

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Романенко Александр Владимирович

Поведение структур К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) при  
высоком давлении

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
геолого-минералогических наук

1.6.4 – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков  
полезных ископаемых»

Научный руководитель  
к.г.-м.н. Ращенко Сергей Владимирович

Новосибирск, 2025

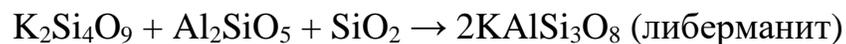
Оглавление	
ВВЕДЕНИЕ.....	3
Актуальность темы исследования.....	3
Степень разработанности темы исследования.....	12
Научная новизна .....	26
Цели и задачи .....	28
Теоретическая и практическая значимость работы .....	29
Положения, выносимые на защиту .....	41
Степень достоверности и апробация результатов.....	42
ГЛАВА 1. Кристаллические структуры К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).....	45
ГЛАВА 2. Кристаллическая структура кокчетавита при высоком давлении .....	54
ГЛАВА 3. Кристаллическая структура К-кимрита при высоком давлении .....	62
ГЛАВА 4. КР-спектроскопия К-кимрита .....	68
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	78
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	82

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность темы исследования*

Субдукция коровых пород способна влиять на геохимические характеристики мантии, привнося в неё вещество океанической и континентальной коры. Системы, моделирующие породы океанической коры, хорошо изучены при *PT*-параметрах субдукции, в то время как поведение в субдукционных процессах пород, содержащих калиевый полевой шпат, изучено гораздо слабее и, главным образом, на примере «сухих» модельных составов [1,2]. Глубина субдукции во многом зависит от плавучести континентальных пород, что, в свою очередь, контролируется полиморфными переходами участвующих фаз при высоких *PT*-параметрах [2]. При этом, важно помнить, что наличие флюида в метаморфических процессах критически влияет на равновесие в системе и полиморфные переходы.

Устойчивость калиевых полевых шпатов хорошо изучена в системе, не содержащей  $H_2O$ , при *PT*-параметрах, отвечающих процессу субдукции [3]. При достижении *PT*-параметров, соответствующих глубине более 140 км (более 6 ГПа и  $900^\circ C$ ),  $KAlSi_3O_8$  распадается на фазы Si-вадеит ( $K_2Si_4O_9$ , *P6/mmm*), кианит ( $Al_2SiO_5$ ) и коэсит ( $SiO_2$ ) (см. Рисунок 1), а при давлении свыше 8 ГПа данная ассоциация превращается в высокобарический полиморф  $KAlSi_3O_8$  либерманит (пр. группа *I4/m*, ранее известный как фаза К-голландит):



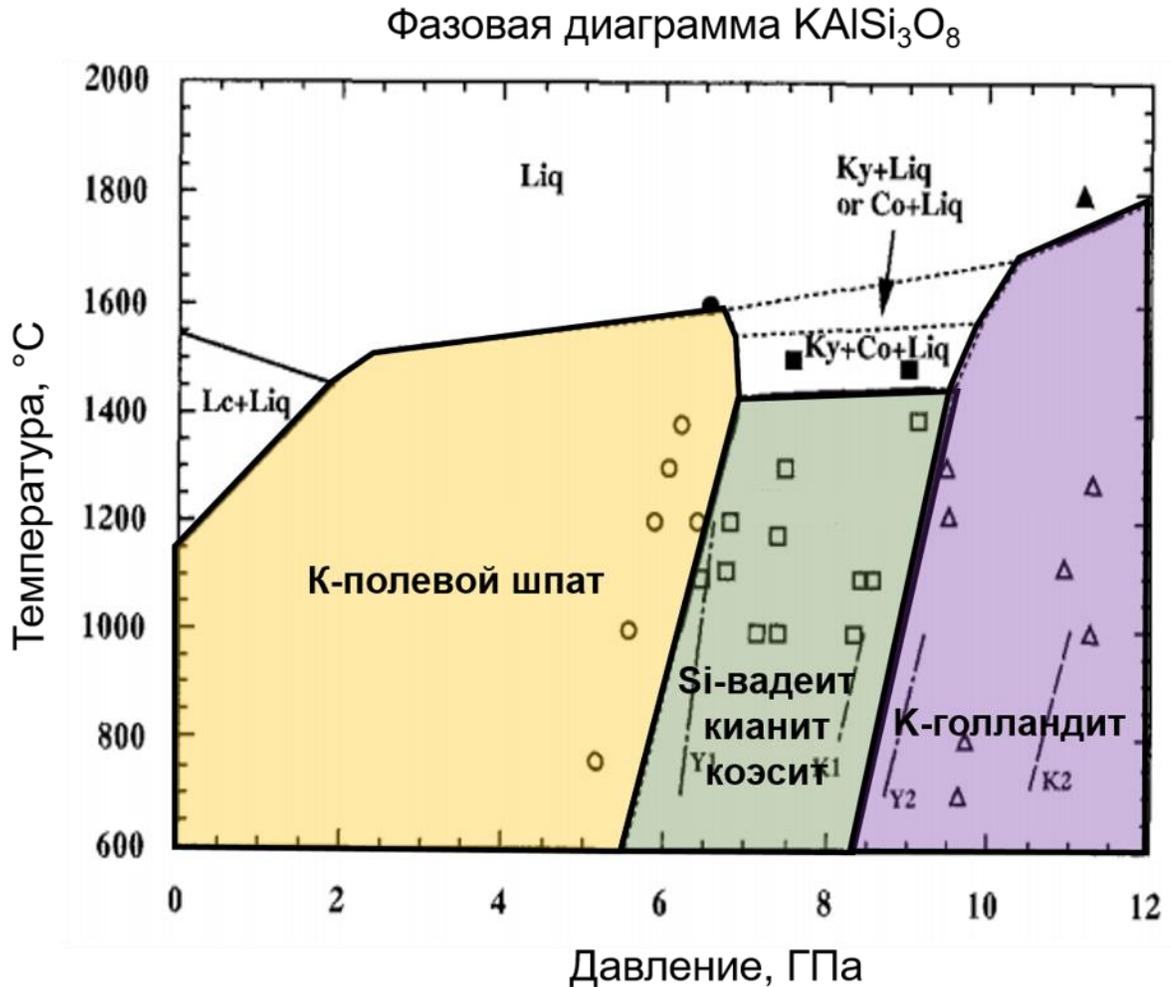


Рисунок 1. *PT*-диаграмма системы  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  по данным Уракава и соавт. [3]

В присутствии же водосодержащего флюида поведение калиевых полевых шпатов существенно изменяется в сравнении с безводной системой. Так, согласно экспериментам Секи и Кеннеди, впервые опубликованных в 1964 году [4], в системе  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$  стабильной фазой является водосодержащий «К-кимрит» ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) при давлении свыше 2-3 ГПа и температуре 300-800°C. Для данной фазы была предположена гексагональная клатратная структура из-за сходства ее порошковой рентгенограммы и формульных коэффициентов с таковыми минерала кимрита, который имеет формулу  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ . В дальнейших исследованиях, при изучении системы  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ , также была получена данная фаза и названа "К-кимрит" (см. Рисунок 2) [5–7].

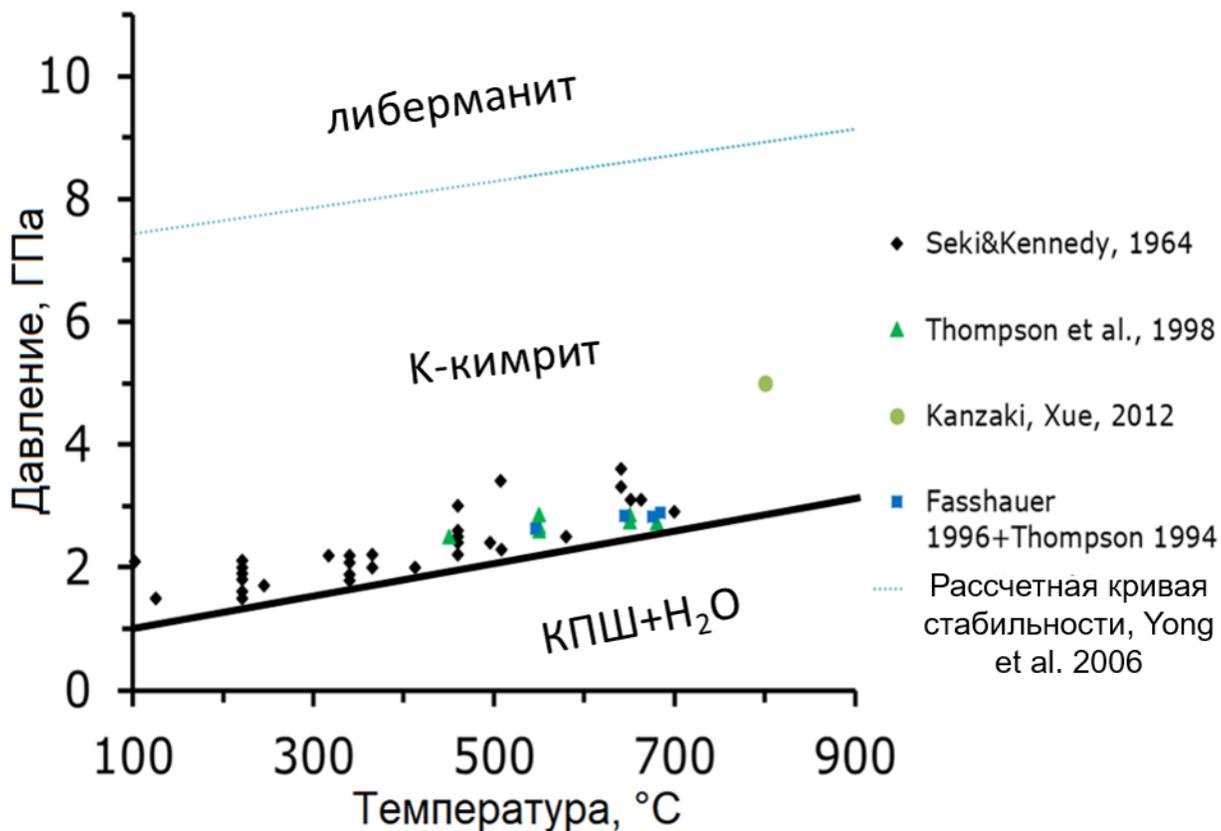


Рисунок 2. *PT*-диаграмма системы  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-H}_2\text{O}$ . На диаграмме показаны экспериментальные точки из различных работ, в которых был получен К-кимрит, голубая линия – расчетная кривая устойчивости К-кимрита [4,8–11]

При нагреве при атмосферном давлении в диапазоне  $300\text{-}500^\circ\text{C}$  К-кимрит дегидрататируется (теряет молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  из кристаллической структуры) с образованием фазы, первоначально названной "гексасанидин", полученной впервые в экспериментальной работе Томпсона и соавт. [9].

Природный аналог данной дегидратированной фазы был обнаружен в 2004 году во включениях в полиминералах метаморфических пород сверхвысокого давления Кокчетавского массива и зарегистрирован как минерал «кокчетавит» (IMA-2004-011). Позднее, в работе Михно и соавт. [12] методом КР-спектроскопии были обнаружены

полифазные включения в клинопироксене, содержащие фазу, интерпретированную как К-кимрит (см. Рисунок 3) [12,13].

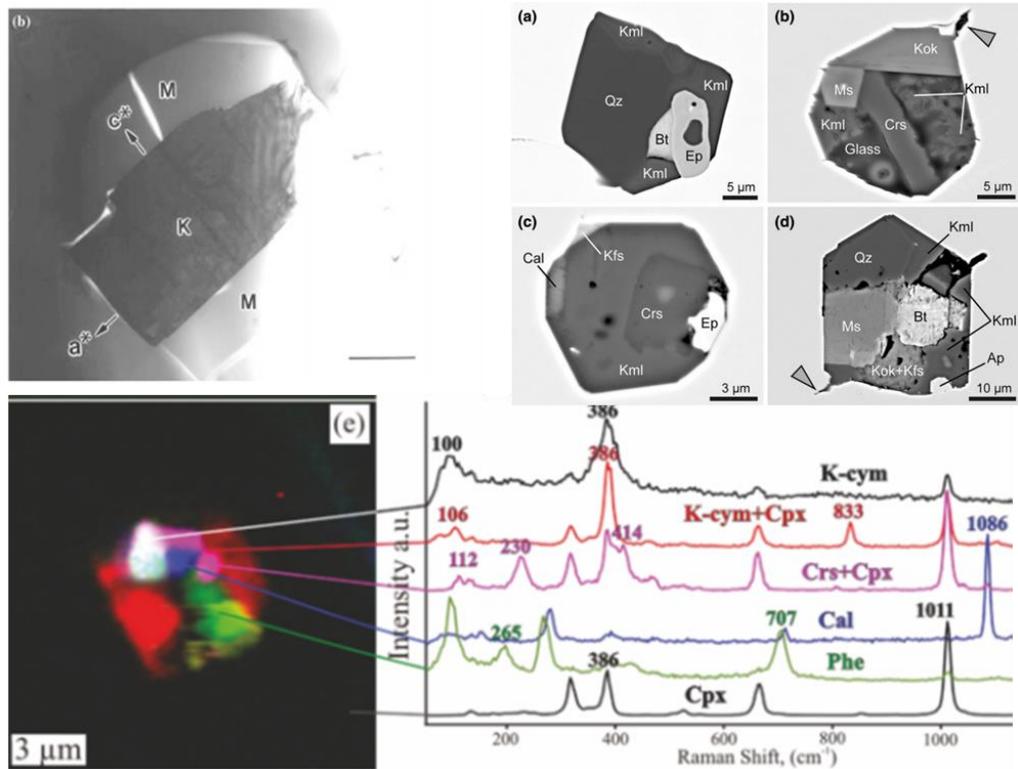


Рисунок 3. (а) Изображение кокчетавита (К) в просвечивающем электронном микроскопе в сочетании с другими фазами во включениях в клинопироксене [14]; (б) Изображения в обратно рассеянных электронах типичных сохранившихся включений. Кокчетавит и кристобалит встречаются в виде крупных кристаллов [15]; (в) КР-спектры включений в клинопироксене (е): Срх - клинопироксен, К-сум - К-кимрит, Н<sub>2</sub>О (L) - жидкая вода, Phe - фенгит, Кок - кокчетавит, Cal - кальцит, Crs – кристобалит [12]

В последние несколько лет сообщалось о большом количестве находок кокчетавита в породах различных комплексов: гранат-клинопироксеновых эклогитах Кокчетавского и высокобарических гранулитов Богемского массивов, в гранулитах в зоне Ивреа (северо-запад Италии), в метапелитовых мигматитах в комплексе Груф (Европейские Центральные Альпы), в детритовых гранатах из УНР-источника, в

восточной части ультра-высокобарического террейна Папуа-Новой Гвинеи и в гранатсодержащем строматическом мигматите фундамента Кангерлуссуак (юго-восток Гренландии) [12,14–21] (см. Рисунок 4). Большинство этих включений интерпретируются авторами как «наногранитоиды» и, вероятно, представляют собой капли расплава, захваченные во время роста минералов в условиях высоких давлений и/или температур. Ферреро и соавт. [15] интерпретируют микроструктуры данных находок как свидетельство процессов, связанных с метастабильной кристаллизацией кокчетавита и других фаз непосредственно из захваченного расплава, независимо от внутреннего давления или особых условий захвата расплава. Кокчетавит и другие метастабильные полиморфные модификации идентифицируется во включениях, прошедших охлаждение/разгерметизацию в чрезвычайно широком диапазоне  $P$ - $T$  от  $580^{\circ}\text{C}$  и  $0.5$  ГПа до  $1050^{\circ}\text{C}$   $5.5$  ГПа (см. Рисунок 4). Кроме того, кокчетавит был идентифицирован среди игл – полифазных продуктов распада в исходном калийсодержащем клинопироксене [14].

В работе Хуанга и соавт. [13] в качестве одного из возможных сценариев образования кокчетавита была предложена дегидратация К-кимрита во время эксгумации. В данной работе также сообщалось о находке кокчетавита в качестве монофазных включений в клинопироксене из Кокчетавских известково-силикатных пород сверхвысокого давления. Данная гипотеза была позднее поддержана в работе Михно и соавт. [12].

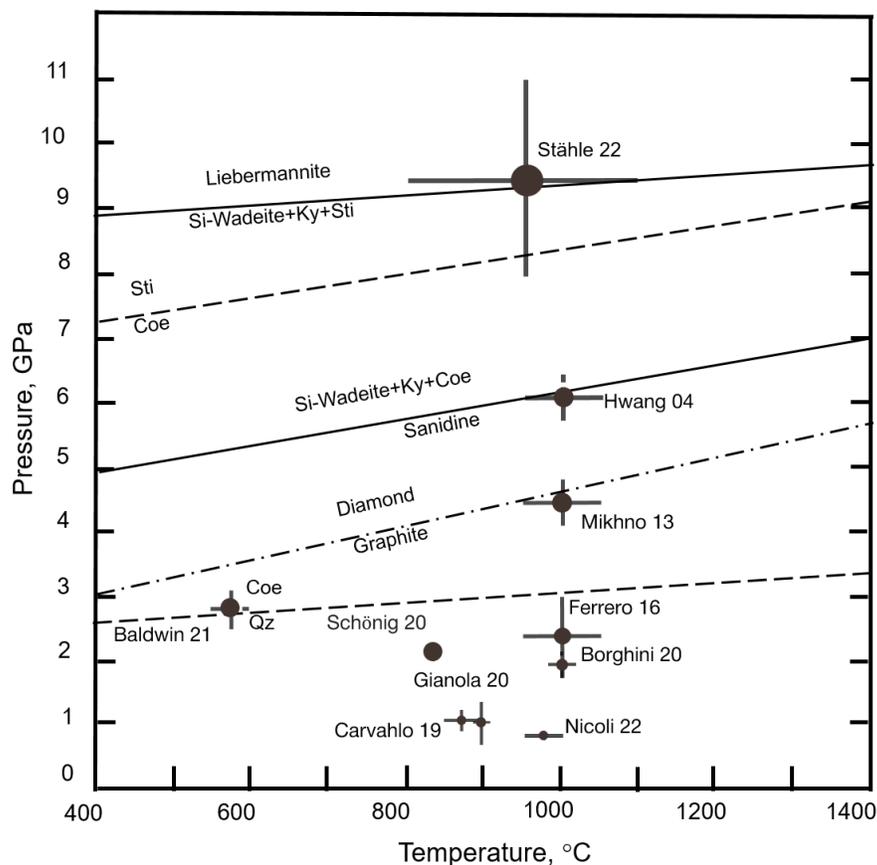


Рисунок 4. Условия пика метаморфизма комплексов, в которых был обнаружен кокчетавит [12,13,15–22]

Хотя кокчетавит был обнаружен в минералах глубинного происхождения, существует несколько гипотез его генезиса: (1) один из продуктов распада калиевых минералов, во время эксгумации метаморфических комплексов на поверхность; (2) неравновесное осаждение/кристаллизация кокчетавита из флюида/расплава или стекла во время эксгумации; (3) дегидратация ранее образованного К-кимрита.

Кроме того, кокчетавит был идентифицирован в полиминеральных включениях в гранатах амфиболитовых жил в зювитовой брекчии [22]: кокчетавит присутствует как в виде изолированных единичных фаз, так и в сосуществовании с либерманитом и жадеитом в стеклах с высоким содержанием щелочных элементов. *PT*-условия образования данных жил составляют около 8-11 ГПа и ~800-1100°C и были

реконструированы на основе анализа химического состава встречающихся редких мэйджоритовых гранатов, а также по наличию мелкозернистых агрегатов лавсонита и коэсита.

Последние экспериментальные исследования азотсодержащих метапелитовых систем показали при высоких  $P$ - $T$ -параметрах, что в структуру К-кимрита может быть включено до 4 массовых процентов азота [23]. Таким образом, К-кимрит можно рассматривать как эффективную фазу-концентратор азота, способную транспортировать азот в мантию в субдуцированных плитах на глубину до 300 км и играть важную роль в глубинном цикле азота. Однако область стабильности этой уникальной фазы при низком давлении и высокой температуре оставалась неопределенной.

Согласно расчетным  $P$ - $T$  псевдосечениям, выполненными для метагранитов массива Гран-Парадизо для водонасыщенных условий, К-кимрит замещает калиевый полевой шпат при давлении выше  $\sim 1.8$  ГПа [24]. Горячая геотерма пересекает поле стабильности К-кимрита на глубинах от 200 до 310 км ( $\sim 6.5$ – $10$  ГПа) в флюидонасыщенной коре (система NCKFMASH- $H_2O$ ), согласно моделированию фазовых равновесий программным пакетом THERMOCALC [25] (см. Рисунок 5). Йонг и соавт. [10] провели термодинамические расчеты реакции К-кимрит  $\rightarrow$  либерманит +  $H_2O$ , согласно которым кривая стабильности К-кимрита расположена при  $8.3$ – $10.0$  ГПа для интервала температур  $527$ – $1327^\circ\text{C}$  и имеет положительный наклон. Напротив, Харлоу и Дэвис [26] сделали вывод об отрицательном наклоне линии распада К-кимрита на основании экспериментов при  $9$  ГПа и  $1200^\circ\text{C}$  и при  $8$  ГПа и  $1250^\circ\text{C}$ .

