

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ
СИНТЕТИЧЕСКОГО КАЛИЕВОГО РИХТЕРИТА© 2024 г. Е. В. Лиманов¹, В. Г. Бутвина¹, О. Г. Сафонов^{1,2}, А. В. Спивак^{1,*},
А. В. Кузьмин^{1,3}, академик РАН Л. Я. Аранович^{1,4}

Поступило 01.06.2024 г.

После доработки 15.07.2024 г.

Принято к публикации 16.07.2024 г.

Методом монокристалльного 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 °С 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, $V_{э.я.}=916.17(18)$ и $918.52(8)$ Å³, $\beta=104.520(12)^\circ$ 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 А, которая также вмещает катионы K^+ . КР-спектроскопия показала наличие вакансий в позиции А в обоих образцах. Структура соответствует “идеальной” структуре минералов группы рихтерита. Объёмы элементарных ячеек измеренных кристаллов прямо пропорциональны содержанию К в позиции А. На основе обобщения новых и литературных данных предложено уравнение зависимости $V_{э.я.}$ для амфиболов ряда рихтерит $Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ – К-рихтерит $K(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ с низким содержанием тремолитовой составляющей от содержания К в позиции А.

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 К над Na в позиции А [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 К, 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

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

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна Российской Академии наук, Черноголовка, Россия

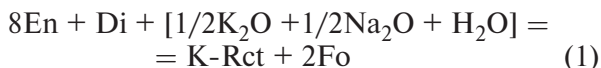
⁴Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва, Россия

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

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

Составы природных калиевых рихтеритов обычно близки к $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ с $\text{K} \sim 1.0$ ф.е. [2, 3]. Отношение K/Na в рихтерите является функцией давления [8] и отношения K/Na во флюиде [9]. Молярные значения $\text{K}/(\text{K}+\text{Na})$ 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 М4 [11].

В настоящей работе исследованы кристаллические структуры и КР-спектры двух кристаллов К-рихтерита, полученных в экспериментах при 1000 °С и 3 ГПа по изучению влияния общей щёлочности и отношения K/Na в водно-углекислом флюиде на образование и состав амфибола 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 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ в мольных пропорциях 8:1 в соответствии с реакцией (1) [7]. Флюид задавался смесями Na_2CO_3 , K_2CO_3 и щавелевой кислоты $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 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 ~ 15 мкм. Растровые 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 ~ 15 нА со средней погрешностью ± 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 спектрографа Acton SpectraPro-2500i с охлаждаемым до -70°C детектором CCD Pixis2K и микроскопом Olympus. Для возбуждения КР использовался непрерывный твердотельный одномодовый лазер с длиной волны излучения 532 нм и диодной накачкой. Лазерный пучок фокусировался на образец при помощи объектива Olympus 50' в пятно диаметром ~ 5 мм. Линия излучения лазера в рассеянном пучке подавлялась с помощью оптического супер-нотч-фильтра с оптической плотностью $\text{OD}=6$ и шириной полосы $\sim 160 \text{ см}^{-1}$, а интенсивность возбуждения непосредственно перед образцом составляла ~ 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 рентгендифракционного эксперимента ($T = 200 \text{ K}$), 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° . 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 (~ 100 мкм) кристаллы К-рихтерита (рис. 1) были извлечены из полированных образцов. Состав кристаллов следующий (мас.%):

образец II-40: SiO_2 —57.86, MgO —24.08, CaO —7.91, Na_2O —4.24, K_2O —2.46;

образец III-60: SiO_2 —57.49, MgO —23.53, CaO —7.44, Na_2O —3.57, K_2O —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 М(4) синтезированных амфиболов содержание $Ca > 1$ ф.е., а позиция А содержит заметную концентрацию вакансий. Это указывает на примесь (~20 мол.%) тремолитовой составляющей в твёрдом растворе К-На-рихтерита. Этот факт отражает равновесие амфибола 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 рихтерита [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 Т в синтетических К-рихтеритах полностью занята Si^{4+} . Позиции М(1), М(2) и М(3) заселены Mg^{2+} , содержание которого в экспериментальных образцах II-40 и III-60 составляет 5 ф.е. Позиция М(4) занята одновременно Ca^{2+} и Na^+ . Катионы Na^+ , не вошедшие в М(4), совместно с K^+ располагаются в позиции А.

