterite group minerals. The unit cell volumes of the measured crystals are directly proportional to the content of K in position A. Based on the generalization of new and published data, an equation of dependence of  $V_{u.c.}$  for amphiboles of the richterite  $Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ –K-richterite  $K(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$  series with a low tremolite component on the K content in position A is proposed.

**Keywords:** potassium richterite, crystal structure, Raman spectroscopy