Однако, в мультикомпонентных системах, моделирующих субдуцируемые метаосадки (метапелиты), до сих пор К-кимрит экспериментально получен не был. Согласно известным данным, область его стабильности практически полностью

перекрывается фенгитом [27,28]. Лишь в пелитовых системах с высоким содержанием азота, К-кимрит замещает фенгит в условиях субдуцирующего слэба и может выступать как емкий и редокс-независимый концентратор азота в мантии [23,29].

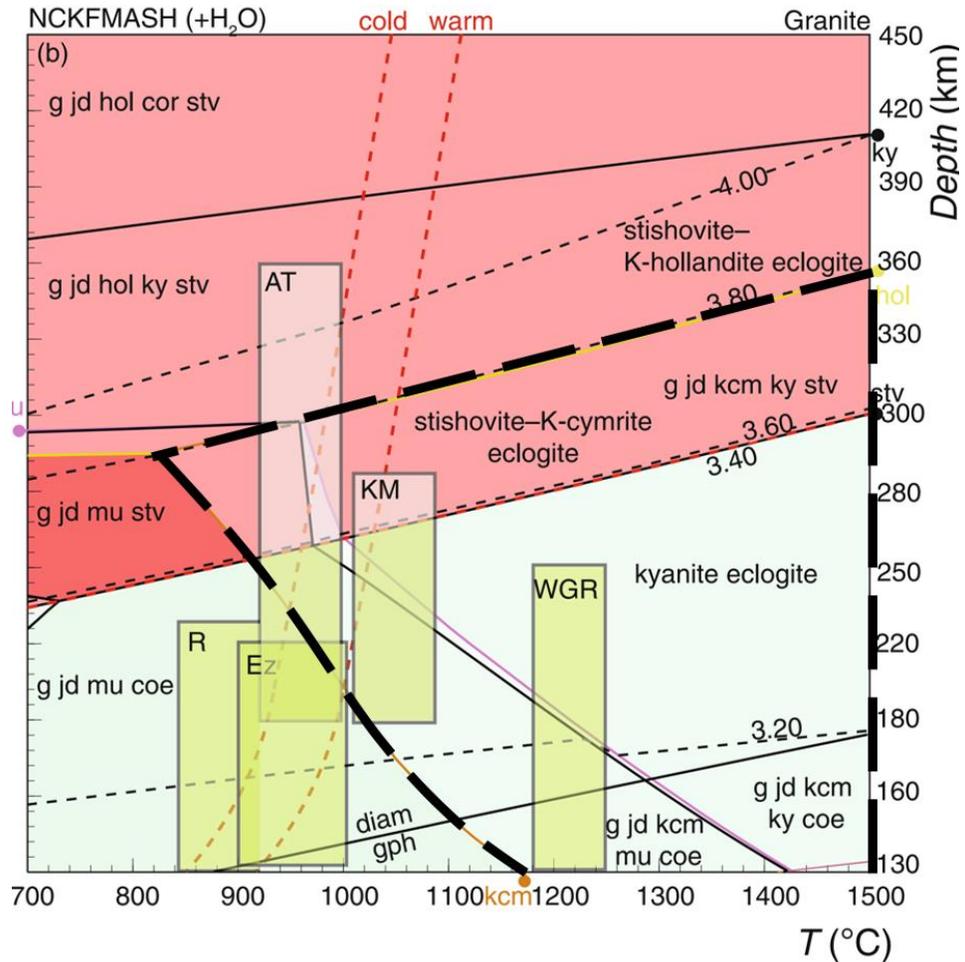


Рисунок 5. Расчетная  $P$ - $T$  диаграмма для системы «гранит + вода» при  $PT$ -параметрах верхней мантии из работы Чапмэн и соавт. [25]. Жирным черным пунктиром выделена область существования К-кимрита. Горячие и холодные геотермы – красные пунктирные линии; помеченные прямоугольники представляют  $PT$ -условия, предполагаемые для природных высокобарических террейнов (R - Родопы, Ez – Рудные горы (Эрцгебирге), KM – кокчетавский массив, AT - Алтынтаг, WGR – Западный гнейсовый регион, Лофотенские острова). Поля ассоциаций, которые более плотны, чем окружающая мантия, заполнены красным.

Таким образом, актуальность выбранной темы обуславливается следующим:

- Многочисленные находки в породах метаморфических комплексов и импактитах включений безводного аналога К-кимрита – минерала кокчетавита ( $KAlSi_3O_8$ ), генезис которых интерпретируется противоречиво разными авторами, делает необходимым исследование стабильности и кристаллохимии К-кимрита и кокчетавита при высоком давлении.
- В присутствии флюида поведение калиевых полевых шпатов существенно изменяется в сравнении с «сухой» системой. Согласно экспериментам, при высоких  $PT$ -условиях стабильной фазой в системе  $KAlSi_3O_8-H_2O$  является К-кимрит ( $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ ). Термодинамические расчеты при этом демонстрируют, горячая геотерма пересекает поле стабильности К-кимрита и в многокомпонентной системе  $NCKFMASH-H_2O$  на глубинах от 200 до 310 км (~6.5–10 ГПа) в флюидонасыщенной коре. При этом, экспериментально поле стабильности К-кимрита исследовано только в диапазоне 1-5 ГПа, в то время, как из термодинамических расчетов предсказывается стабильность данной фазы до давления 12 ГПа. Это показывает востребованность изучения поведения К-кимрита при существенно более высоких  $PT$ -параметрах.
- Недавние эксперименты в метапелитовых системах, богатых азотом, указывают на возможную роль К-кимрита и как важного участника глобального цикла азота.

### ***Степень разработанности темы исследования***

К-кимрит, впервые полученный в экспериментах Секи и Кеннеди [4], был изначально структурно и химически охарактеризован как калиевый аналог минерала кимрита, который на тот момент считался гексагональной фазой с формулой  $\text{BaAlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ . Поэтому для полученной фазы К-кимрита была предложена гексагональная симметрия с формулой  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$ , предполагая изоморфное замещение  $\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{K}^+\text{H}^+$ . В последующих исследованиях формула и структура кимрита многократно пересматривалась.

Минерал кимрит был впервые обнаружен и охарактеризован при исследовании образцов из рудника Беналт (Великобритания) в 1949 году [30]. В первых работах было заявлено, что минерал имеет химическую формулу  $\text{BaAlSi}_3\text{O}_8(\text{OH})$  и гексагональную элементарную ячейку с параметрами  $a = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.67 \text{ \AA}$ . Позднее, при изучении образцов кимрита из месторождения Руби-Крик (Аляска) и Прибайкалья была определена та же элементарная ячейка, но было показано, что минерал имеет другую химическую формулу, которую можно записать (для  $\text{Al} + \text{Si} = 4$ ) как  $(\text{Ba}_{0.77}(\text{H}_3\text{O})_{0.23})\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{O}_{7.77}(\text{OH}_{0.23})) \cdot \text{H}_2\text{O}$  [31], где наличие молекул воды было подтверждено методом ИК-спектроскопии. Формула  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  была установлена для образца кимрита из Бонанза Крик (Аляска) и была впоследствии неоднократно подтверждена для других образцов.

Дрицем и Кашаевым в 1969 году для кимрита (образец из Бонанза Крик, Аляска) была предложена ромбическая ячейка  $P22_12$  на основе данных монокристалльного рентгеноструктурного анализа [32]. Однако в 1975 году симметрия была понижена до моноклинной при изучении образцов кимрита из Байкальского региона, месторождения Руби-Крик (Аляска) и округа Сан-Бенито (Калифорния) [33]. Для них была получена псевдоромбическая элементарная ячейка ( $a = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 36.60 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.67 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ) и обнаружено тройникование вдоль оси  $c^*$  (см. Рисунок 6). Позже, иная пространственная группа симметрии была предложена Болотиной в 1991 году с

учетом соразмерной модуляции вдоль оси  $b$ , однако, без учета двойникования [34]. И только в 2010 году, на основе монокристаллических дифракционных данных было получено наиболее полное описание структуры кимрита, в котором учитывались как сателлитные рефлексы, так и тройникование (см. Рисунок 7) [35].

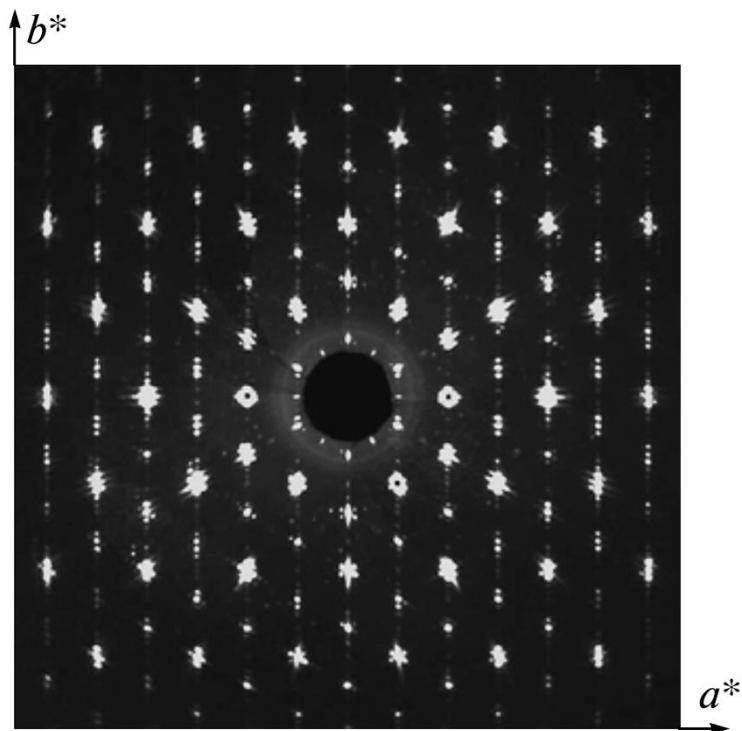


Рисунок 6. Плоскость  $(hk0)$  обратной решетки кимрита (из работы Болотина и соавт. [35])

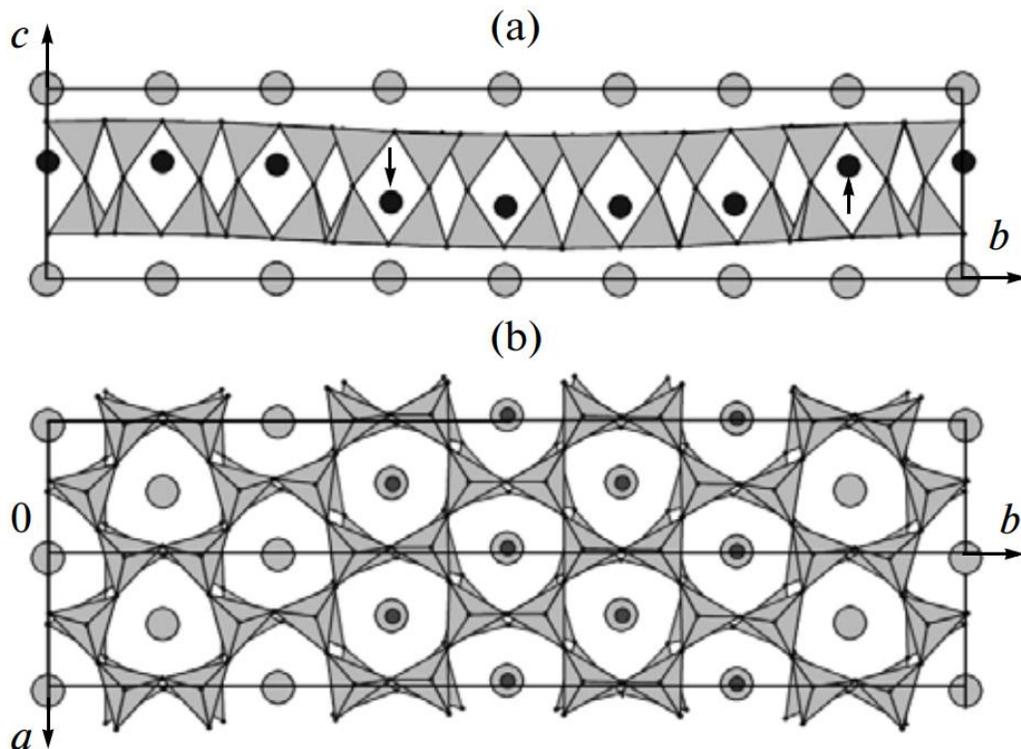


Рисунок 7. Проекция структуры кимрита на плоскости (100) (а) и (001) (б). Атомы бария и молекулы воды представлены большими и маленькими кружками, соответственно (из работы Болотина и соавт. [35]).

В то время как формула и структура минерала кимрита многократно пересматривались, структура К-кимрита базируется на старой гексагональной модели. В 1997 году Фассхауэром [8] и соавторами была уточнена структура К-кимрита по данным порошковой рентгеновской дифракции, с использованием модели гексагонального кимрита  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с пространственной группой  $P6/mmm$ . В данной работе при помощи инфракрасной спектроскопии было установлено, что в полостях структуры находятся молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Теми же авторами, на основе данных твердотельного ядерно-магнитного резонанса ( $^{29}\text{Si}$  ЯМР), было показано слабое упорядочение атомов Al/Si в симметрически эквивалентных позициях. С другой стороны, в работе Канзаки и соавт. [11] авторам не удалось обнаружить с помощью  $^{29}\text{Si}$  ЯМР в К-кимрите и кокчетавите следов упорядочения кремния и алюминия.

В 2020 году, Соколом и соавт. [23] при изучении метапелитовых систем с высоким содержанием азота, был синтезирован азотсодержащий аналог К-кимрита, где молекулы  $N_2$  и  $NH_3$  замещают в полости молекулы  $H_2O$ , а ионы  $NH_4^+$  замещают катионы  $K^+$ . Для азотсодержащего К-кимрита была получена пространственная группа симметрии  $P6/mmm$  на основе монокристаллического рентгеноструктурного анализа.

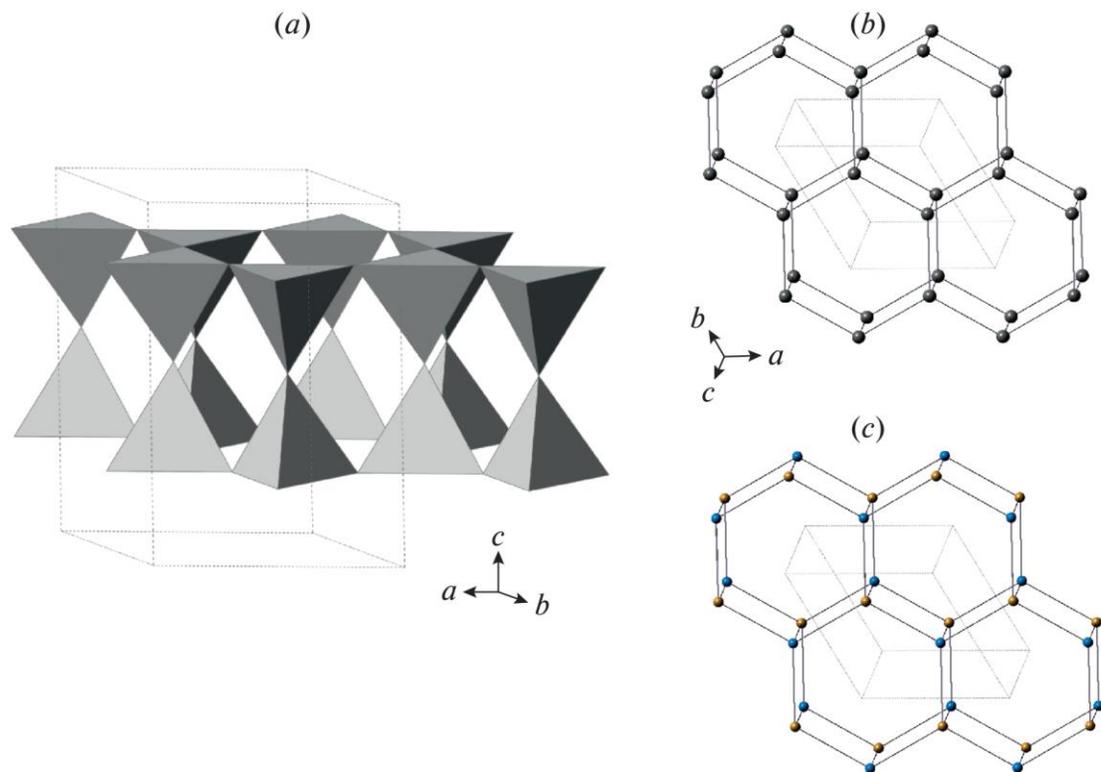


Рисунок 8. Двойной тетраэдрический слой с топологией дмитштейнбергита (a) и его разупорядоченная (b) и Al/Si-упорядоченная (c) версии. [36]

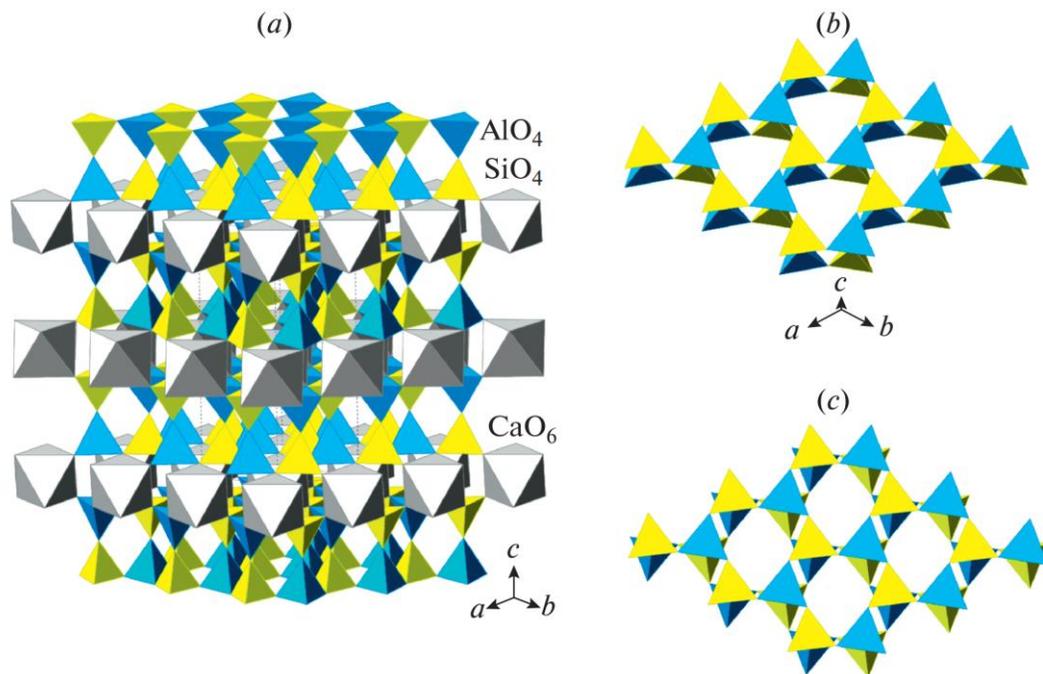


Рисунок 9. Кристаллическая структура дмшштейнбергита (a) и две конфигурации двойного тетраэдрического слоя (из работы Золотарева и соавт. [37]).