Полученные в результате РСА кристаллохимические формулы синтетических К-рихтеритов ($Z = 2$) хорошо согласуются с эмпирическими формулами. Типы атомов и заселённость в позициях М(і) и А 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 амфибола II-40 и III-60, были исследованы данным методом в диапазоне $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (рис. 3, табл. 4). Детальное описание полос в диапазоне $100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ дано в работе [7].

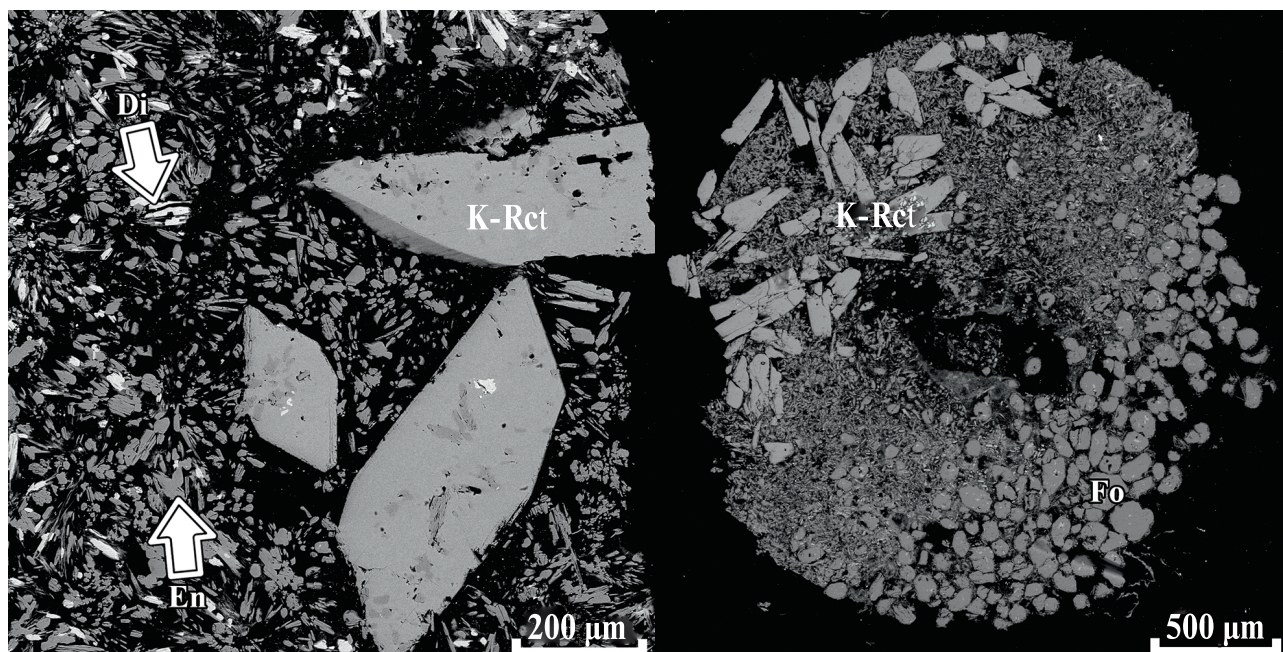


Рис. 1. СЭМ-фотографии кристаллов К-рихтерита из продуктов опытов II-40 и III-60 в системе $MgSiO_3 + CaMgSi_2O_6 + K_2CO_3 + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ [7].