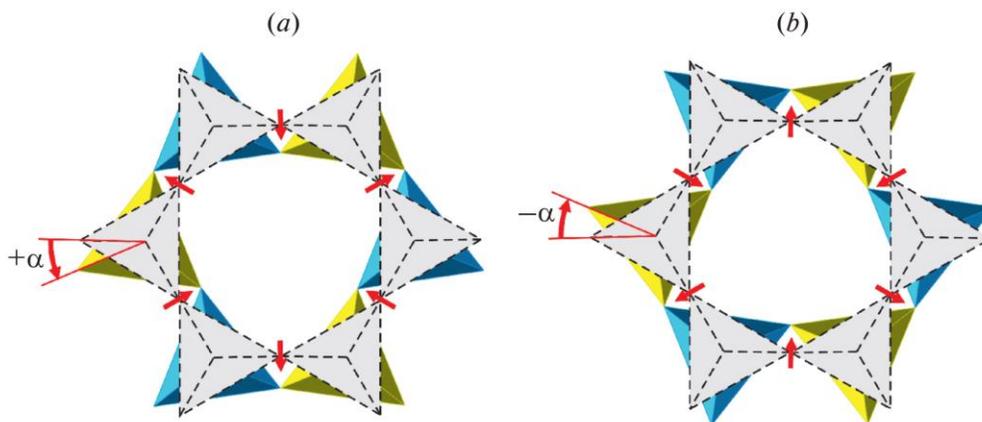


Рисунок 10. Дитригональный разворот тетраэдров в идеальном тетраэдрическом кольце (выделено серым цветом) приводит к двум различным вариантам искаженного кольца с положительным (a) и отрицательным (b) значением угла  $\alpha$ . Красные стрелки указывают направление смещения мостиковых атомов кислорода с их идеальных позиций (из работы Золотарева и соавт. [37])

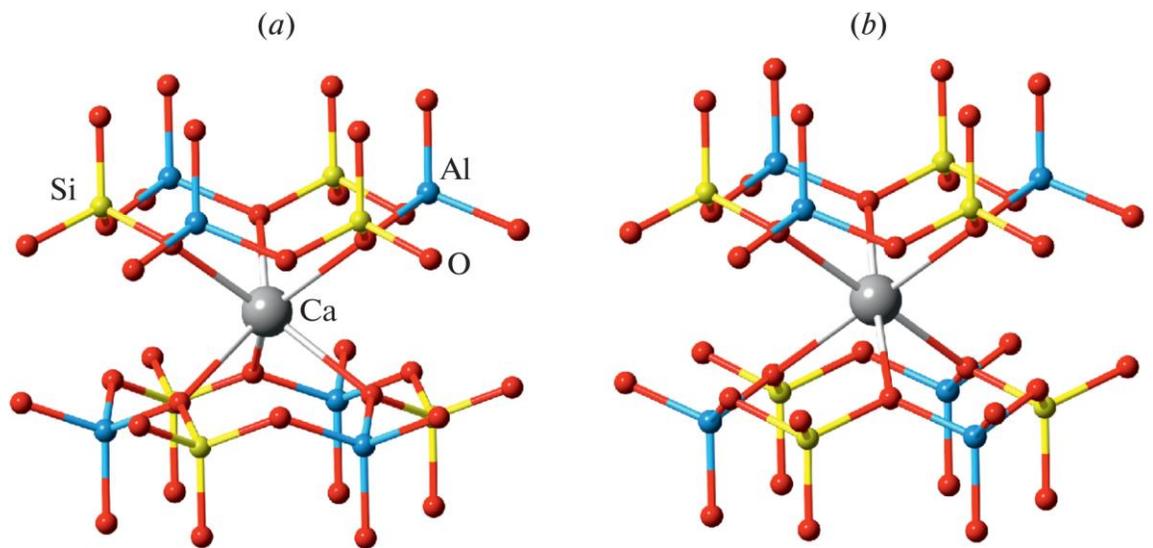


Рисунок 11. Две возможных координации атома кальция в дмиштейнбергите: тригонально-призматическая (а) и тригональная антипризматическая (искаженная октаэдрическая; (b) (из работы Золотарева и соавт. [37])

Таким образом, К-кимрит, кимрит и кокчетавит, имеют топологию структуры дмиштейнбергита, согласно классификации Кривовичева и соавт. [36]. Структура дмиштейнбергита состоит из попарно спаренных через мостиковые атомы кислорода тетраэдрических сеток  $[(Al, Si)_2O_5]_{2\infty}$  [38] (см. Рисунок 8) таким образом, что в структуре образуются объемные полости между шестичленными кольцами. Двойные тетраэдрические слои (см. Рисунок 8) чередуются со слоями катионов. Идеальная симметрия такого слоя описывается пространственной группой  $P6/mmm$ , а идеальная пространственная группа для элементарной ячейки, содержащей один двойной слой, —  $P6/mmm$  (см. Рисунок 8). Для слоя  $[Al_2Si_2O_8]$ , упорядоченного по Левенштейну, идеальная группа симметрии слоя —  $P3m1$ , а идеальная пространственная группа для однослойной структуры —  $P3m1$  (см. Рисунок 8). Катионы М расположены в межслоевом пространстве и координируются атомами О из выше- и нижележащих слоев. Способ координации определяет конформацию тетраэдрического слоя, которую удобно описывать в терминах внутриплоскостных поворотов тетраэдров вокруг оси  $c$ . Это явление хорошо известно и детально изучено для минералов

семейства слюд [40,41]. Идеальный тетраэдрический слой имеет гексагональную симметрию с базальными атомами кислорода, образующими правильные шестиугольники. В реальных структурах, как правило, искажены за счет дитригонального разворота тетраэдров вокруг оси. Степень искажения определяется углом поворота тетраэдра  $\alpha$ . Угол дитригонального разворота может быть выражен следующей формулой:  $\alpha = 1/6 \cdot \sum_{i=1}^6 |120 - \varphi_i|/2$ ; где  $\varphi_i$  – угол между базальными вершинами соседних тетраэдров, сочлененных в шестичленное кольцо (см. Рисунок 10). Направления дитригонального разворота в двух соседних слоях, составляющих двойной слой, могут быть как одинаковыми ( $++$  или  $--$ ), так и противоположными ( $+-$  или  $-+$ ). По аналогии межслоевое пространство может быть либо типа А ( $+-$  или  $-+$ ), либо типа В ( $++$  или  $--$ ), что соответствует либо тригонально-антипризматической (октаэдрической), либо тригонально-призматической координации межслоевого катиона М (см. Рисунок 10 и Рисунок 11).

Томпсоном и соавт. [9] было показано, что при нагреве К-кимрита при атмосферном давлении в диапазоне температур 300-500°C происходит его дегидратация с образованием фазы, названной "гексасанидин" (см. Рисунок 12). По аналогии с К-кимритом для нее была предложена пространственная группа симметрии  $R\bar{6}/mmm$ . В 2004 году Хуангом и соавт. [13] в породах Кокчетавского массива сверхвысокого давления в виде включений в клинопироксене и гранате глубинного парагенезиса был обнаружен природный аналог "гексасанидина" (см. Рисунок 13), который был зарегистрирован как минерал «кокчетавит» (IMA-2004-011). Для этой фазы была предположена гексагональная пространственная группа симметрии  $R\bar{6}/mmm$  на основе данных электронной дифракции. Однако, в той же работе, они отметили, что из-за своей метастабильной природы кокчетавит легко разлагался под действием концентрированного электронного пучка, и определить его точечную группу, а, следовательно, и пространственную группу, с помощью метода дифракции сходящегося пучка было невозможно.

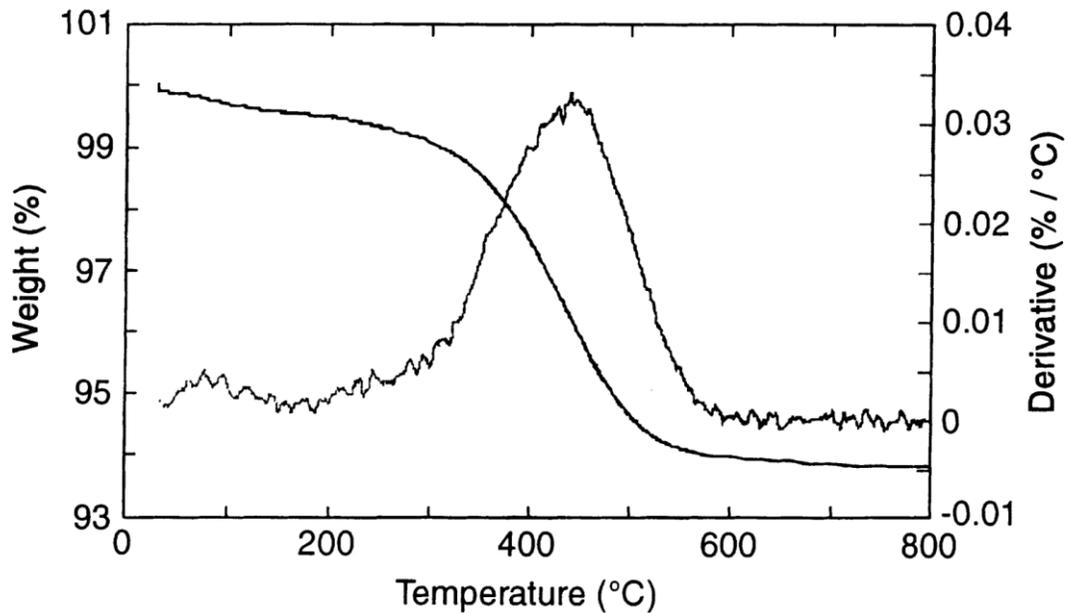


Рисунок 12. Термогравиметрический анализ образца К-кимрита, показывающий потерю веса (более жирная черная линия) и производную потери веса в зависимости от температуры (более бледная серая линия), по данным работы Фассхауэр и соавт. [8].

Поведение К-кимрита при высоком давлении было впервые изучено Фассхауэром и соавт. [8] до 6 ГПа с использованием ячеек с алмазными наковальнями и порошковой рентгеновской дифракции, используя вазелин в качестве среды передающей давления. В данном исследовании не было обнаружено никаких фазовых переходов в указанном диапазоне давлений. Однако, следует отметить, что вазелин обладает высокой степенью негидростатичности при высоком давлении и комнатной температуре, что приводит к ошибкам измерения сжимаемости [42,43]. В данном исследовании авторами также было изучено тепловое расширение К-кимрита до 300°C.

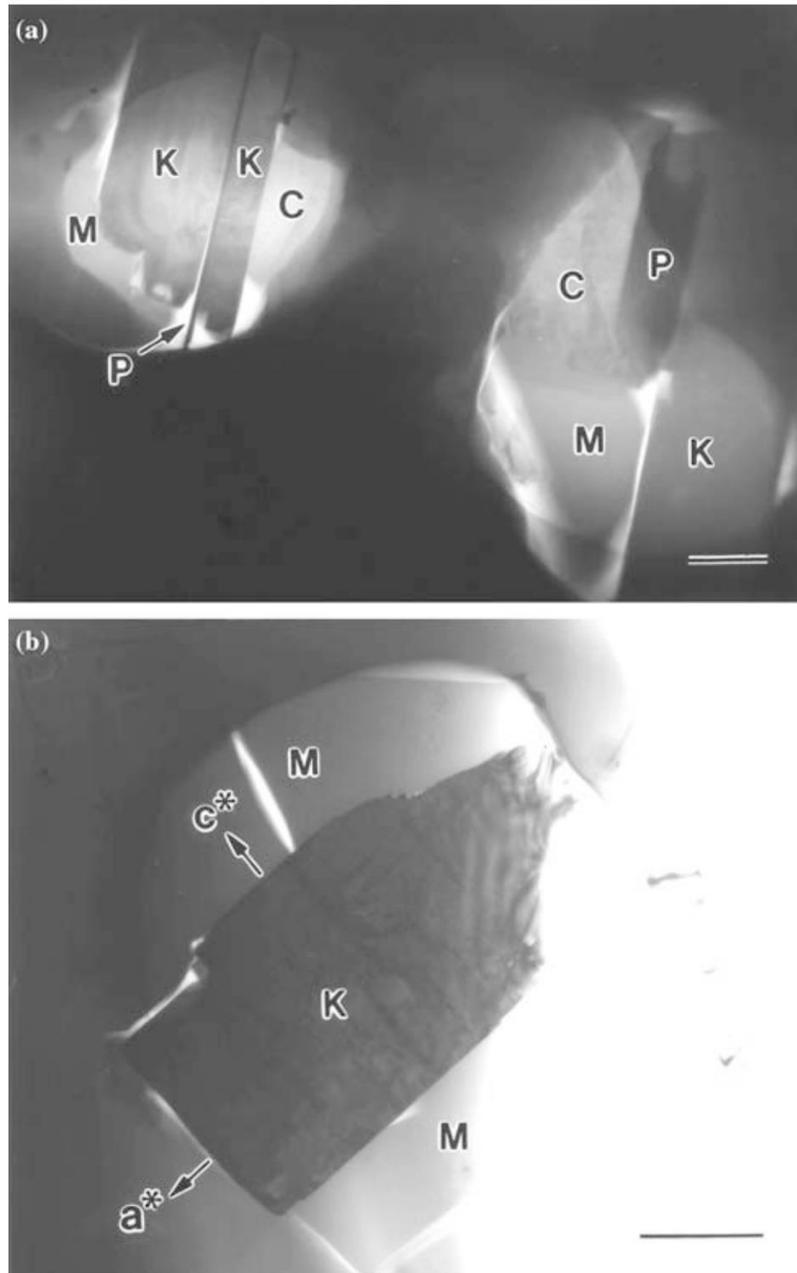


Рисунок 13. Изображения кокчетавита (К) в ассоциации с сосуществующими силикатным стеклом (М) +  $\alpha/\beta$  кристобалитом (С) + фенгитом (Р) в качестве включений в клинопироксеновой матрице в просвечивающем электронном микроскопе (из работы Хуанг и соавт. [13]). Масштабная линейка 1 микрон.

Канзаки и соавт. [11] опубликовали спектры комбинационного рассеяния К-кимрита и кокчетавита, в том числе зависимости для наиболее интенсивной линии на

частоте  $381\text{ см}^{-1}$  при нагреве и высоком давлении. КР-спектр К-кимрита при нормальных условиях показан на Рисунке 14. Основные линии (наиболее интенсивные) КР-спектра К-кимрита находятся на частотах  $114\text{ см}^{-1}$ ,  $381\text{ см}^{-1}$  и  $833\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, также присутствуют три слабоинтенсивные широкие линии на частотах  $1003$ ,  $1060$  и  $1107\text{ см}^{-1}$ . В области частот ОН-колебаний, наблюдается интенсивная полоса (дублет) на частоте  $3541\text{ см}^{-1}$  с плечом на частоте  $3623\text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 14). Спектр комбинационного рассеяния дегидратированного К-кимрита (кокчетавита) также показан на Рисунке 14. Спектр в целом напоминает спектр К-кимрита с небольшими, но существенными различиями. Две самых интенсивных линии сдвинуты с частот  $114\text{ см}^{-1}$  на  $109\text{ см}^{-1}$  и с  $381\text{ см}^{-1}$  на  $390\text{ см}^{-1}$ , а соответствующая линия на  $833\text{ см}^{-1}$  расположена на  $836\text{ см}^{-1}$ . В полученном спектре кокчетавита не наблюдается никакой интенсивности в области ОН-колебаний, что подтверждает полную дегидратацию исходного образца.

Высокотемпературные КР-спектроскопические эксперименты показали, что интенсивность линии ОН-колебаний постепенно снижается при температуре выше  $300^\circ\text{C}$  и полностью исчезает при  $500^\circ\text{C}$  [11]. Линия  $381\text{ см}^{-1}$  КР-спектра К-кимрита смещается в высокочастотную область с увеличением температуры до  $500^\circ\text{C}$  (см. Рисунок 15). Резкое изменение частот полос на  $381\text{ см}^{-1}$  и  $833\text{ см}^{-1}$  в диапазоне температур от  $300^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  связано с дегидратацией К-кимрита и переходом в кокчетавит. Диапазон температур при котором происходит дегидратация по данным КР-спектроскопии, согласуется с данными термогравиметрического анализа Томпсона и соавт. [9].

Зависимость частоты самой интенсивной полосы КР-спектра  $\sim 381\text{ см}^{-1}$  от давления для К-кимрита и кокчетавита показана на Рисунке 16. Обе линии демонстрируют схожую зависимость при высоком давлении. Полученные коэффициенты линейной регрессии составляют:  $5.1(1)\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для К-кимрита, исключая точки выше  $10\text{ ГПа}$ , и  $5.3(1)\text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для кокчетавита.

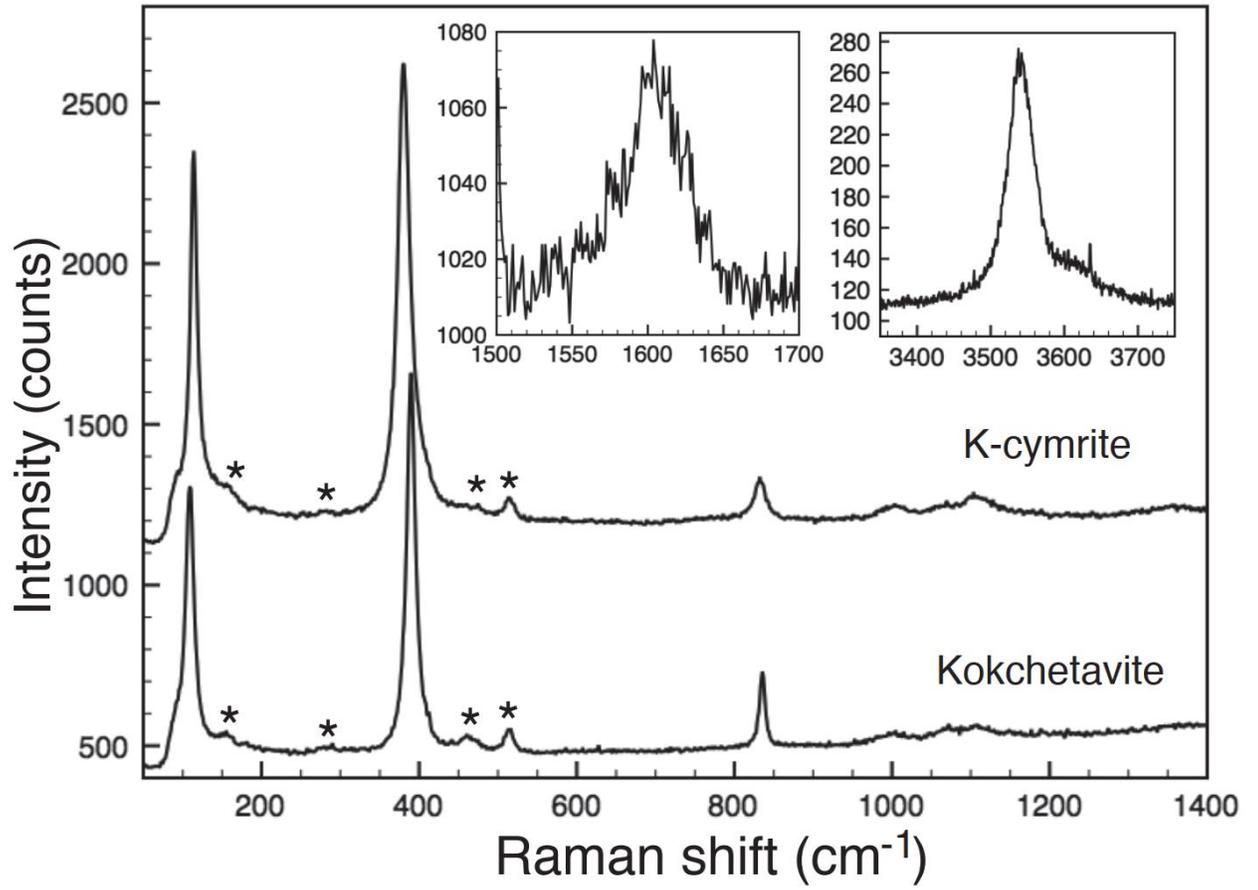


Рисунок 14. КР-спектры К-кимрита и кокчетавита (из работы Канзаки и соавт. [11])

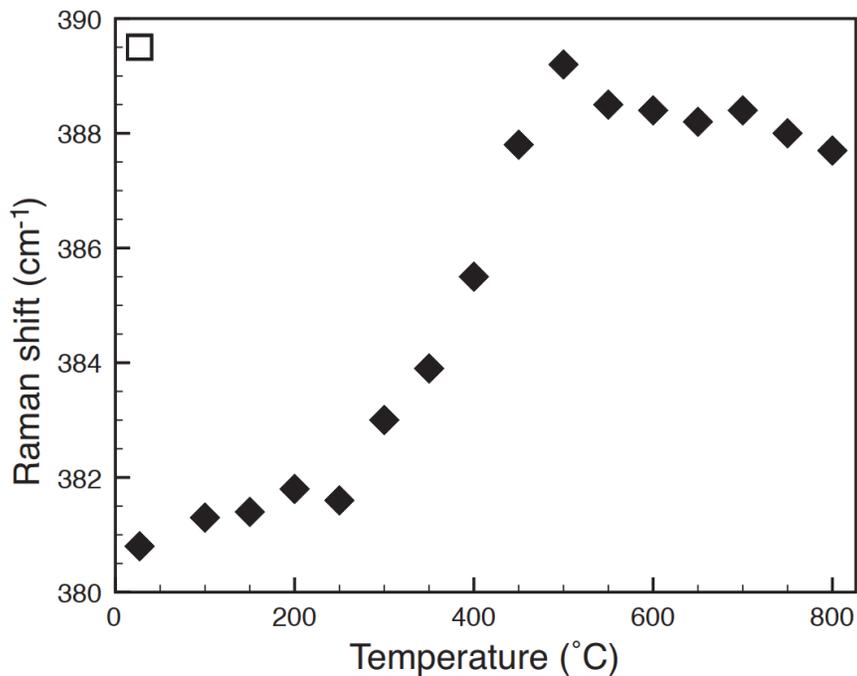


Рисунок 15. Смещения линии  $380\text{ cm}^{-1}$  комбинационного рассеяния К-кимрита и кокчетавита от температуры (из работы Канзаки и соавт. [11])

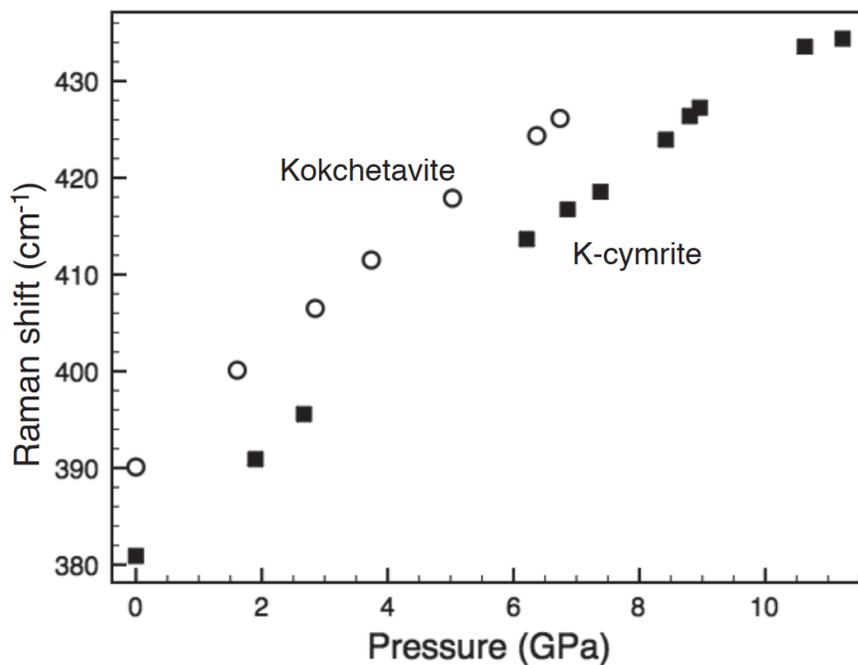


Рисунок 16. Смещения линии  $380\text{ cm}^{-1}$  комбинационного рассеяния К-кимрита и кокчетавита от давления (из работы Канзаки и соавт. [11])

КР-спектры азотсодержащего К-кимрита были опубликованы в работе Сокола и соавт. [23] (см. Рисунок 17). В отличие от водного К-кимрита, основные линии азотсодержащего К-кимрита при н.у. находятся на частотах 114, 385 и 822  $\text{cm}^{-1}$  (см. Рисунок 17). Линия (дублет), приписываемый молекулам  $\text{H}_2\text{O}$ , находится на частоте 3552  $\text{cm}^{-1}$  с плечом на 3626  $\text{cm}^{-1}$ . Кроме того, в КР-спектрах азотсодержащего К-кимрита наблюдается высокоинтенсивная узкая полоса на частоте 2337  $\text{cm}^{-1}$  и более слабая полоса на частоте 3345  $\text{cm}^{-1}$  (см. Рисунок 17). Эти две линии относятся к колебаниям молекулы  $\text{N}_2$  и молекулы аммиака соответственно. Однако другие полосы, обычно приписываемые свободным молекулам аммиака, появляющиеся на частотах 3337  $\text{cm}^{-1}$ , 950  $\text{cm}^{-1}$  и 1627  $\text{cm}^{-1}$  в данных образцах не наблюдались.

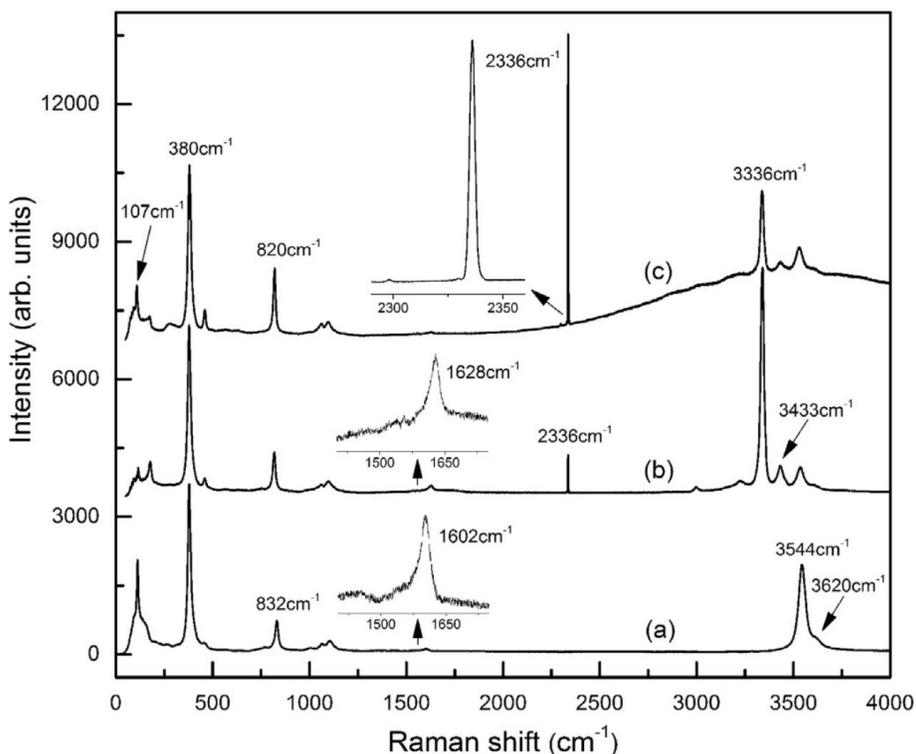


Рисунок 17. Спектры комбинационного рассеяния азотсодержащего К-кимрита различного состава (а) – водный К-кимрит; К-кимрит содержащий 4.2 мас. % азота (б) и К-кимрит содержащий 5.0 мас. % азота (с) (из работы Сокола и соавт. [23]).

Таким образом, можно подытожить, что:

- Предложенные в литературе модели структур К-кимрита и кокчетавита на основе устаревшей модели структуры бариевого кимрита требуют верификации с использованием монокристалльной рентгеновской дифракции.
- Ранее сжимаемость К-кимрита изучалась в ограниченном диапазоне давления (до 6 ГПа) и в негидростатических условиях, что вызывает вопросы к адекватности использования полученных данных в термодинамическом моделировании субдуцирующих метапелитов и требует проведения уточняющих экспериментов в большем диапазоне давлений и с использованием гидростатической среды.
- Необычная стабильность при высоком давлении «рыхлой» каркасной структуры кокчетавита с крупными ( $\sim 99 \text{ \AA}^3$ ) незаполненными полостями, показанная в КР-спектроскопических экспериментах, требует детального кристаллографического изучения *in situ* при высоком давлении.
- К-кимрит, являющийся клатратным соединением со структурными полостями, где могут присутствовать молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  и  $\text{NH}_3$ , при удалении молекул из структуры, способен влиять на геохимию мантии. Однако, на данный момент изучено только высокотемпературное удаление молекул воды из структуры, но неизвестна температура при которой происходит потеря азотсодержащих молекул.

### ***Научная новизна***

Описание кристаллических структур К-кимрита и кокчетавита в пространственной группе  $R\bar{6}/mmm$  базировалось на данных порошковой рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. При этом известно, что для соединений с данной топологией структуры (дмиштейнбергита) характерно большое разнообразие пространственных групп симметрии. Таким образом, до данной работы, реальные кристаллические структуры К-кимрита (за исключением азотсодержащей разновидности) и кокчетавита оставались неизвестными, так как не было проведено экспериментов по монокристалльной рентгеновской дифракции. В данной работе впервые однозначно показано, что минерал кокчетавит на самом деле имеет иную пространственную группу чем предполагалось ранее; тогда как для К-кимрита исторически предложенная пространственная группа была подтверждена.

Согласно современным представлениям К-кимрит может быть важным звеном в глубинных циклах летучих в ходе процессов субдукции метapelитов. Для детальных исследований областей его стабильности в метapelитах при высоких  $P$ - $T$  параметрах, однако, необходимо знать диапазоны устойчивости фаз при высоком давлении, а также уравнения состояния данных фаз. Для кокчетавита исследование поведения при высоком давлении до данной работы не проводилось, а для К-кимрита исследование проводилось в среде с высокой степенью негидростатичности (вазелин) и только до 6 ГПа. Для веществ со слоистой структурой, использование негидростатичных сред может вести к большим ошибкам в определении параметров уравнения состояния. Более того, многие фазовые переходы могут быть труднодиагностируемыми по данным порошковой дифракции. В данной работе впервые были проведены *in situ* эксперименты при высоком (до 10-20 ГПа) давлении с использованием синхротронной монокристалльной рентгеновской дифракции, изучена сжимаемость К-кимрита и кокчетавита, фазовые переходы и эволюция кристаллических структур при сжатии в среде с высокой степенью гидростатичности.

Предыдущими исследователями были получены неполяризованные КР-спектры К-кимрита и кокчетавита, а также описано смещение полосы на частоте  $382\text{ см}^{-1}$  при нагреве и сжатии. Однако ранее не публиковалось аналогичных данных КР-полосы на частоте  $830\text{ см}^{-1}$  и в ОН-области, которые могут представлять интерес в контексте диагностики минеральных включений. Кроме того, ранее не были изучены температурные зависимости КР-спектров азотсодержащего К-кимрита. В данной работе, впервые были получены поляризационная зависимость КР-спектров К-кимрита, прослежена динамика смещения полосы  $830\text{ см}^{-1}$  и ОН-области в зависимости от давления. В данной работе была также изучена температурная зависимость КР-спектров азотсодержащего К-кимрита.

### *Цели и задачи*

Целью настоящего исследования является кристаллохимическая характеристика кокчетавита и К-кимрита (включая его азотсодержащую форму) и их поведение при высоких давлениях и температурах, в том числе для дальнейшего использования полученных данных при реконструкции механизмов транспорта калия и летучих компонентов в субдуцируемых коровых породах. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Определить пространственную группу и координаты атомов структуры кокчетавита
- Определить зависимость объема элементарной ячейки и координат атомов структур кокчетавита и К-кимрита от давления
- Выявить влияние гостевых молекул азота на высокотемпературное поведение К-кимрита

## ***Теоретическая и практическая значимость работы***

### *Идентификация К-кимрита и кокчетавита в природных образцах*

К-кимрит и кокчетавит, наряду с коэситом и алмазом, могут рассматриваться как минералы-индикаторы режима метаморфизма сверхвысоких давлений (хотя для кокчетавита предполагается и метастабильное образование при более низких давлениях). В данной работе показано, что вследствие резкой анизотропии структур К-кимрита и кокчетавита, интенсивности линий спектров комбинационного рассеяния сильно зависят от ориентации образца, что необходимо учитывать при диагностики этих фаз в качестве включений в минералах глубинного происхождения. В частности, результаты, полученные этой работе, могут объяснить отсутствие полосы с частотой  $833 \text{ см}^{-1}$  К-кимрита в некоторых спектрах в работе Михно и соавторов [12].

Монокристаллы внутри флюидных/расплавных включений в минералах как правило рассматриваются как продукты прямой кристаллизации из флюида/расплава. Однако в данной работе показано, что при дегидратации монокристаллические зерна К-кимрита могут превращаться в монокристаллические зерна кокчетавита.

### *Роль К-кимрита и кокчетавита как транспортеров калия и флюидов в мантию*

Обеднение верхней и нижней мантии естественными радиоактивными изотопами (K, U и Th) затрудняет объяснение происхождения мантийных плюмов, поскольку в мантии отсутствует источник радиоактивного тепла [44]. Однако, перенос корового материала в процессах субдукции может изменять химический состав верхней и нижней мантии со временем. Существование фрагментов континентальной коры в составе метаморфических террейнов, эксгумированных с глубины  $\sim 200$  км, показывает, что обогащенные калием субдуцированные породы могут «накапливаться» вблизи мантийной переходной зоны, где они служат

источником радиогенного тепла из-за высокой концентрации радиоактивных изотопов K, U и Th [45]. Существенное содержание калия и летучих в субдуцируемых метаосадочных породах создает необходимые предпосылки для образования К-кимрита при метаморфизме сверхвысокого давления с участием флюида [4,8,9]. Находки К-кимрита и кокчетавита в качестве включений в минералах из различных комплексов высокого давления в земной коре [12,13,15,46,47] подтверждают это предположение. Существование К-кимрита и кокчетавита следует учитывать в геохимических моделях глубинных циклов летучих. Однако для построения таких моделей необходимо знание в том числе таких термодинамических свойств этих фаз, в частности, как сжимаемость. Определение этого свойства в диапазоне 0 – 20 ГПа было впервые выполнено в данной работе для К-кимрита, и от 0 до 10 ГПа для кокчетавита.

В данной работе экспериментально показано, что, в отличие от других «рыхлых» каркасных структур с крупными незаполненными полостями (например, дегидратированных цеолитов), которые, как правило, разрушаются при сжатии [48], кокчетавит сохраняет кристаллическую структуру до давления 10 ГПа. Таким образом, кокчетавит может учитываться при термодинамическом моделировании фазового состава флюидонасыщенной коры при высоких давлениях и температурах.

#### *Генезис кокчетавита в минеральных включениях*

Данные, приведенные в настоящей работе, показывают, что азотсодержащий К-кимрит, способный возникнуть в богатых азотом метаосадках в процессах субдукции, при эксгумации может терять гостевые молекулы и трансформироваться в кокчетавит. Таким образом, при КР-спектроскопическом исследовании включений содержащих кокчетавит, необходимо анализировать спектральный диапазон 1500-3600 см<sup>-1</sup>, чтобы не пропустить азотсодержащие фазы, в том числе азотсодержащий К-кимрит, и N-содержащую флюидную фазу.

### *К-кимрит как минерал-индикатор состава глубинных флюидов*

Исследования водосодержащего К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и безводного кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) показали, что формирование этих соединений в значительной степени зависит от активности флюида [8,9]. Согласно А.Г. Соколу и соавт. [23,29], взаимодействие между Al-Si-каркасом и флюидными компонентами обеспечивает возможность внедрения в структуру К-кимрита таких молекул и ионов, как  $\text{H}_2\text{O}$ -,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ - и  $\text{NH}_4^+$ . Это свойство делает К-кимрит важным индикатором состава и относительного содержания летучих в субдуцируемых метаосадках, по аналогии с кордиеритом, который используется в этих целях для пород низких и умеренных давлений [49]. В данной работе показано, что К-кимрит способен сохранять монокристаллическое состояние после дегидратации и содержать различные летучие компоненты в своей структуре [50]. Это позволяет рассматривать материалы с такой же топологией структуры, такие как гексацельзиан ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $P6_3/mcm$ ) [51], буркхардтит ( $\text{Pb}_2(\text{Fe}^{3+}\text{Te}^{6+})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]\text{O}_6$ ,  $P\bar{3}1m$ ) [52], дмиштейнбергит ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $P6_3/mcm/P312$ ) [37], кампфит ( $\text{Ba}_{12}(\text{Si}_{11}\text{Al}_5)\text{O}_{31}(\text{CO}_3)_8\text{Cl}_5$ , моноклинная ячейка, пространственная группа псевдо- $P6_3/mmc$ ) [53], как потенциальные сорбенты и/или катализаторы.

### *Фазы структурно близкие К-кимриту как функциональные материалы*

Идея «от минералов к материалам» отражает подход к созданию новых функциональных материалов, вдохновлённый природными кристаллическими структурами минералов [54]. В природе минералы формируются в течение длительного времени под воздействием разнообразных факторов — давления, температуры, химического состава и различных окислительно-восстановительных условиях. Эти факторы создают сложные и устойчивые кристаллические структуры, которые обладают уникальными физическими и химическими свойствами. Изучая и расшифровывая такие природные кристаллические структуры минералов, пополняется база устойчивых структур, способных нести полезные свойства.

Прозрачная поликристаллическая керамика имеет значительные экономические и функциональные преимущества перед монокристаллическими материалами для оптических, коммуникационных и лазерных технологий. Несмотря на выдающиеся оптические характеристики, монокристаллические материалы ограничены по размеру и геометрии, имеют ограниченные расчетные и максимальные уровни химического легирования и имеют дорогостоящие требования к синтезу. Прозрачная поликристаллическая керамика доказала свою способность заменить дорогие монокристаллы в таких областях, как оптика, электроника и сцинтилляционные устройства [55]. Поликристаллическая керамика привлекательна благодаря геометрической универсальности, относительно быстрому масштабируемому производству, гибкости легирования и широкому спектру доступных химических соединений. На сегодняшний день прозрачность в этой керамике обеспечивается либо использованием материалов с оптической изотропией (т. е. фаз с кубической симметрией), либо нанометрическим размером кристаллитов, и основной задачей остается устранение пористости за счет сложного высокотемпературного синтеза высокого давления [56]. Аль Сагир и соавт. [57] предложили концепцию достижения предельной прозрачности за счет использования управления разупорядочением Al/Si в структурах с топологией дмиштейнбергита. Этот подход может быть применен в и случае анизотропных структур и керамики с размером кристаллитов микронного размера.

Кастен и соавт. [58] предлагают гексагональный  $\text{Sr}_{1-x/2}\text{Al}_{2-x}\text{Si}_x\text{O}_4$  с топологией дмиштейнбергита, легированный  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , в качестве перспективного материала со стойкой настраиваемой люминесценцией от зеленой до светло-голубой. Поскольку такие соединения являются перспективными керамическими материалами, приведенная в данной работе экспериментальная и теоретическая информация о поведении, свойствах и структуре при высоких давлениях может быть важна для материаловедения.

## Методология и методы исследования

### *Синтез К-кимрита ( $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ )*

Для синтеза К-кимрита использовался многопуансонный беспрессовый аппарат типа «разрезная сфера» БАРС [59]. Синтез осуществлялся при давлении 6.3 ГПа и температуре 1000°C в течение 150 часов. Порошок стеклокерамики  $KAlSi_3O_8$  и жидкая вода в стехиометрическом соотношении были помещены в Pt-капсулы (диаметр 2 мм, толщина стенки 0.2 мм), которые затем были подвергнуты дуговой сварке с использованием импульсной микросварки Lampert Werktechnik GmbH PUK-4U. В результате высокобарического синтеза были получены кристаллы К-кимрита диаметром около 30-70 мкм (см. Рисунок 18). Давление было откалибровано по изменению удельного сопротивления реперных веществ –  $Vi$  для давления 2.55 ГПа и  $PbSe$  для давлений 4.0 и 6.8 ГПа при комнатной температуре, а температуру контролировали в каждом эксперименте с помощью термопары  $PtRh6/PtRh30$ , откалиброванной на давлении 6.3 ГПа по температурам плавления алюминия и серебра. Давление и температуру измеряли с точностью  $\pm 0.1$  ГПа и  $\pm 20^\circ C$  соответственно [60]. Азотсодержащий К-кимрит был синтезирован при 7.8 ГПа 1070°C из смеси мусковита и  $C_3H_6N_6$  в пропорции 9:1.

Для получения порошка синтетической стеклокерамики  $KAlSi_3O_8$  был использован твердофазный синтез из  $K_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ . Таблетки отожгли при 1100°C в течение одного дня.

### *Химический состав К-кимрита*

Анализ химического состава зерен К-кимрита был произведен с использованием сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding) с ускоряющим напряжением 20 кВ и током пучка 1,5 нА, в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской системой микроанализа INCA 450 и детектором EDS X-Max-80 Silicon Drift Detector (Oxford Instruments Nanoanalysis Ltd) (см. Рисунок

18), охлаждаемым жидким азотом. Среднее значение, полученное в результате 33 площадных анализов 8 зерен К-кимрита, составляет:  $\text{SiO}_2$  61(1.3) мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.1(5) мас.%,  $\text{K}_2\text{O}$  15.3(3) мас.% (сумма 93.59% wt.%). Формула была вычислена путем нормировки на восемь атомов кислорода и представляет собой  $\text{K}_{0.96(2)}\text{Al}_{1.01(1)}\text{Si}_{3.01(1)}\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

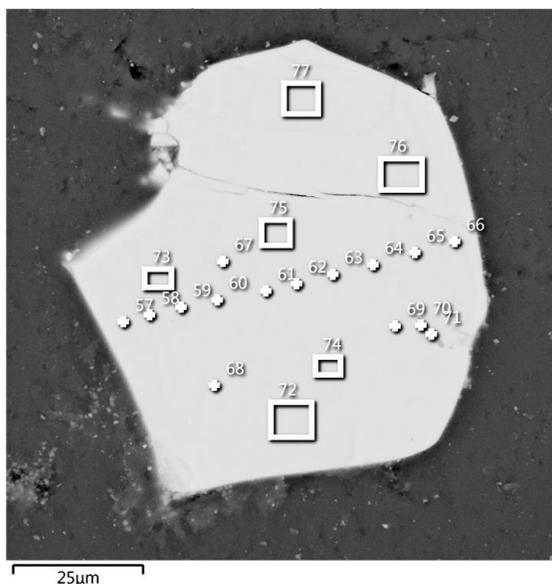


Рисунок 18. Образец зерна К-кимрита в отраженных электронах  
*КР-спектры К-кимрита и кокчетавита. Поляризационная зависимость КР-спектров К-кимрита*

Измерения КР-спектров К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) были выполнены с использованием спектрометра комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800. Для измерений использовался твердотельный лазер с длиной волны 532 нм, мощностью около 1 мВт. Спектры были зарегистрированы при стандартных условиях в геометрии обратного рассеяния со спектральным разрешением около  $2 \text{ см}^{-1}$ . Полученные спектры комбинационного рассеяния образца соответствуют К-кимриту [11]. Никаких других фаз, за исключением коэсита в виде микровключений, обнаружено не было.