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)
α [°]	90	90
β [°]	5.2687(3)	104.520(12)
γ [°]	90	90
<i>V</i> , Å ³	918.52(8)	916.17(18)
$\rho_{расч.}$, г/см ^{−3}	3.005	2.996
μ , мм ^{−1}	1.411	1.359
<i>F</i> (000)	827	822
Излучение	Mo <i>K</i> _α (λ=0.71073 Å)	
Детектор	Xcalibur, AtlasS2, Gemini R-CCD	
θ _{мин} /θ _{макс} , °	4.53 to 48.99 (0.86 Å)	
Пределы <i>h, k, l</i>	−11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 −20 ≤ <i>k</i> ≤ 19 −6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	
Измеренные рефлексы	5071	3348
Независимые рефлексы	783 <i>R</i> _{int} = 0.0587 <i>R</i> _σ = 0.0425	738 <i>R</i> _{int} = 0.1371 <i>R</i> _σ = 0.0973
Число уточняемых параметров	83	83
<i>S</i>	1.100	1.106
Метод уточнения; весовая схема	МНК по <i>F</i> ² , где	МНК по <i>F</i> ² , где
<i>R</i> _{<i>I</i>} ; <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> ≥ 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0585; <i>wR</i> ₂ = 0.1431	<i>R</i> ₁ = 0.1149; <i>wR</i> ₂ = 0.2604
<i>R</i> _{<i>J</i>} ; <i>wR</i> ₂	<i>R</i> ₁ = 0.0873; <i>wR</i> ₂ = 0.1604	<i>R</i> ₁ = 0.1696; <i>wR</i> ₂ = 0.2935
Δρ _{макс} / Δρ _{мин} , еÅ ^{−3}	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_{экв}</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^{-1} (рис. 3, табл. 4) объясняется конфигурацией $\text{MgMgMg}(\text{OH})(\text{Na}, \text{K})^{\text{A}}$, 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

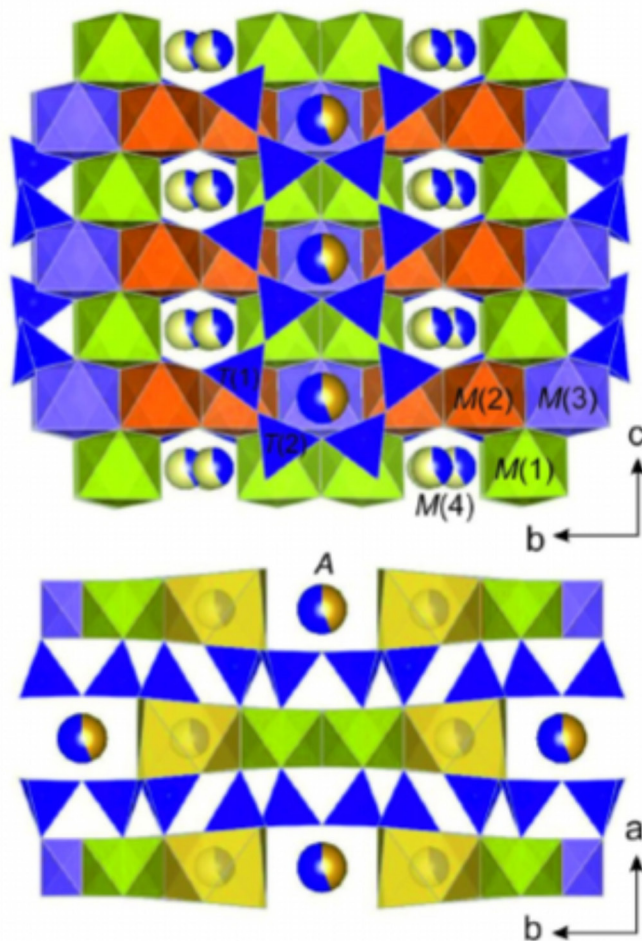


Рис. 2. Кристаллическая структура синтетического калиевого рихтерита (данная работа).

Таблица 3. Длины связей в структуре К-рихтеритов III-60 и II-40 (Å)

Атом-Атом	Межатомное расстояние (Å)		Атом-Атом	Межатомное расстояние (Å)	
	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 ^{#9}	2.081(4)	2.070(9)
Si1–O3	1.672(4)	1.673(11)	Mg3–O6 ^{#12}	2.081(4)	2.070(9)
Si1–O5 ^{#1}	1.683(5)	1.692(11)	Mg3–O6 ^{#13}	2.081(4)	2.070(9)
<T(2)-O>	1.635(5)	1.638(11)	Mg3–O8 ^{#13}	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)	<M(3)-O>	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 ^{#2}	2.410(5)	2.392(10)
<T(1)-O>	1.626(4)	1.624(10)	O3–Na2 ^{#4}	2.823(4)	2.841(10)
Mg1–O1	2.003(5)	2.010(10)	O5–Na2 ^{#4}	2.631(5)	2.637(10)
Mg1–O1 ^{#7}	2.003(5)	2.010(10)	O1–Ca2	2.372(5)	2.344(10)