### *Спектроскопия комбинационного рассеяния К-кимрита при высоком давлении*

Спектры комбинационного рассеяния К-кимрита изучались до давления 12 ГПа с использованием ячейки с алмазными наковальнями (типа Мао-Белл) [61]. В качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метанола этанола в объемном соотношении 4:1. Давление определялось с использованием флуоресценции рубина [62]. Измерения комбинационного рассеяния К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) проводились с использованием КР-спектрометра Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с твердотельным лазером 532 нм. Спектры регистрировались при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния при мощности лазера около 1 мВт и спектральном разрешении около  $2 \text{ см}^{-1}$ . Положения полос комбинационного рассеяния были обработаны с использованием функции Фойгта в программе Fityk 1.3.1 [63].

### *Монокристалльный рентгеноструктурный анализ К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )*

Для проведения монокристалльного рентгеноструктурного анализа при помощи поляризационного микроскопа был выбран монокристалл К-кимрита размером  $0.07 \times 0.05 \times 0.03 \text{ мм}^3$ . Данные были собраны на дифрактометре Oxford Diffraction Gemini Ultra R с CCD-детектором и излучением  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Сканирование производилось в режиме сканирования по оси  $\omega$  с шагом  $1^\circ$  и экспозицией 60 секунд на фрейм. После этого данные рентгеновской дифракции были проинтегрированы в программном пакете CrysAlisPro; структура решена прямым методом и уточнена помощью программного пакета SHELXL [58,59]. Возможная недостающая симметрия была проверена на кристаллографическом сервере Бильбао с помощью инструмента PSEUDO [66]. Детали сбора и уточнения данных перечислены в Таблице 1. Для визуализации кристаллической структуры использовалось программное обеспечение VESTA [67].

### *Монокристалльная рентгеновская дифракция К-кимрита под высоким давлением*

В Немецком национальном синхротронном центре (DESY) проводились эксперименты по монокристалльной рентгеновской дифракции К-кимрита под высоким давлением. Для исследования поведения К-кимрита от давления был выбран монокристалл размером приблизительно равным  $0.04 \times 0.03 \times 0.02$  мм<sup>3</sup>, который был помещен в ячейку с алмазными наковальнями (см. Рисунок 20). Неон использовался в качестве среды, передающей давление. Были использованы гasketы из рения толщиной 0.3 мм, которые были предварительно обдавлены до 50 мкм. Затем с помощью оборудования для лазерного сверления было сделано отверстие диаметром приблизительно 120 микрон, в которое был помещен кристалл К-кимрита, а также спектроскопический стандарт для измерения давления. Давление определялось с использованием флуоресценции рубина [62]. Давление в ячейке контролировалось с помощью газовой мембраны, а давление непосредственно вблизи образца измерялось до и после каждой съемки. Средняя погрешность определения давления составила 0.06 ГПа. Детали сбора данных и уточнения структуры К-кимрита от давления перечислены в Таблице 1.

Никаких признаков проникновения молекул Ne, такие как увеличение плотности электронов в гексагональных пустотах или межслоевом пространстве, во всем диапазоне давлений и после декомпрессии не наблюдалось. Это позволяет сделать вывод, что Ne не проникает в структуру при комнатной температуре и высоком давлении. После сброса давления структура возвращается в исходное состояние.

#### *Синтез дегидратированной формы (кокчетавит, $KAlSi_3O_8$ )*

Кокчетавит,  $KAlSi_3O_8$ , был получен путем дегидратации К-кимрита с использованием термовесов TG-50 термоаналитического комплекса Mettler TA-3000 при нагревании до 750°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Общая масса навески составляла около 9 мг. Общая потеря веса составила 6.9 мас. % и немного превышает

массовый процент  $\text{H}_2\text{O}$ , эквивалентный одной молекуле  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (6.07 мас. %). Несоответствие можно объяснить низкой точностью измерения вследствие малой массы навески и наличия на поверхности абсорбированной воды. Пик потери воды происходит при температуре около  $500^\circ\text{C}$  (см. Рисунок 19), что согласуется с данными Томпсона и соавт. [9].

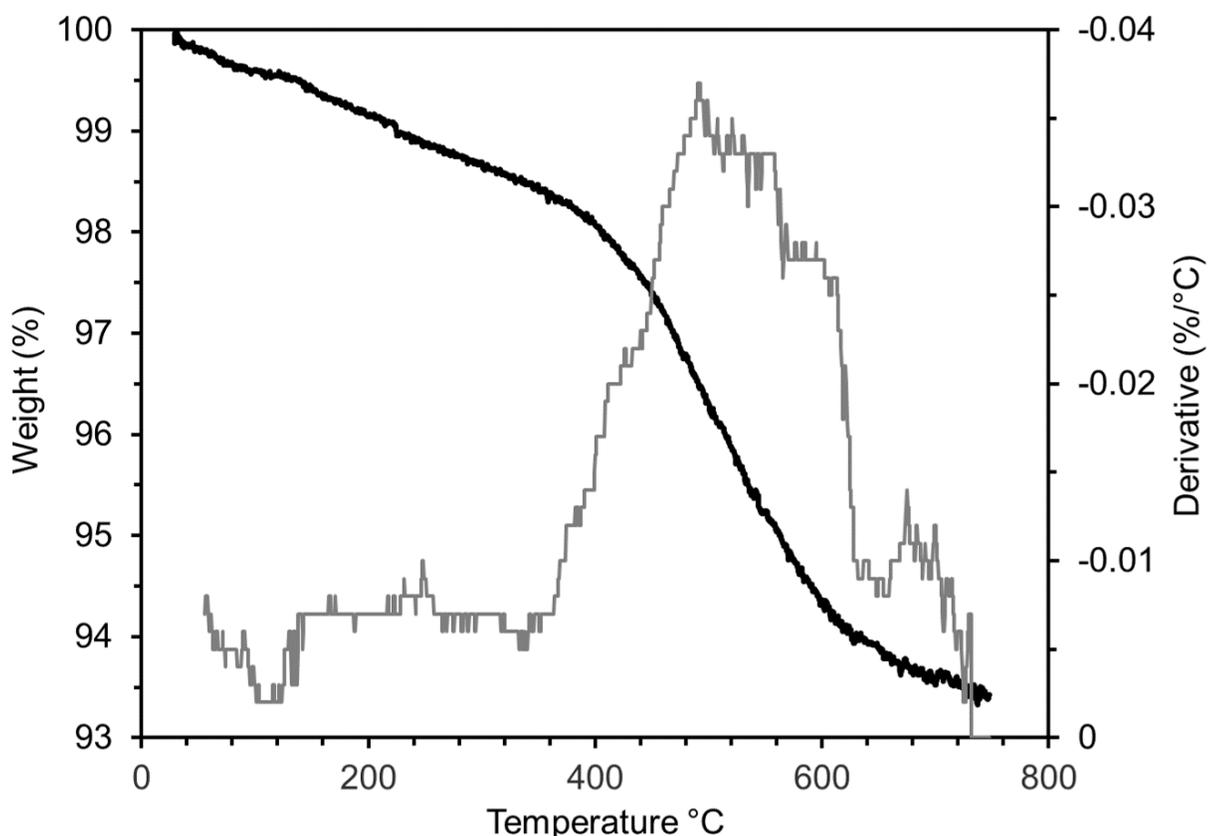


Рисунок 19. Кривая потеря веса (ТГ) и ее производная (ДТГ) К-кимрита

#### *Монокристалльная синхротронная рентгеновская дифракция кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )*

Для анализа монокристаллов дегидратированной формы К-кимрита (кокчетавита,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) была использована синхротронная рентгеновская дифракция. После дегидратации качество кристаллов ухудшилось, что препятствовало получению достоверных данных с помощью лабораторного дифрактометра. В связи с

этим, отбор кристалла и сбор дифракционных данных были проведены на линии P02.2 на немецком национальном электронном синхротроне (DESY) [68]. Измерения проводились с использованием пучка с длиной волны  $\lambda = 0.2897 \text{ \AA}$  (42.7 кэВ) и размером  $8 \times 3$  мкм. Дифракционные картины получены при вращении кристалла кокчетавита размером приблизительно  $0.04 \times 0.03 \times 0.02 \text{ мм}^3$  на  $\pm 30^\circ$  (шаг сканирования  $0.5^\circ$ , экспозиция 1 секунда на кадр) с применением детектора XRD 1621 (PerkinElmer) с высоким временным разрешением. После сбора данных они были обработаны программным обеспечением CrysAlisPro для индексации ячейки и интеграции; структура решена прямым методом и уточнена помощью программного пакета SHELXL [58,59]. Возможная недостающая симметрия была проверена на кристаллографическом сервере Бильбао с помощью инструмента PSEUDO [66]. Детали сбора и уточнения данных перечислены в Таблице 1. Для визуализации кристаллической структуры использовалось программное обеспечение VESTA [67].

#### *Монокристалльная рентгеновская дифракция кокчетавита под высоким давлением*

Высокобарические эксперименты по монокристалльной рентгеновской дифракции кокчетавита проводились в Немецком национальном синхротронном центре (DESY). Монокристалл кокчетавита размером  $0.04 \times 0.03 \times 0.02 \text{ мм}^3$  был отобран и помещен в ячейку с алмазными наковальнями (см. Рисунок 20). Аргон, в силу относительно большого размера молекулы, использовался в качестве среды передающей давление, как непроникающая в структуру среда. Были использованы гasketы из рения толщиной 0.3 мм, которые были предварительно обдавлены до 50 мкм. Затем с помощью оборудования для лазерного сверления были сделаны отверстия диаметром приблизительно 120 микрон, в которые был помещен кристалл кокчетавита, а также спектроскопический стандарт для измерения давления. Давление определялось с использованием флуоресценции рубина [62]. Давление в ячейке контролировалось с помощью газовой мембраны, а давление непосредственно вблизи образца измерялось до и после каждой съемки. Средняя погрешность определения

давления составила 0.06 ГПа. Детали сбора данных и уточнения структуры кокчетавита от давления перечислены в Таблице 3. В ходе обработки данных, не было выявлено фактов, указывающих на проникновение аргона в структуру, а именно такие как концентрация электронов в гексагональных кольцевых пустотах или в межслоевом пространстве во всем диапазоне давлений и после сброса давления. Следовательно, можно сделать вывод, что аргон не проникает в структуру при комнатной температуре и высоком давлении.

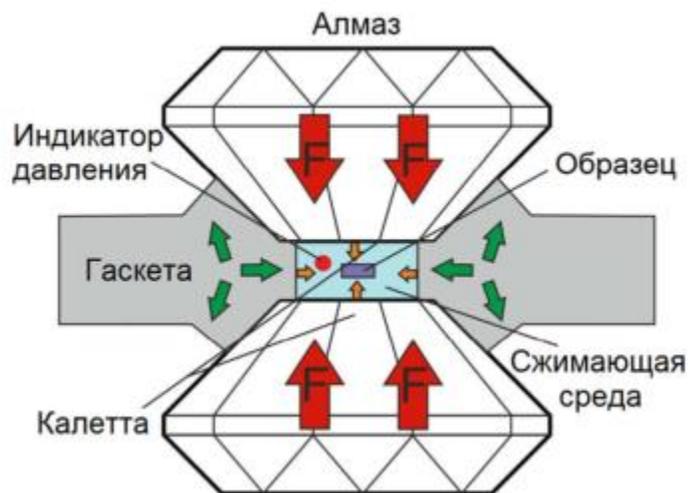


Рисунок 20. Схема устройства ячейки с алмазными наковальнями [69]

#### *Изучение азотсодержащего К-кимрита*

Образец азотсодержащего К-кимрита были синтезированы в ходе НР-НТ экспериментов при давлении 7.8 ГПа и температуре 1070°C в прессе высокого давления «БАРС». В качестве исходных реагентов использовались натуральный мусковит, меламин  $C_3H_6N_6$  и дистиллированная вода. Более подробно про условия синтеза, стартовые материалы и продукты реакций можно прочесть в статье Сокола и соавт. [23]. Согласно среднему индивидуальному анализу ЭДС-микроскопии пяти зерен азотсодержащего К-кимрита из данного эксперимента, среднее содержание азота в составе составляет 5.0(7) масс. %.

*КР-спектроскопия К-кимрита и азотсодержащего К-кимрита при высокой температуре*

Для КР-спектроскопического высокотемпературного исследования, были использованы кристаллы водного и азотсодержащего К-кимрита (5.0(7) масс. %). Размеры кристаллов были от 100 до 150 микрон. Эксперименты по нагреву проводились на нагревательно-замораживающем столике микроскопа THMS600-Linkam с точностью и стабильностью 0.01°C.

***Положения, выносимые на защиту***

- Структура минерала кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) имеет пространственную группу симметрии  $P6/mcc$  ( $Z = 8$ ); параметры  $a$  и  $c$  элементарной ячейки кокчетавита удвоены относительно параметров ячейки К-кимрита ( $P6/mmm$ ,  $Z = 1$ )
- При повышении давления до  $\sim 0.3$  ГПа кокчетавит ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) испытывает фазовый переход  $P6/mcc \rightarrow P\bar{6}c2$ ; при давлении выше 10 ГПа наблюдаются признаки несоразмерной модуляции. Фаза с симметрией  $P\bar{6}c2$  в диапазоне давлений 0.3 – 10 ГПа имеет параметры уравнения состояния Берча-Мурнагана второго порядка  $V_0 = 1486(3) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 59(2)$  ГПа.
- К-кимрит сохраняет исходную симметрию  $P6/mmm$  до давления  $\sim 8$  ГПа, а при дальнейшем повышении давления наблюдается появление спутных рефлексов, аналогичных наблюдавшимся у кокчетавита выше 10 ГПа. Сжимаемость К-кимрита в диапазоне давлений до 20 ГПа описывается уравнением Берча-Мурнагана третьего порядка с параметрами  $V_0 = 190.45(12) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 56.5(7)$  ГПа,  $K_0' = 3.2(12)$ ;
- В отличие от К-кимрита, в котором потеря «гостевых» молекул  $\text{H}_2\text{O}$  начинается при  $300^\circ\text{C}$  и заканчивается при  $500^\circ\text{C}$ , азотсодержащий ( $\sim 5\%$  мас.) К-кимрит сохраняет «гостевые» молекулы  $\text{N}_2$  до температуры  $550^\circ\text{C}$ , теряя их в узком диапазоне температур  $550\text{--}600^\circ\text{C}$ . В обоих случаях продуктом потери гостевых молекул является кокчетавит.

### *Степень достоверности и апробация результатов*

Результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа, представленные в данном исследовании, были верифицированы при помощи программного обеспечения CheckCIF, которое осуществляет детальную проверку структурных параметров и соответствие экспериментальных данных уточненным моделям, и PSEUDO, которое определяет корректность выбора пространственной группы с учетом симметрии и псевдосимметрии расположения атомов. Для обеспечения возможности независимой верификации первичные данные были опубликованы в формате CIF в приложениях к статьям. Представленные в диссертации результаты были опубликованы в следующих рецензируемых журналах:

1. **Alexandr V. Romanenko**, Sergey V. Rashchenko, Alexander G. Sokol, Andrey V. Korsakov, Yurii V. Seryotkin, Konstantin V. Glazyrin, and Kira Musiyachenko, "Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction", *American Mineralogist*, Volume 106, pages 404–409, (2021), 10.2138/am-2020-7407
2. Andrey V. Korsakov, **Alexandr V. Romanenko**, Alexander G. Sokol, Kira A. Musiyachenko, "Raman spectroscopic study of the transformation of nitrogen-bearing K-cymrite during heating experiments", *Journal of Raman Spectroscopy*, Volume 54, pages 1183-1190, (2023), 10.1002/jrs.6541
3. **Alexandr V. Romanenko**, Sergey V. Rashchenko, Konstantin V. Glazyrin, , Andrey V. Korsakov, Alexander G. Sokol, Konstantin A. Kokh, "Compressibility and pressure-induced structural evolution of kokchetavite, hexagonal polymorph of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , by single-crystal X-ray diffraction", *American Mineralogist*, Volume 109.7, (2024): 1284-1291,
4. **Alexandr V. Romanenko**, Sergey V. Rashchenko, Andrey V. Korsakov & Alexander G. Sokol "High pressure behavior of K-cymrite ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

crystal structure", *Physics and chemistry of minerals*, Volume 51, article number 36, (2024), 10.1007/s00269-024-01296-3

Результаты также были представлены в виде устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях:

1. Романенко, А. В. Кристаллическая структура и сжимаемость высокобарического  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и его дегидратированной формы / А. В. Романенко // МНСК-2020: Материалы 58-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–13 апреля 2020 года. – Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2020. – С. 148.
2. Романенко А.В., Ращенко С.В., Корсаков А.В., Глазырин К.В. Уравнение состояния и эволюция структуры кокчетавита при высоком давлении по данным монокристалльной рентгеновской дифракции / А. В. Романенко // ВЕСЭПМГ 2023: Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва, 11-12 апреля 2023 г. – Москва: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 2023. – С. 107.
3. Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Korsakov A.V. «High-pressure behavior of K-cymrite OH-band» / A.V. Romanenko // GeoRaman 2022: Book of Abstracts of 15th International GeoRaman Conference, г. Прага, Чехия, 29 августа – 1 сентября 2022,) – Prague: Charles University, 2022. – С. 58
4. Romanenko A.V., Rashchenko S.V., Korsakov A.V. «HPHT decomposition of K-cymrite ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )» / A.V. Romanenko // GeoRaman 2022: Book of Abstracts of 15th International GeoRaman Conference, г. Прага, Чехия, 29 августа – 1 сентября 2022,) – Prague: Charles University, 2022. – С. 59
5. Романенко, А. В. Сжимаемость и структурная эволюция при высоком давлении гексагонального полиморфна  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  по данным монокристалльной

рентгеновской дифракции / А. В. Романенко // МНСК-2022: Материалы 60-й Международной научной студенческой конференции, Новосибирск, 10–20 апреля 2022 года. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 2022. – С. 194.

6. Романенко, А. В. Ращенко С.В., Корсаков А.В. Разложение К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) при высоких РТ-параметрах / А. В. Романенко // ВЕСЭПМГ 2023: Тезисы докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, Москва, 11-12 апреля 2023 г. – Москва: Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, 2023. – С. 111.

## ГЛАВА 1. Кристаллические структуры К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ )

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа было установлено, что К-кимрит обладает высшей для данной топологии структуры гексагональной пространственной группой симметрии  $P6/mmm$  ( $Z = 1$ ) с параметрами ячейки  $a = 5.3361(3) \text{ \AA}$  и  $c = 7.7081(7) \text{ \AA}$ .

Таким образом, пространственная группа симметрии, предложенная на основе неверно определенной для кимрита ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) оказалась верной для К-кимрита (см. Таблицу 1).

Таблица 1. Детали сбора данных и уточнения структуры для К-кимрита и кокчетавита

	К-кимрит	Кокчетавит
Химическая формула	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
$M_r$	296.37	278.35
ПГС	$P6/mmm$	$P6/mcc$
$a, c$ (Å)	5.3361(3), 7.7081(7)	10.5757(3), 15.6404(6)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	190.08(3)	1514.94(10)
$Z$	1	8
Излучение	Mo $K\alpha$ , $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	Синхротрон, $\lambda =$ 0.2897 Å
Размер кристалла (мм)	$0.07 \times 0.05 \times 0.03$	$0.04 \times 0.03 \times 0.02$
Коррекция поглощения	Эмпирическая с использованием сферических гармоник	
Количество измеренных, независимых и наблюдаемых рефлексов ( $I > 2 \sigma$ )	2415, 127, 124	9272, 1455, 648
$R_{int}$	0.047	0.035
$(\sin \theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )	0.662	0.893

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR(F^2), S$	0.040, 0.091, 1.36	0.068, 0.264, 1.14
Количество параметров	17	44
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min} (\text{e}/\text{\AA}^3)$	0.65, -0.28	0.77, -1.81

Структура К-кимрита состоит из попарно соединенных через мостиковые атомы кислорода (атомная позиция O2) тетраэдрических сеток  $[(\text{Al},\text{Si})_2\text{O}_5]_{2\infty}$  мусковитого типа. Все шестичленные кольца тетраэдрических сеток имеют правильную гексагональную форму с Т-О-Т углом равным  $120^\circ$ . Попарно соединенные сетки образуют двойные тетраэдрические слои, внутри которых между смежными шестичленными кольцами находятся полости с объемом порядка  $\sim 100 \text{\AA}^3$  (см. Рисунок 21b). Полости заселены молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в расщепленной вдоль оси с позиции (см. Рисунок 22). Двойные тетраэдрические слои чередуются с катионами  $\text{K}^+$ , так что шестичленные кольца соседних слоев имеют общую ось, на которой и располагаются катионы. Таким образом, 12 атомов кислорода шестичленных колец координируют катионы  $\text{K}^+$ , образуя гексагональную призму. При этом расстояние ( $3.557(14) \text{\AA}$ ) до атома кислорода молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ , расположенной внутри двойного тетраэдрического слоя, не позволяет отнести ее к координации катионов  $\text{K}^+$ . Наличие одной позиции Al/Si согласуется с отсутствием упорядочения по данным ЯМР спектроскопии [8,11].

У К-кимрита отсутствуют характерные для моноклинного кимрита  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  признаки отклонения симметрии от гексагональной. Однако существует неоднозначность относительно наличия центра инверсии в структуре К-кимрита, то есть выбора между пространственной группой  $P6/mmm$  и ее нецентросимметричными подгруппами  $P622$  и  $P\bar{6}2m$ . Уточнение структуры в нецентросимметричных подгруппах не привело к заметному улучшению  $wR2$ -фактора, а также были получены высокие коэффициенты корреляции между

позиционными параметрами. Поэтому для К-кимрита была выбрана пространственная группа  $P6/mmm$  как наиболее симметричная.

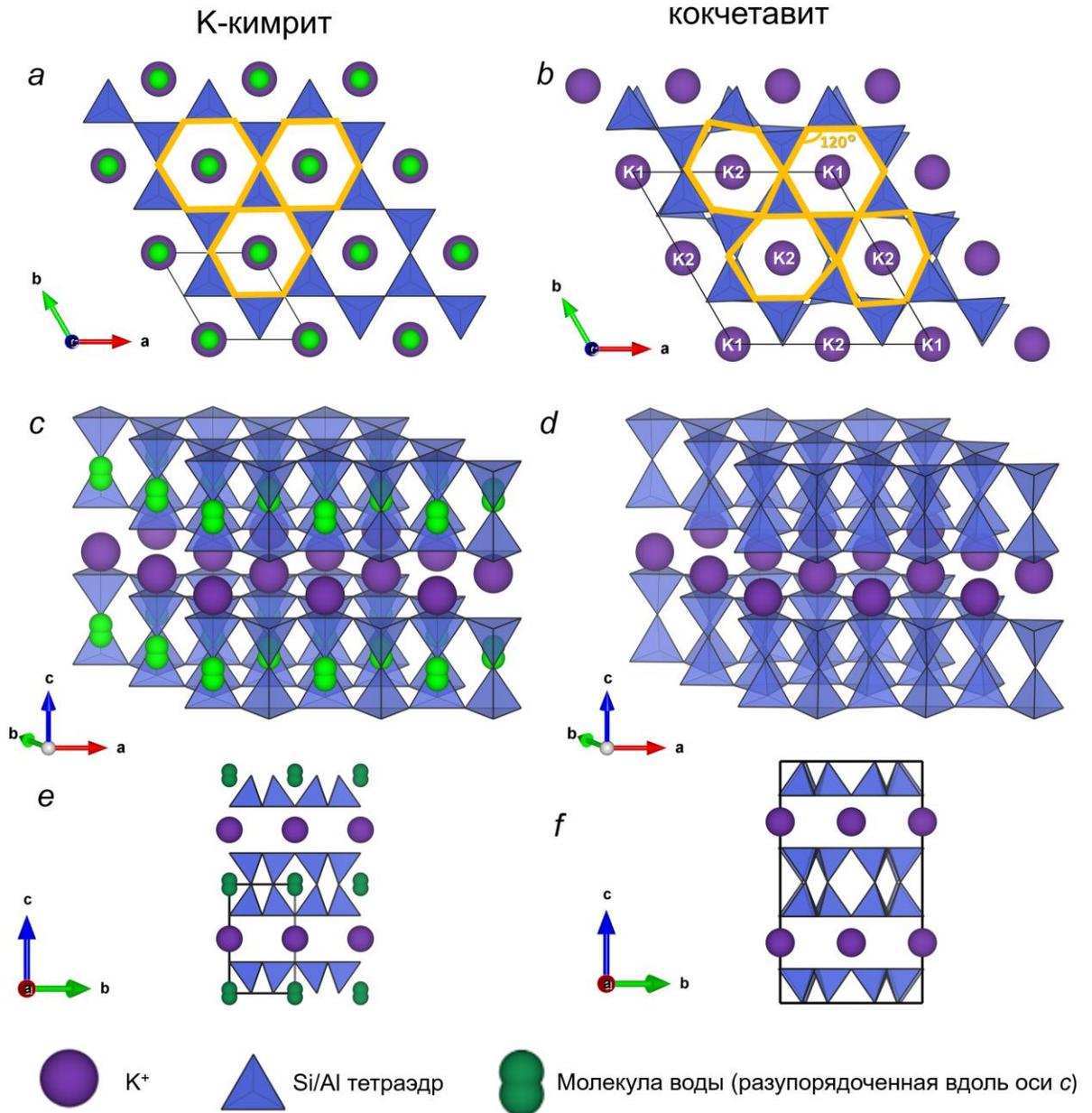


Рисунок 21. Вид вдоль направления  $[001]$  структур К-кимрита (а) и кокчетавита (б); вид структур К-кимрита (с) и кокчетавита (д) в перспективе; вид вдоль направления  $[100]$  структур К-кимрита (е) и кокчетавита (ф). Атомы К представлены большими сферами в межслоевом пространстве, молекулы  $H_2O$  – маленькими сферами в полостях двойных тетраэдрических слоев.

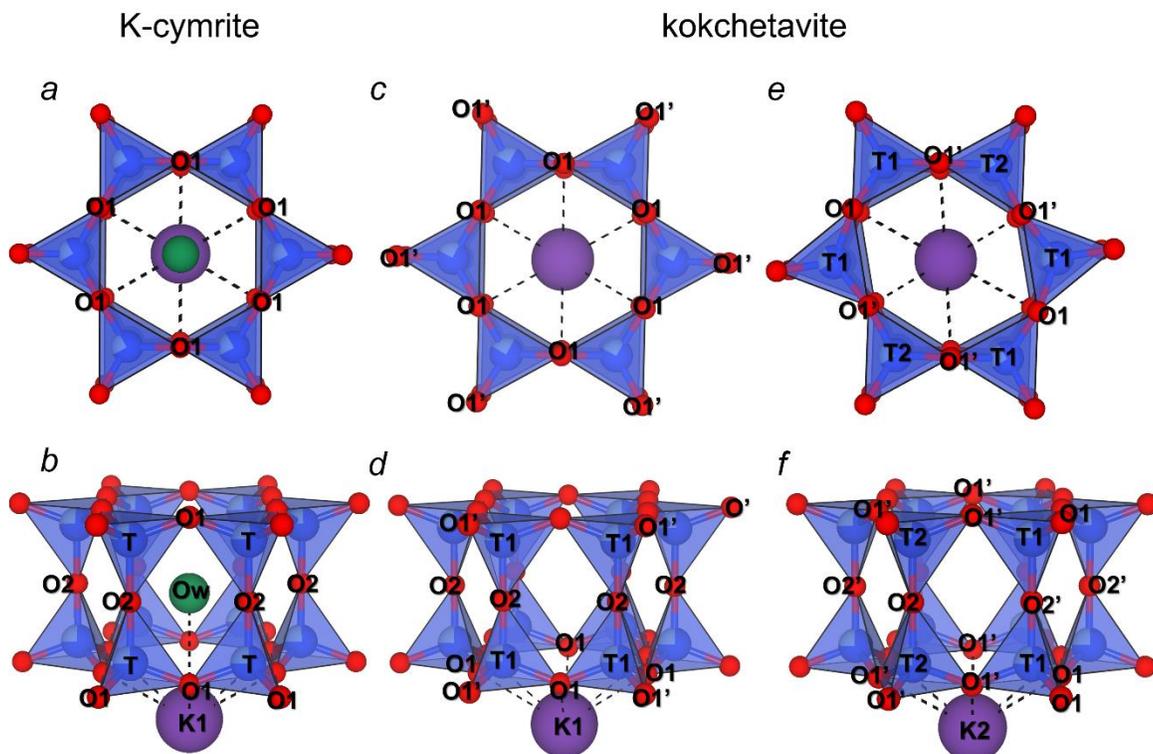


Рисунок 22. Сравнение двойных колец К-кимрита (а, b) и кокчетавита (с-f).

Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  в позиции Ow окружена шестью апикальными атомами кислорода в позициях O2, на расстоянии  $\text{Ow-O2} = 3.0951(13) \text{ \AA}$  достаточно для образования водородных связей (см. Рисунок 22). В результате, ковалентные OH-связи молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ориентируются в плоскости (001), что подтверждается данными поляризованной КР-спектроскопии и частотой полосы OH-колебаний  $3545 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующей расстоянию Ow-O около  $3.1 \text{ \AA}$  [70]. Водородные связи ограничивают расстояние между Ow и O2, и таким образом предотвращают возможное снижение симметрии вследствие деформации кольца.

В отличие от других изоструктурных фаз, таких как кокчетавит ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), дмиштейнбергит ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), гексацельсиан  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , кимрит  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [35,37,71–73], К-кимрит обладает идеальной гексагональной симметрией  $P6/mmm$ , что диктуется большим размером катионов  $\text{K}^+$  и наличием воды в полости, ограничивающей деформацию двойных тетраэдрических колец.

Хотя угол Т-О-Т равный  $180^\circ$  обычно считается неблагоприятным для силикатов, в структуре К-кимрита атомы кислорода O2 занимают частные позиции (позиция Вайкоффа 2с) (см. Таблицу 2), благодаря чему угол Т-О2-Т составляет ровно  $180^\circ$ . При уточнении в ромбической подгруппе *Сттт*, в которой атомы кислорода (O2) занимают общую позицию, угол Т-О2-Т также статистически значимо не отличается от  $180^\circ$ , составляя  $179.8(3)^\circ$ .

Таблица 2. Структурные параметры К-кимрита и кокчетавита

К-кимрит						
	x	y	z	U <sub>eq</sub>	Заселенность	Позиции Вайкоффа
K1	0	0	1/2	0.0357(9)	1	1b
Si1	2/3	1/3	0.2116(2)	0.0143(5)	3/4	4h
Al1	2/3	1/3	0.2116(2)	0.0143(5)	1/4	4h
O1	1/2	1/2	0.2865(4)	0.0242(9)	1	6i
O2	2/3	1/3	0	0.0202(14)	1	2c
Ow	0	0	0.0386 (17)	0.031(4)	1/2	2e
кокчетавит						
K1	0	0	1/4	0.0346(4)	1	2a
K2	1/2	1/2	1/4	0.0343(3)	1	6f
Si1	0.82106(6)	0.66639(5)	0.39630(3)	0.0174(2)	3/4	24m
Al1	0.82106(6)	0.66639(5)	0.39630(3)	0.0174(2)	1/4	24m
Si2	2/3	1/3	0.39632(6)	0.0233(3)	3/4	8h
Al2	2/3	1/3	0.39632(6)	0.0233(3)	1/4	8h
O1	0.74378(19)	0.75543(17)	0.35856(12)	0.0485(6)	1	24m
O1'	0.7291(2)	0.49937(13)	0.35856(10)	0.0343(4)	1	24m
O2	0.8219(2)	0.6666(2)	1/2	0.0214(4)	1	12l
O2'	2/3	1/3	1/2	0.0264(7)	1	4d

Т-О-Т угол, равный  $180^\circ$ , может релаксироваться за счет изгибных колебаний Т-О-Т вблизи среднего положения [74]. Эту гипотезу подтверждает поляризационная зависимость интенсивности линии  $833\text{ см}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния, которая может быть интерпретирована как асимметричный изгиб Т-О2-Т, перпендикулярный [001], вызванный отклонением угла Т-О2-Т от  $180^\circ$ .

Поляризационная оптическая микроскопия и рентгеновская дифракция показали, что К-кимрит сохраняет монокристаллическое состояние при дегидратации в безводную фазу (кокчетавит), что свидетельствует о высокой проницаемости кристаллической структуры для молекул воды по крайней мере при высокой температуре.

Помимо К-кимрита, пространственная группа  $P6/mmm$  с  $Z = 1$ , ранее также приписывалась его дегидратированной форме – кокчетавиту [9,13]. Эксперименты, проведенные в данной работе, выявили несоответствия в предложенной ячейке и пространственной группе симметрии для кокчетавита ( $KAlSi_3O_8$ ). Нами были выявлены сверхструктурные рефлексy, указывающие на удвоение параметров  $a$  и  $c$  (см. Рисунок 23), что приводит к увеличению объема элементарной ячейки в 8 раз ( $Z = 8$ ). Проведенный анализ систематических погасаний указывает на пространственную группу  $P6/mcc$ .

В отличие от К-кимрита, кокчетавит ( $KAlSi_3O_8$ ) имеет пространственную группу  $P6/mcc$  с удвоенными параметрами ячейки по всем направлениям  $a = b = 10.5757(3) \text{ \AA}$  и  $c = 15.6404(6) \text{ \AA}$  ( $Z = 8$ ). В работе показано, что структура кокчетавита включает как правильные (I-го типа), так и искаженные (II-го типа) шестичленные кольца, что обуславливается, главным образом, отсутствием стабилизирующих молекул  $H_2O$  в полостях двойных тетраэдрических слоев (см. Рисунок 1d).

В структуре кокчетавита расстояния от катионов  $K^+$  в позиции K1, находящихся на оси колец I-го типа, до атомов кислорода этих колец сохраняются эквивалентными друг другу. Таким образом, координационный полиэдр позиции K1 остается правильной гексагональной призмой. В то же время, расстояния между  $K^+$  в позиции K2 и атомами кислорода шестичленных колец II-го типа становятся неэквивалентными друг другу, так что координационный полиэдр оказывается искаженной гексагональной призмой.

Важным отличием структуры кокчетавита является увеличенное межслоевое расстояние и уменьшенное расстояние между центрами шестичленных колец в пределах тетраэдрической сетки.

Кокчетавит представляет собой гексагональный полиморф калиевого полевого шпата ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) с параметрами  $a = 10.5757(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.6404(6) \text{ \AA}$  [73] (см. Рисунок 21б). В отличие от структуры К-кимрита, где водородные связи предотвращают деформацию правильных шестиугольных колец, структура кокчетавита имеет два типа колец: правильные и искаженные. В отличие от гексагонального полиморфа анортита — минерала дмиштейнбергита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $P312$ ), у которого степень искажения гексагональных колец в структуре, определяется тетраэдрическим углом поворота  $\alpha$ , равным  $22.1^\circ$ , и от К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $P6/mmm$ ) с идеальными двойными тетраэдрическими слоями с гексагональными кольцами у которых все углы равны  $120^\circ$ , структура кокчетавита состоит из 25 % правильных гексагональных колец (I тип) и 75 % слабоискаженных колец с углом поворота  $\alpha$ , равным  $3.7^\circ$  (II тип) (см. Рисунок 22). Это явление объясняется, с одной стороны, слабостью связей К—О, не способных исказить тетраэдрические слои, а с другой стороны, отсутствием неупорядоченной молекулы воды в полости гексагонального кольца, что снимает ограничение по симметрии эквивалентных водородных связей с атомами кислорода кольца, что приводит к деформации.

В структуре кокчетавита расстояния от катионов  $\text{K}^+$  в позиции К1, находящихся на оси колец I-го типа, до атомов кислорода этих колец сохраняются эквивалентными друг другу ( $3.1453(17) \text{ \AA}$ ). Таким образом, координационный полиэдр позиции К1 остается правильной гексагональной призмой. В то же время, расстояния между  $\text{K}^+$  в позиции К2 и атомами кислорода шестичленных колец II-го типа становятся неэквивалентными друг другу ( $3.1382(17)$ ,  $2.9617(19)$  и  $3.327(2) \text{ \AA}$ ), так что координационный полиэдр оказывается искаженной гексагональной призмой.

Согласно приложению теории групп к пространственным группам симметрии, максимальные подгруппы пространственной группы относятся либо к «klassengleich» (типа  $k$ ), либо к «translationengleich» (типа  $t$ ). В первом случае подгруппа имеет ту же точечную группу, что и исходная пространственная группа, но иной набор трансляций. Во втором случае набор трансляций сохраняется. В случае, когда подгруппа типа  $k$  имеет тот же символ пространственной группы, что и исходная пространственная группа, она называется изоморфной (типа  $i$ ).

Понижение симметрии в процессе превращения К-кимрит  $\rightarrow$  кокчетавит соответствует следующей последовательности:

$$P6/mmm - i4, a' = 2a, c' = c \rightarrow P6/mmm - k2, c' = 2c \rightarrow P6/mcc,$$

т.е. через гипотетическую фазу с промежуточной с пространственной группой  $P6/mmm$  и удвоенным параметром  $a$ . Поскольку в процессе перехода К-кимрит  $\rightarrow$  кокчетавит происходит потеря молекул  $H_2O$ , этот переход не может рассматриваться как переход второго рода, и, следовательно, наличие упомянутой промежуточной фазы не является необходимым.

Разница нормированных значений объемов элементарной ячейки ( $V/Z$ ) между кокчетавитом и К-кимритом составляет  $0,71 \text{ \AA}^3$  ( $-0.3\%$ ). Как и в предыдущих исследованиях [9,13], при дегидратации К-кимрита в кокчетавит наблюдается удлинение вдоль оси  $c$  ( $+1.5\%$ ) и сжатие по  $a$  ( $-0.9\%$ ), по сравнению со структурой К-кимрита.

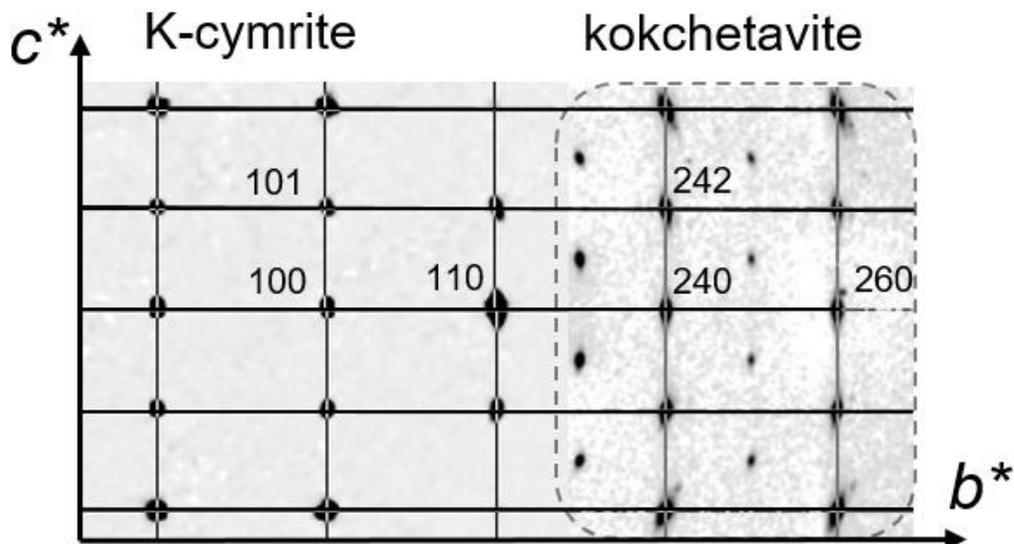


Рисунок 23.  $(1kl)$  плоскость обратной решетки К-кимрита (слева) в сравнении с соответствующей плоскостью  $(2kl)$  кокчетавита (справа).

Таким образом, по данным расшифровки кристаллических структур К-кимрита ( $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ ) и кокчетавита ( $KAlSi_3O_8$ ) можно заключить:

- К-кимрит обладает наивысшей для данной топологии структуры гексагональной пространственной группой симметрии  $R\bar{6}/m\bar{3}m$ . Его структура состоит из катионов калия, чередующихся со слоями двойных тетраэдрических слоев в полостях которых расположены молекулы  $H_2O$ , предотвращающие деформацию правильных гексагональных колец.
- Кокчетавит, в отличие от К-кимрита, имеет пространственную группу  $R\bar{6}/m\bar{3}c$  с удвоенной ячейкой вдоль всех направлений; его структура включает как правильные гексагональные кольца, так и слегка искаженные, и не содержит молекул воды.
- Дегидратация К-кимрита с образованием кокчетавита происходит с сохранением монокристаллического состояния, что свидетельствует о проницаемости структуры для молекул воды при высокой температуре.

## ГЛАВА 2. Кристаллическая структура кокчетавита при высоком давлении

Кристаллическая структура и сжимаемость кокчетавита при высоких давлениях были исследованы *in situ* до 11.8 ГПа с помощью монокристаллической синхротронной рентгеновской дифракции (см. Таблицу 3 и раздел Методология и методы исследования).