Таблица 3. Окончание

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

3730 см⁻¹ до 3735–3736 см⁻¹ соответственно ([14] и ссылки в ней). Пик при 3673–3774 см⁻¹ связан с конфигурацией MgMgMg(OH)□^A. Её присутствие указывает на отклонение состава синтезированного рихтерита от идеального и присутствие вакансий в позиции А (например, [16]), что отражает наличие тремолитового 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 см⁻¹ у II-40 связана с большим количеством тремолитовой составляющей в амфиболе. Небольшая

полоса 3636 см⁻¹ может являться небольшим плечом тремолитового пика.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

На сегодняшний день существуют две работы, в которых исследованы зависимости объёма элементарной ячейки ($V_{э.я.}$) амфиболов ряда рихтерит $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – К-рихтерит $\text{K}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. 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):

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

Таблица 4. Параметры КР-спектров

	Полоса MgMgMg–OH–A		Полоса MgMgMg–OH–□				I _{HW} /I(HW+LW)КР
	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	Положение, см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	
II-40	3734	10	3674	6	3636	6	0.81
III-60	3734	8	3673	6	3636	4	0.84

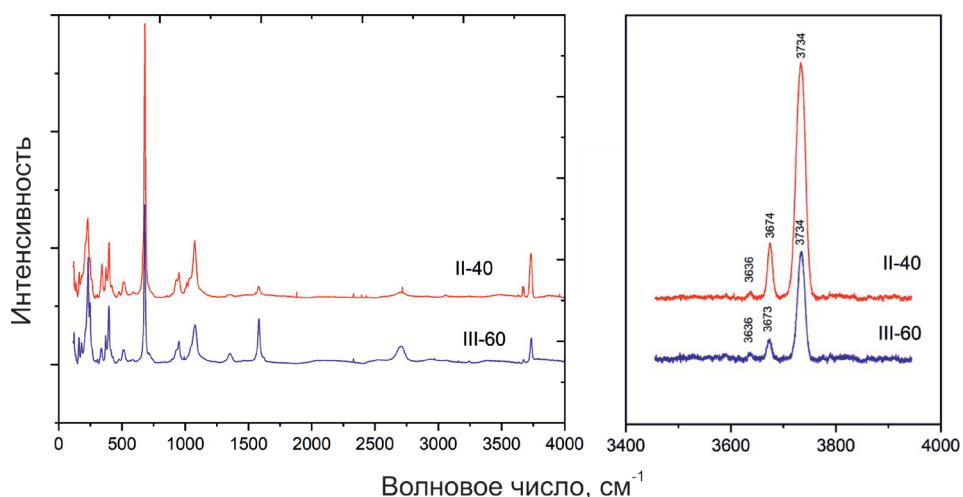


Рис. 3. КР-спектры в диапазоне $100\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ синтетических К-рихтеритов, обработанные с помощью программных комплексов Fityk 1.3.1 и Origin2021.

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 °С 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):

$$V(\text{\AA}^3) = 909.61 + 14.05[\text{K}] \quad (r^2 = 0.959) \quad (3)$$

Обе зависимости предсказывают близкие объёмы э.я. Na-рихтерита, 909.9 и 909.6 \AA^3 , соответственно. Оцененные объёмы э.я. К-рихтерита заметно отличаются: 923.61 \AA^3 [2] и 921.37 \AA^3 [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 $(\text{K}, \text{Na})\text{NaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ из-за присутствия тремолитовой составляющей, концентрация которой незначительна в амфиболах, изученных М. Готтшальком и М. Андрутом [2]. Отметим также различия результатов отдельных измерений $V_{\text{э.я.}}$ амфиболов состава $\text{KNaCaMg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, синтезированных из стехиометрических гелей. Значение объёмов 922.66 \AA^3 [18] и 922.7 \AA^3 [19] находятся между значениями, оцененными для калиевого амфибола из зависимостей (2) и (3), а значение 921.0 \AA^3 [19] чуть ниже значения, рассчитанного М. Готтшальком и М. Андрутом [2].

Объём элементарной ячейки амфибола 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 амфибола II-40, содержащего 0.44 ф.е. К, лежит вблизи зависимости (3), построенной по данным М. Готтшалька и М. Андрута [2].

Оба амфибола содержат примесь тремолитовой составляющей, причем её содержание в амфиболе II-40 выше, чем в амфиболе III-60. Присутствие тремолитового компонента снижает объём э.я. рихтерита и К-рихтерита [19, 20] Это может быть причиной более низкого значения $V_{\text{э.я.}}$ (918.53 \AA^3) для амфибола III-60 по отношению к зависимости (3). Отметим, что оно довольно близко к $V_{\text{э.я.}}$ (919.7 \AA^3) К-рихтерита, содержащего ~20 мол.% тремолитового компонента, из работы Ф. Хауторна и др. [19]. Однако значение $V_{\text{э.я.}}$ (916.17 \AA^3) для амфибола III-60, в котором содержание тремолитовой составляющей даже выше, чем в III-60, не подтверждает предположение о влиянии тремолитовой составляющей. Таким образом, присутствие небольшого содержания тремолитовой 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 $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – К-рихтерит $\text{K}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ с низким содержанием тремолитовой составляющей лучше всего

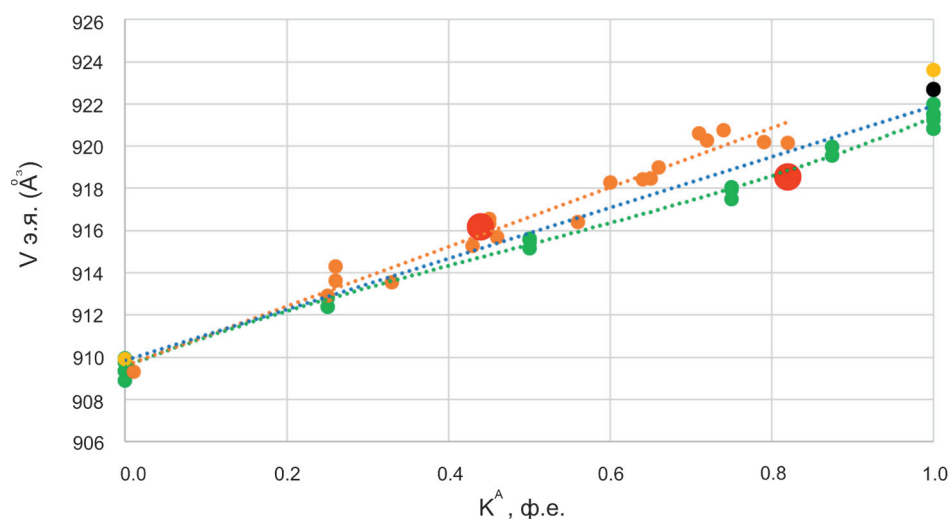


Рис. 4. Зависимости V э.я. амфиболов ряда рихтерит–К-рихтерит от содержания К в позиции А. Точки по данным: оранжевые [2, 9], зелёные [3], чёрные [18, 19], большие красные – данная работа. Пунктирные линии – аппроксимации, представленные уравнениями (2–4), см. в тексте.

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

$$V(\text{\AA}^3) = 909.31 + 15.99[K] - 3.95[K]^2$$

$$(r^2 = 0.968). \quad (4)$$

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 $V_{\text{э.я.}}$ амфиболов ряда рихтерит $\text{Na}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ – К-рихтерит $\text{K}(\text{NaCa})\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ с низким содержанием тремолитовой 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://rscf.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, (Na,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 lherzolitic 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 crista 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 Librational 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-stretching 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-Słowik 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 RICHTERITEE. V. Limanov^a, V. G. Butvina^a, O.G. Safonov^{a,b}, A.V. Spivak^{a,#},
A. V. Kuzmin^{a,c}, academician of the RAS L. Ya. Aranovich^{a,d}^a*D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, Russian
Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*^b*M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*^c*Yu.A. Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian
Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation*^d*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy
and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*[#]*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, $V_{u.c.} = 916.17(18)$ & $918.52(8)$ Å³, $\beta = 104.520(12)^\circ$ & $104.821(5)^\circ$, 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