Таблица 3. Детали сбора данных и уточнения структуры кокчетавита при высоком давлении

$P$ , ГПа	ПГС	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_{int}$	$RI[F^2 > 3\sigma(F^2)],$ $wR(F^2),$ $S$	Количество независимых рефлексов / количество параметров	Количество запрещенных в $P6_3/mc2$ с $a' = a/2$ рефлексов с $I > 3\sigma(I)$
0.0001	$P6/mcc$	10.5757(3)	15.6404(6)	1514.94(10)	0.035	0.068, 0.264, 1.14	1455/44	-
0.3(12)	$P\bar{6}c2$	10.551(7)	15.30(3)	1475(3)	0.066	0.128, 0.301, 2.17	539/42	66
0.80(6)	$P\bar{6}c2$	10.541(2)	15.30(3)	1472(3)	0.063	0.119, 0.283, 1.97	538/44	71
1.8(11)	$P\bar{6}c2$	10.484(2)	15.139(3)	1441.0(5)	0.043	0.075, 0.171, 1.70	586/44	15
2.9(2)	$P\bar{6}c2$	10.440(2)	15.020(3)	1417.8(5)	0.039	0.075, 0.167, 1.72	581/44	15
4.3(11)	$P\bar{6}c2$	10.389(2)	14.906(3)	1393.4(5)	0.054	0.084, 0.188, 1.63	728/44	9

5.3(14)	$P\bar{6}c2$	10.354(2)	14.825(3)	1376.3(5)	0.049	0.084, 0.187, 1.94	558/44	4
7.0(10)	$P\bar{6}c2$	10.304(2)	14.611(3)	1343.5(5)	0.049	0.089, 0.196, 1.78	602/44	4
8.7(12)	$P\bar{6}c2$	10.266(2)	14.523(3)	1325.5(5)	0.059	0.084, 0.194, 1.75	555/44	6
10.4(18)	$P\bar{6}c2$	10.227(2)	14.283(3)	1293.9(4)	0.154	0.085, 0.215, 1.44	479/44	4
0.0001*	$P6/mcc$	10.5794(3)	15.6379(6)	1515.76(8)	0.070	0.131, 0.205, 1.61	428/26	-

\*после сброса давления

Модификация с пространственной группой  $P6/mcc$ , стабильная при атмосферном давлении (далее – кокчетавит-I), при первом же приложенном давлении 0.3 ГПа переходит в модификацию с пространственной группой  $P\bar{6}c2$  (далее кокчетавит-II) с уменьшением объема на 2.7%. Этот переход обусловлен искажением шестичленных колец I-го типа, угол дитригонального разворота которых изменяется с 0 до 2° (при этом соответствующий угол колец II-го типа составляет 4°) (см. Рисунок 24).

При дальнейшем повышении давления с 0.8 до 1.8 ГПа угол дитригонального разворота увеличивается до 10-11° для обоих типов колец (см. Рисунок 25). Поскольку при этом геометрия колец I-го и II-го типа становится очень близкой, в структуре возникает псевдосимметрия  $P6_3/mc2$  с  $a' = a/2$ , выражающаяся в резком уменьшении интенсивности рефлексов, запрещенных данной пространственной группой (см. Таблицу 3 и Рисунок 24). Эти рефлексы, однако, сохраняются вплоть до давления 10.8 ГПа.

Расстояния от катионов  $K^+$  (в обеих позициях K1 и K2) до трех пар атомов кислорода координирующих их шестичленных колец при дитригональном развороте увеличиваются, а до других трех пар – сокращаются. Вклад шести укорачивающихся связей K–O в сумму валентных усилий координационного полиэдра (гексагональной призмы) возрастает с ~60 до ~80% в полиэдрах, образованных кольцами I-го типа, и с ~70 до ~80% в полиэдрах, образованных кольцами II-го типа (см. Рисунок 28). Это приводит к тому, что при давлении 1.8 ГПа три пары атомов кислорода выходят из координации  $K^+$ , и координация катионов меняется с гексагональной призматической на октаэдрическую.

При повышении давления до 10.4 ГПа происходит дальнейшее увеличение угла дитригонального разворота до  $\sim 15^\circ$ , сопровождаемое увеличением вклада шести коротких связей K–O в сумму валентных усилий координационного полиэдра  $K^+$  до 85%, позволяющим говорить о переходе  $K^+$  в октаэдрическую координацию. При этом симметрия структуры становится все ближе к надгруппе  $P6_3/mcm$  с  $a' = a/2$ , характерной для таких аналогов как разупорядоченный дмиштейнбергит ( $Ca_2Al_2Si_2O_8$ ) [71] и гексацельзиан ( $BaAl_2Si_2O_8$ ) [75].

При повышении давления с 10.4 до 11.8 ГПа наблюдается появление сателлитных рефлексов, свидетельствующих о возникновении модуляции (см. Рисунок 29). Мы предполагаем, что наблюдаемая модуляция имеет природу, аналогичную описанной в статье Болотиной и соавт. [35] для кимрита  $BaAl_2Si_2O_8 \cdot H_2O$ .

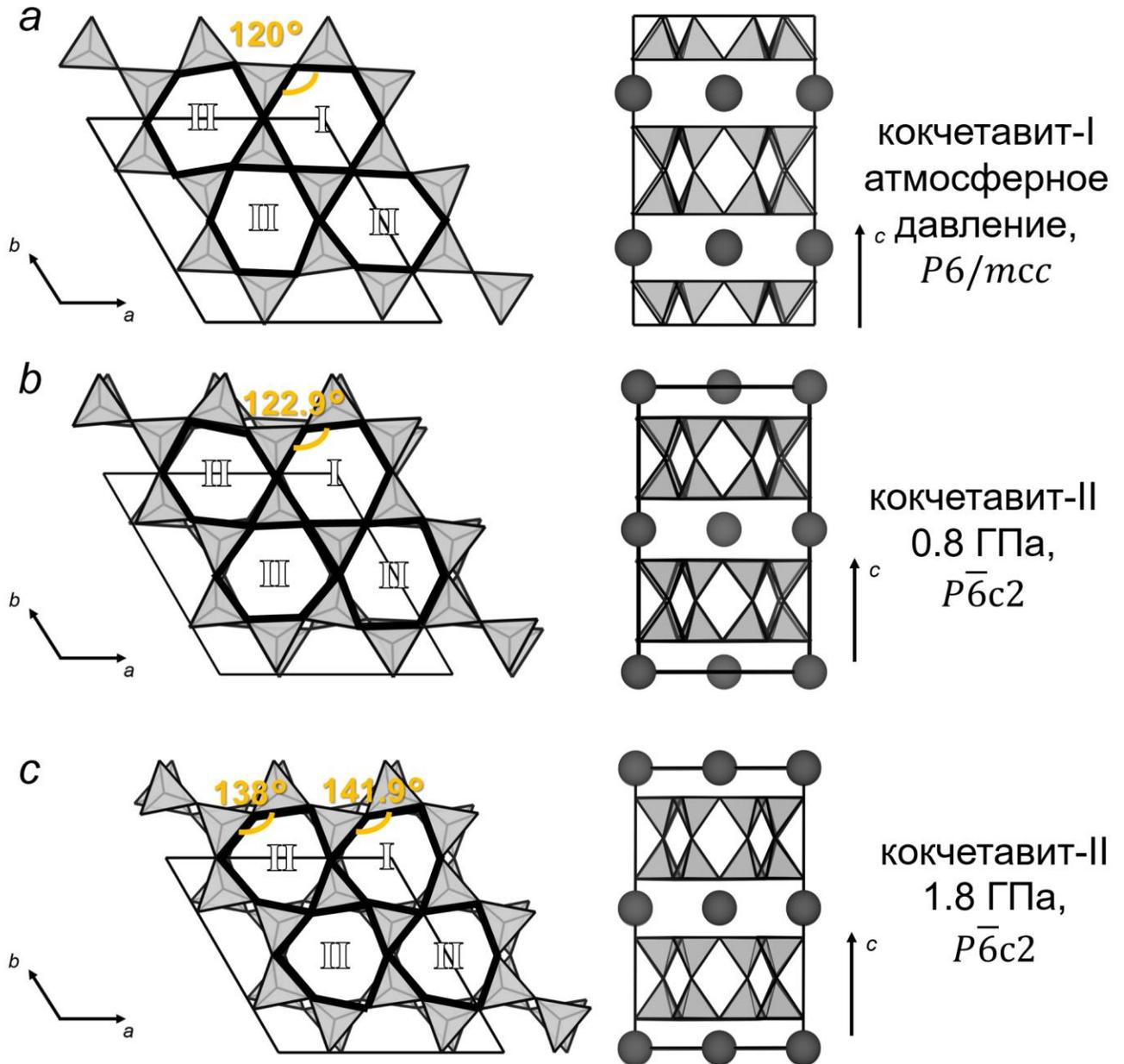


Рисунок 24. Эволюция структуры кокчетавита при высоком давлении.

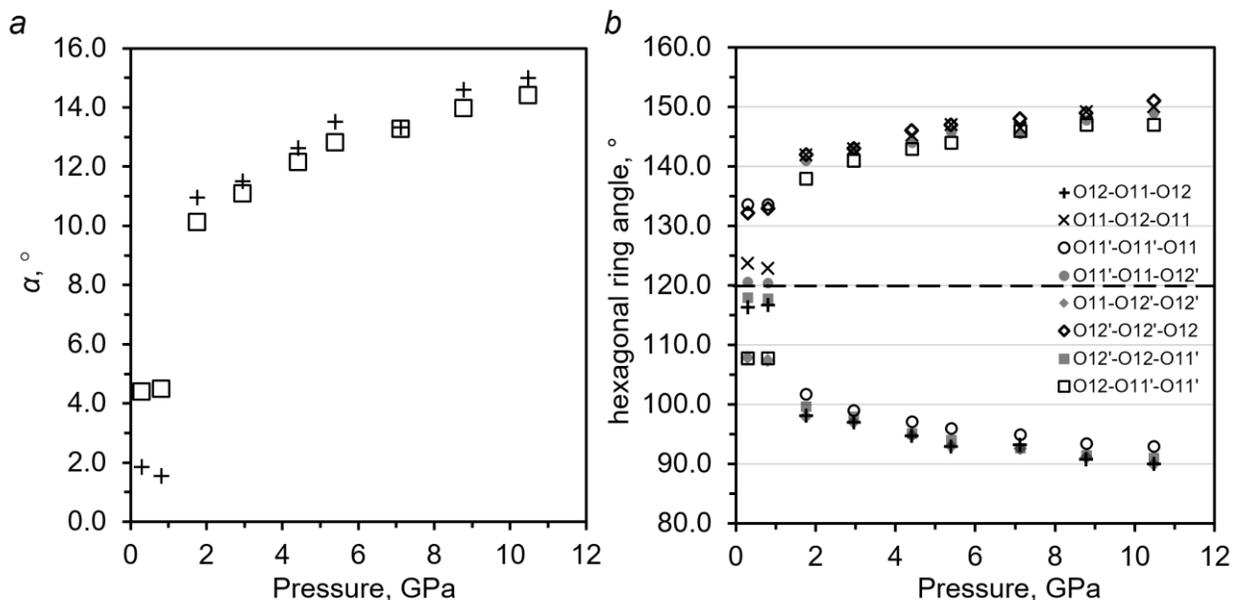


Рисунок 25. (а) эволюция «дигригонального угла разворота»  $\alpha$  с давлением. Крестики и пустые квадраты обозначают искаженные и правильные кольца (I и II тип) соответственно; (b) изменение угла гексагональных колец.

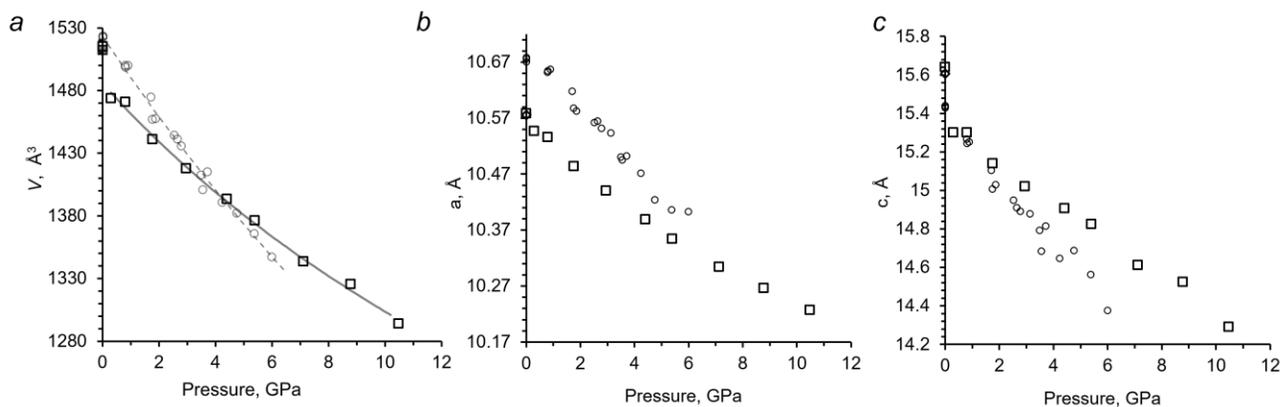


Рисунок 26. Зависимость параметров элементарных ячеек кокчетавита и К-кимрита (умноженные до  $Z = 8$ ) от давления. Квадраты соответствуют параметрам кокчетавита; серая сплошная линия показывает уравнение состояния Берча-Мурнагана 2-го порядка для точек данных  $V/V_0$  для кокчетавита; серые кружки и пунктирная линия представляют собой параметры и уравнение состояния К-кимрита из [8], соответственно.

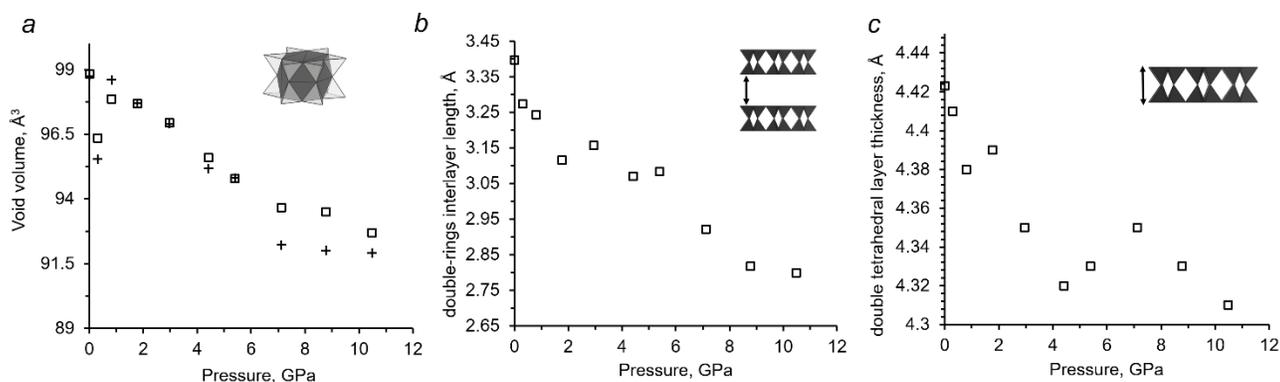


Рисунок 27. Зависимость от давления в структуре кокчетавита: (а) объема пустот в шестичленных кольцах (см. вставку на картинке); (б) межслоевое расстояние между двойными кольцами; (с) длина двойного слоя вдоль оси  $c$ . Квадраты и кресты представляют собой правильные и искаженные кольца (I и II тип) соответственно.

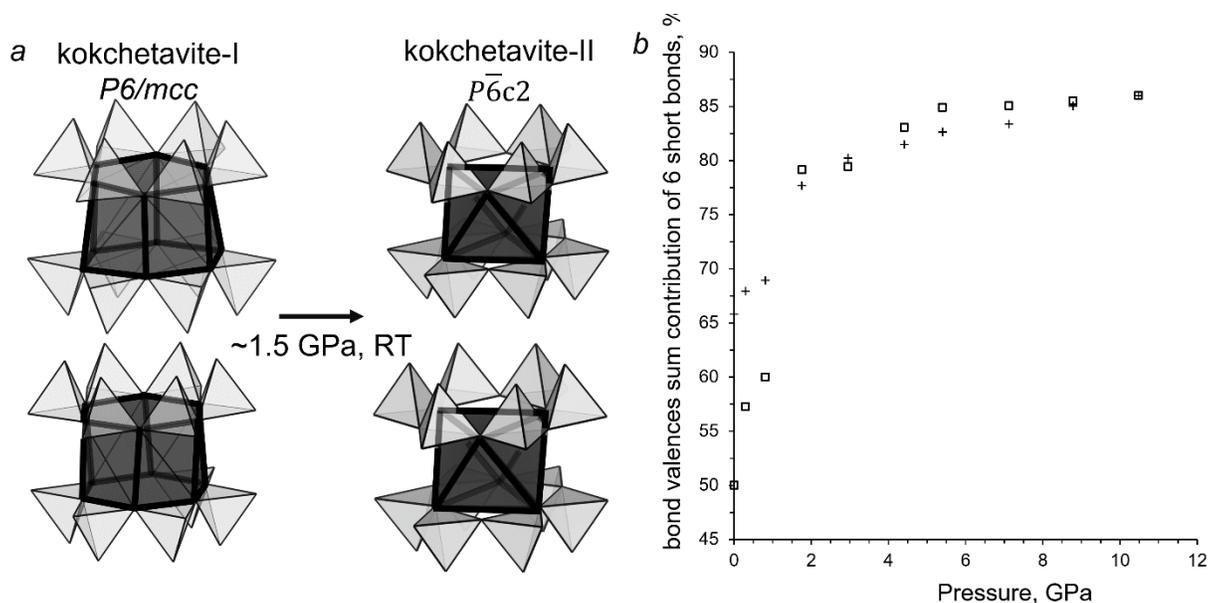


Рисунок 28. Превращение полиэдров O–K–O из искаженных и неискаженных шестиугольных призм в октаэдры кокчетавите; (б) вклад шести коротких связей в сумму валентностей связей с давлением (рассчитано по данным [76]), за 100% бралась сумма валентных усилий двенадцати связей гексагональной призмы.

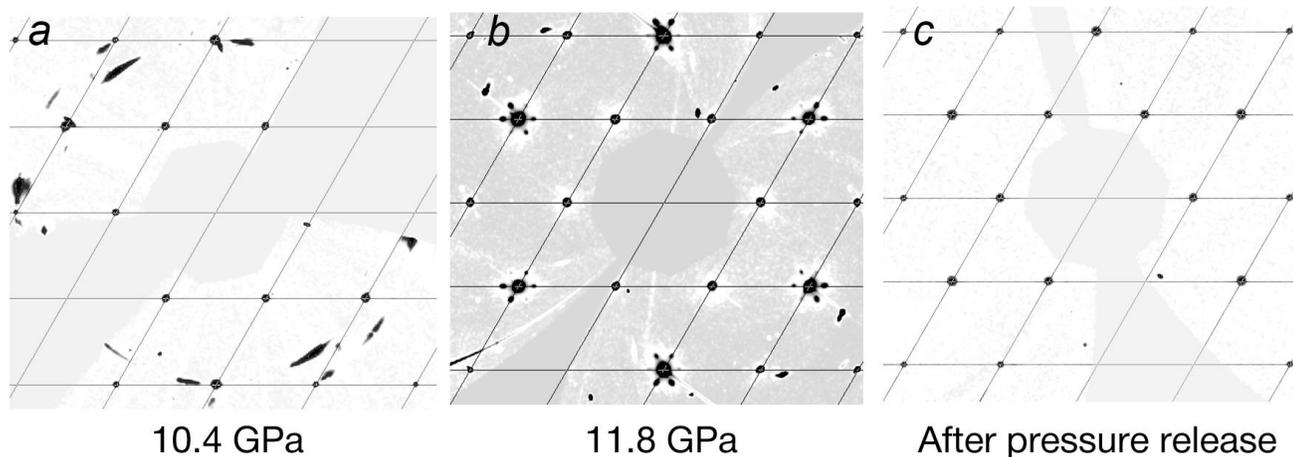


Рисунок 29. Развертки обратного пространства плоскости (hk0) при 10.4 и 11.8 ГПа, а также после сброса давления.

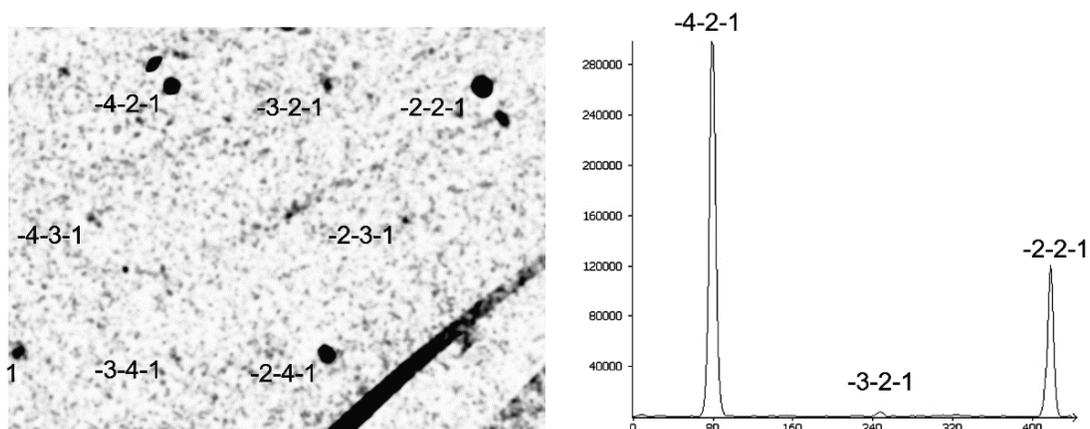


Рисунок 30. Развертка обратного пространства плоскости (001) на давлении 1.8 ГПа.

Интенсивные рефлексы относятся к разрешенным пространственной группой псевдосимметрии  $P6_3/mst$  с  $a' = a/2$ .

После сброса давления структура кокчетавита возвращается к исходному монокристаллическому состоянию с пространственной группой  $P6/mcs$ .

Для фазы кокчетавит-II в диапазоне давлений 0.3 – 10.4 ГПа были рассчитаны параметры уравнения состояния Берча-Мурнагана второго порядка [77]:  $V_0 = 1486(3) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 59(2) \text{ ГПа}$ .

*Таким образом, по данным изучения эволюции кристаллической структуры кокчетавита при сжатии до 11.8 ГПа можно заключить:*

- При давлении 0.3 ГПа кокчетавит-I с пространственной группой  $R\bar{6}/mcs$  трансформируется в кокчетавит-II с пространственной группой симметрии  $R\bar{6}cs2$  вследствие дитригонального искажения гексагональных колец. К уменьшению объема приводят как сокращение межслоевого расстояния, так и уменьшение объема полости, образованной спаренными гексагональными кольцами, вследствие дитригонального искажения последних.*
- С дальнейшим увеличением давления до 1.8 ГПа увеличивается угол дитригонального разворота колец, что приводит к переходу  $K^+$  в октаэдрическую координацию.*
- При давлении свыше 10.4 ГПа на дифракционных картинах появляются сателлитные рефлексы, указывающие на возникновение несоразмерной модуляции, подобной описанной для минерала кимрита.*
- Обнаруженные фазовые переходы являются полностью обратимыми и после сброса давления структура возвращается в исходное монокристаллическое состояние.*

### ГЛАВА 3. Кристаллическая структура К-кимрита при высоком давлении

Поведение структуры К-кимрита при высоких давлениях было исследовано *in situ* до 20.2 ГПа методом монокристаллической синхротронной рентгеновской дифракции.

В отличие от кокчетавита, где фазовый переход происходит при 0.3 ГПа из пространственной группы  $P6/mcc$  в  $P\bar{6}c2$ , К-кимрит сохраняет исходную симметрию вплоть до давления 7.3 ГПа. В противоположность поведению кокчетавита, где основным механизмом сжатия является сокращение межслоевого расстояния и дитригонализация колец, в структуре К-кимрита при повышении давления до ~8 ГПа дитригонализации колец не наблюдается, а сжатие происходит, главным образом, за счет сокращения межслоевого расстояния (см. Рисунок 32b). Это явление связано с присутствием в полостях двойного тетраэдрического слоя молекул  $H_2O$ , которые предотвращают искажение каркаса.

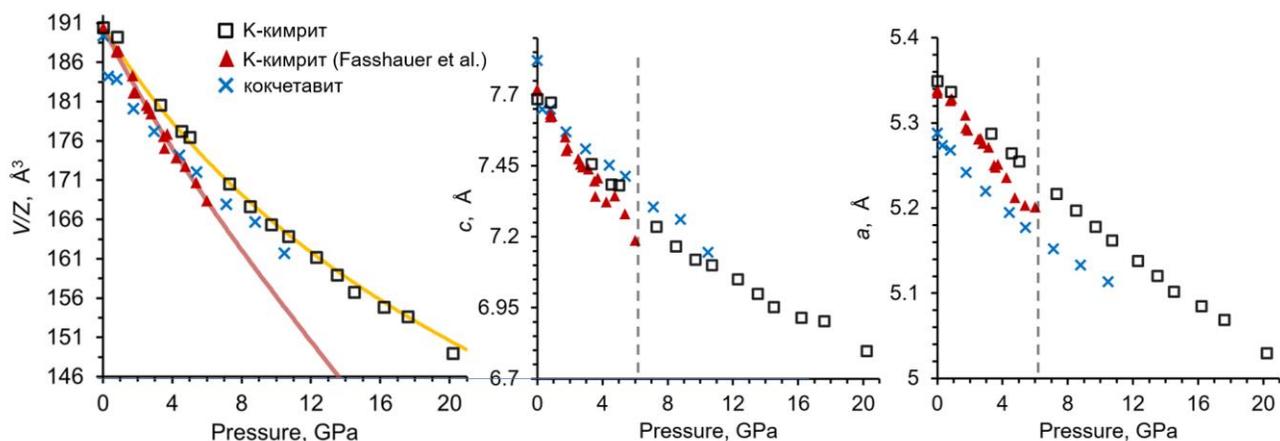


Рисунок 31. Зависимость параметров элементарной ячейки К-кимрита от давления.

Квадраты соответствуют параметрам К-кимрита; желтая сплошная линия показывает уравнение состояния третьего порядка Берча-Мурнагана; Красные треугольники и синие кресты представляют параметры К-кимрита и кокчетавита, соответственно (приведённые к  $Z = 1$ ).

Таблица 4. Детали сбора данных и уточнения структуры.

$P$ , ГПа	ПГС	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$R_{\text{int}}$	$R1[F^2 > 2\sigma(F^2)],$ $wR(F^2), S$	Количество независимых рефлексов / количество параметров
0.0001	$P6/mmm$	5.3361(3)	7.7081(7)	190.08(3)	0.047	0.040, 0.091, 1.36	127 / 17
0.83(1)	$P6/mmm$	5.3345(3)	7.6610(7)	189.24(2)	0.038	0.096, 0.176, 2.35	141 / 11
3.31(5)	$P6/mmm$	5.2865(3)	7.4310(7)	180.56(2)	0.052	0.093, 0.165, 2.00	130 / 11
4.54(7)	$P6/mmm$	5.2645(3)	7.3750(7)	177.02(2)	0.074	0.118, 0.180, 1.99	124 / 11
5.01(8)	$P6/mmm$	5.2556(3)	7.3340(7)	176.5(2)	0.056	0.124, 0.187, 2.29	130 / 11
7.3(19)	$P6/mmm^*$	5.2163(3)	7.2360(7)	170.52(2)	0.056	0.121, 0.176, 2.19	121 / 11
8.5(2)	$P6/mmm^*$	5.1972(3)	7.1160(7)	167.63(2)	0.053	0.147, 0.199, 2.45	125 / 11
9.7(14)	$P6/mmm^*$	5.1782(3)	7.1170(7)	165.34(2)	0.055	0.133, 0.203, 2.69	112 / 11
10.7(2)	$P6/mmm^*$	5.1610(3)	7.0930(7)	163.84(2)	0.059	0.137, 0.197, 2.37	109 / 11
12.3(2)	$P6/mmm^*$	5.1374 (3)	7.0270 (7)	161.19 (2)	0.062	0.119, 0.204, 2.42	106 / 11
13.5(14)	$P6/mmm^*$	5.1209(3)	6.9910(7)	158.95(2)	0.060	0.100, 0.184, 2.24	103 / 11
14.5(2)	$P6/mmm^*$	5.0991(3)	6.9410(7)	156.74(2)	0.054	0.099, 0.202, 2.53	107 / 11
16.2(18)	$P6/mmm^*$	5.0814(3)	6.9049(7)	154.83(2)	0.056	0.090, 0.189, 2.23	105 / 11
17.59(7)	$P6/mmm^*$	5.0669(3)	6.8818(7)	153.64(2)	0.048	0.120, 0.224, 2.30	109 / 11
20.2(17)	$P6/mmm^*$	5.0252(3)	6.7438(7)	148.95(2)	0.051	0.146, 0.289, 1.96	108 / 11

\*не учитывались сателлитные рефлексy

Расстояния между катионами  $K^+$  и атомами кислорода координирующих его шестичленных колец остаются эквивалентными за счет симметрически «зафиксированной» формы колец (см. Рисунок 32а). При этом при давлении 3.3 ГПа расстояние до кислорода молекулы  $H_2O$ , расположенной внутри двойного тетраэдрического слоя, становится сопоставимым с расстоянием между калием и атомами кислорода шестичленных колец, позволяя отнести молекулу  $H_2O$  к координации  $K^+$ . При атмосферном давлении расстояние  $K-O_w$  (3.557(14) Å) заметно больше длины связи  $K$  с атомами кислорода кольца (3.1348(17) Å), однако при давлении 3.3 ГПа расстояние до атома кислорода молекулы  $H_2O$   $K-O_w$  (3.08(5) Å), расположенной внутри двойного тетраэдрического слоя, становится сопоставимым с расстоянием между калием и атомами кислорода шестичленных колец  $K-O$  (3.130(8) Å), позволяя отнести молекулу  $H_2O$  к координации  $K^+$ .

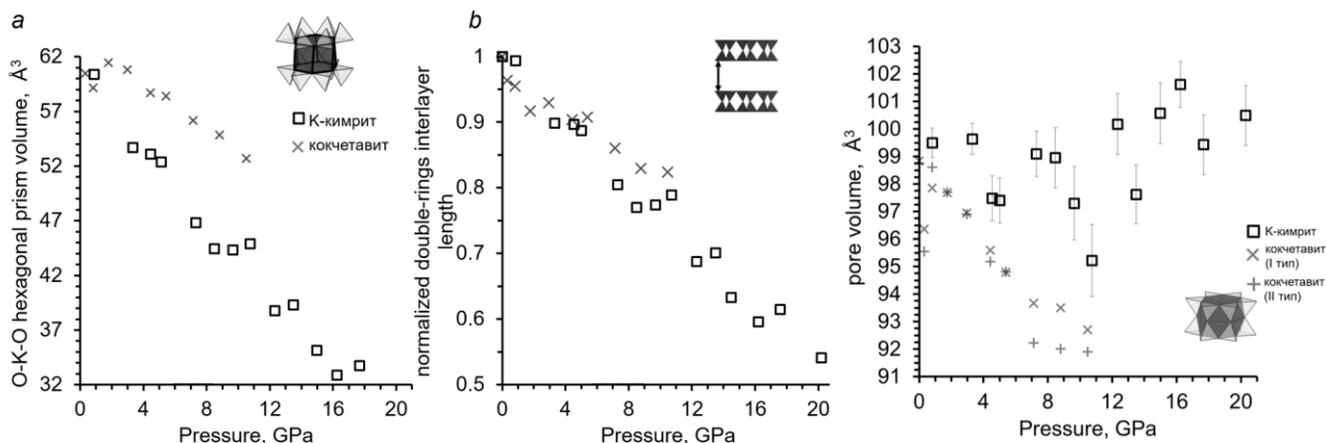


Рисунок 32. Зависимость от давления для кимрита и кокчетавита: (а) объема гексагональной призмы полиэдра О–К–О; (б) – нормированного межслоевого расстояния между двойными кольцами; (с) – объем полости между шестичленными кольцами (см. вставку). Квадраты соответствуют параметрам К-кимрита, серые крестики – параметрам кокчетавита

При давлении выше ~8 ГПа на дифракционных картинах К-кимрита появляются сателлитные рефлексы (см. Рисунок 33), аналогичные наблюдавшимся у кокчетавита выше ~11 ГПа (см. Рисунок 29) и указывающие на возникновение модуляции структуры. В то же время, в диапазоне давлений 8 – 20 ГПа приближенную (без учета модуляции) структуру можно по-прежнему уточнить в пространственной группе  $R\bar{6}/mmm$ . При увеличении давления с 7.3 ГПа до 8.5 ГПа вектор модуляции значительно возрастает с  $0.09a^*$  до  $0.15a^*$  (см. Рисунок 34), после чего до давления 16.2 ГПа вектор модуляции плавно возрастает до  $0.16a^*$ , а при дальнейшем увеличении давления снижается до  $0.15a^*$ .

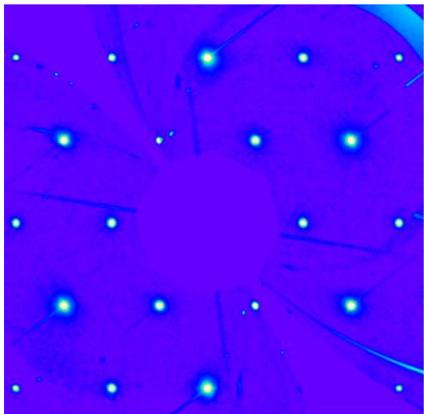
Мы наблюдаем значительно меньшую сжимаемость элементарной ячейки К-кимрита в сравнении с данными Фассхауэра и соавт. [8] (см. Рисунок 31). Рассчитанное уравнение состояния Берча-Мурнагана третьего порядка для К-кимрита имеет коэффициенты  $V_0 = 190.45(12) \text{ \AA}^3$ ,  $K_0 = 56(7) \text{ ГПа}$ ,  $K_0' = 1.3(10)$  (см. Таблицу 5)

( $K_p$  существенно не отличается от 4). Модуль объемного сжатия  $K_0 = 56.5(7)$  для К-кимрита, полученный в данной работе, значительно отличается от модуля сжатия полученного в статье Фассхауэра и соавт. ( $K_0 = 45(2)$ ) [8]. Данное расхождение вероятно связано с тем, что в работе Фассхауэра и соавт. [8] использовался вазелин в качестве среды передающей давление, которая обладает высокой степенью негидростатичности.

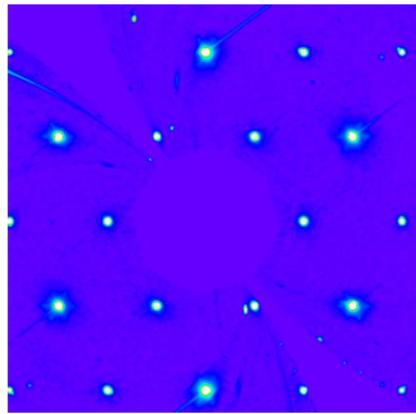
Кривые уравнений состояния для кокчетавита-II и К-кимрита (согласно данным [8]) представлены на Рисунке 31, а коэффициенты в сравнении с другими KAlSi-фазами приведены в Таблице 5.

Таблица 5. Коэффициенты уравнений состояния Берча-Мурнагана для алюмосиликатов, содержащих калий.

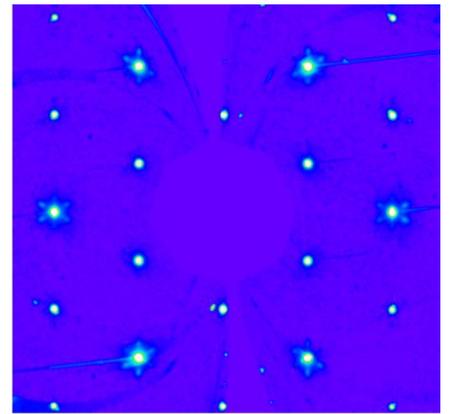
	К-кимрит [8]	К-кимрит	Кокчетавит-II	Si-вадеит [78]	Микроклин [79]	Либерманит [80]
$V_0/Z, \text{ \AA}^3$	190.29(1)	190.45(12)	185(4)	180.28(9)	179.9(3)	105.24(1)
$K_0, \text{ ГПа}$	45(2)	56.5(7)	59(2)	97(3)	58.3(2.0)	201.4(7)
$K_0'$	1.3(10)	3.2(12)	4.0	4.0	4.0	4.0



5.0 GPa



7.3 GPa



8.5 GPa

Рисунок 33. Плоскость  $(hk0)$  обратной решетки К-кимрита при (а) 5.0 ГПа и (б) 7.3 и (с) 8.5 ГПа.

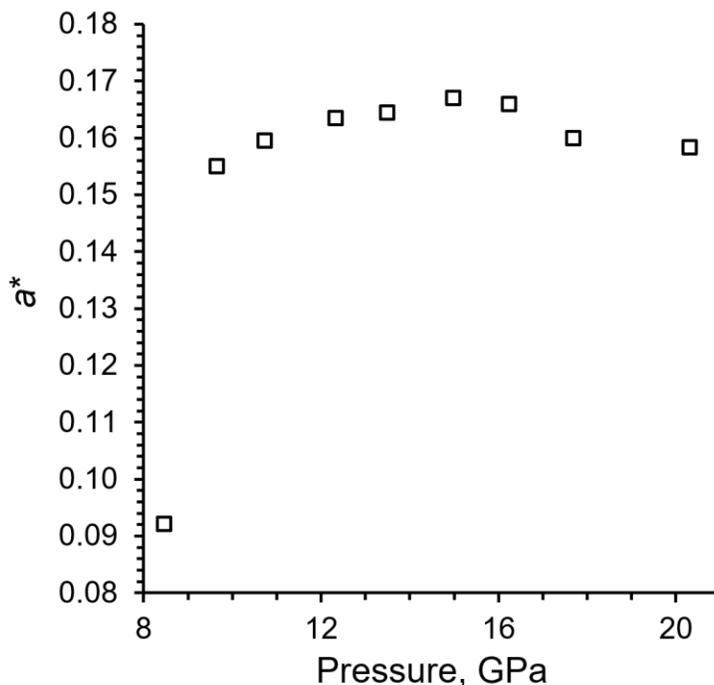


Рисунок 34. Изменение вектора несоразмерной модуляции с давлением.

Таким образом, по результатам исследований *K*-кимрита ( $KAlSi_3O_8 \cdot H_2O$ ) при давлениях до 20 ГПа можно заключить:

- *K*-кимрит сохраняет свою исходную гексагональную симметрию  $R\bar{6}/m\bar{m}m$  до давления 7.3 ГПа. При достижении этого давления на дифракционных картинах появляются сателлитные рефлексы, аналогичные наблюдавшимся в кокчетавите при 11.8 ГПа. Успешное уточнение структуры в немодулированной гексагональной пространственной группе  $R\bar{6}/m\bar{m}m$  говорит о том, что средняя структура модулированной фазы наследует гексагональную симметрию.
- В отличие от кокчетавита, в котором уменьшение объема при сжатии происходит как за счет сокращения межслоевого расстояния, так и за счет уменьшения объема полости, образованной спаренными гексагональными

*кольцами, в K-кимрите в уменьшение объема вносит вклад главным образом сокращение межслоевого расстояния.*

- *Обнаруженные фазовые переходы являются полностью обратимыми и после сброса давления структура возвращается в исходное монокристаллическое состояние.*
- *Использование в эксперименте гидростатической среды и более широкого диапазона давлений позволило существенно уточнить (относительно ранних публикаций) модуль объемного сжатия K-кимрита, составляющий  $K_0 = 56.5(7)$  ГПа.*

## ГЛАВА 4. КР-спектроскопия К-кимрита

Основные линии КР-спектра К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) при комнатной температуре и атмосферном давлении находятся на частотах  $115 \text{ см}^{-1}$ ,  $381 \text{ см}^{-1}$  и  $833 \text{ см}^{-1}$  (см. Рисунок 36), а также дублета в области ОН-колебаний на  $3546 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ , симметричное растяжение) и  $3619 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_3$ , антисимметричное растяжение).

Полученный КР-спектр кокчетавита (см. Рисунок 35b) отличается от спектра К-кимрита характерным небольшим смещением основных линий в более высокочастотную область и отсутствием линии ОН-колебаний, что согласуется с данными Канзаки и соавторов [11].

КР-спектр азотсодержащего К-кимрита ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot (\text{N}_2)_{0.48}(\text{NH}_3)_{0.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.41}$ ) характеризуется основными линиями на частотах  $114 \text{ см}^{-1}$ ,  $385 \text{ см}^{-1}$  и  $822 \text{ см}^{-1}$ , смещенными относительно водного аналога. Дублет ОН-колебаний расположен на частотах  $3552 \text{ см}^{-1}$  и  $3626 \text{ см}^{-1}$ . КР-спектр азотсодержащего К-кимрита также содержит высокоинтенсивную узкую линию на частоте  $2337 \text{ см}^{-1}$  и более слабоинтенсивную на  $3345 \text{ см}^{-1}$ . В работе Сокола и соавт. [23] эти две линии были приписаны к колебаниям молекул  $\text{N}_2$  и молекул аммиака ( $\text{NH}_3$  -  $\nu_3$ , антисимметричные колебания), соответственно. Однако другие линии характеристические линии молекулы  $\text{NH}_3$ , которые появляются на частотах  $3337 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_1$ , симметричное растяжение),  $950 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_2$ , симметричный изгиб, зонтичное движение) и  $1627 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_4$ , антисимметричные изгибные движения) [83] в наших образцах не наблюдались.

К-кимрит ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) имеет отчетливую спайность перпендикулярную оси  $c$  (см. Рисунок 35), что позволило измерить спектры комбинационного рассеяния при различных ориентациях образца. Была получена поляризационная зависимость интенсивностей линий  $833 \text{ см}^{-1}$  и ОН-области (см. Рисунок 35) в следующих ориентациях (обозначение Порту):



Поляризационная зависимость линий на  $833\text{ см}^{-1}$  и в ОН-области указывает на принадлежность данных колебаний к симметрии типа  $E_{2g}$ , а присутствие линии  $381\text{ см}^{-1}$  во всех ориентациях подтверждает принадлежность к симметрии  $A_{1g}$  (см. Рисунок 35). Такая поляризационная зависимость интенсивности линии ОН-области свидетельствует о том, что ориентация ковалентных водородных связей между молекулами  $H_2O$  и шестичленными кольцами почти перпендикулярна  $[001]$ . В то же время, поляризационная зависимость линии  $833\text{ см}^{-1}$ , связанная с изгибными колебаниями Т–О–Т-групп, свидетельствует о том, что ее возникновение связано с

асимметричным изгибом Т-О2-Т-групп перпендикулярно [001] (см. Рисунок 35).

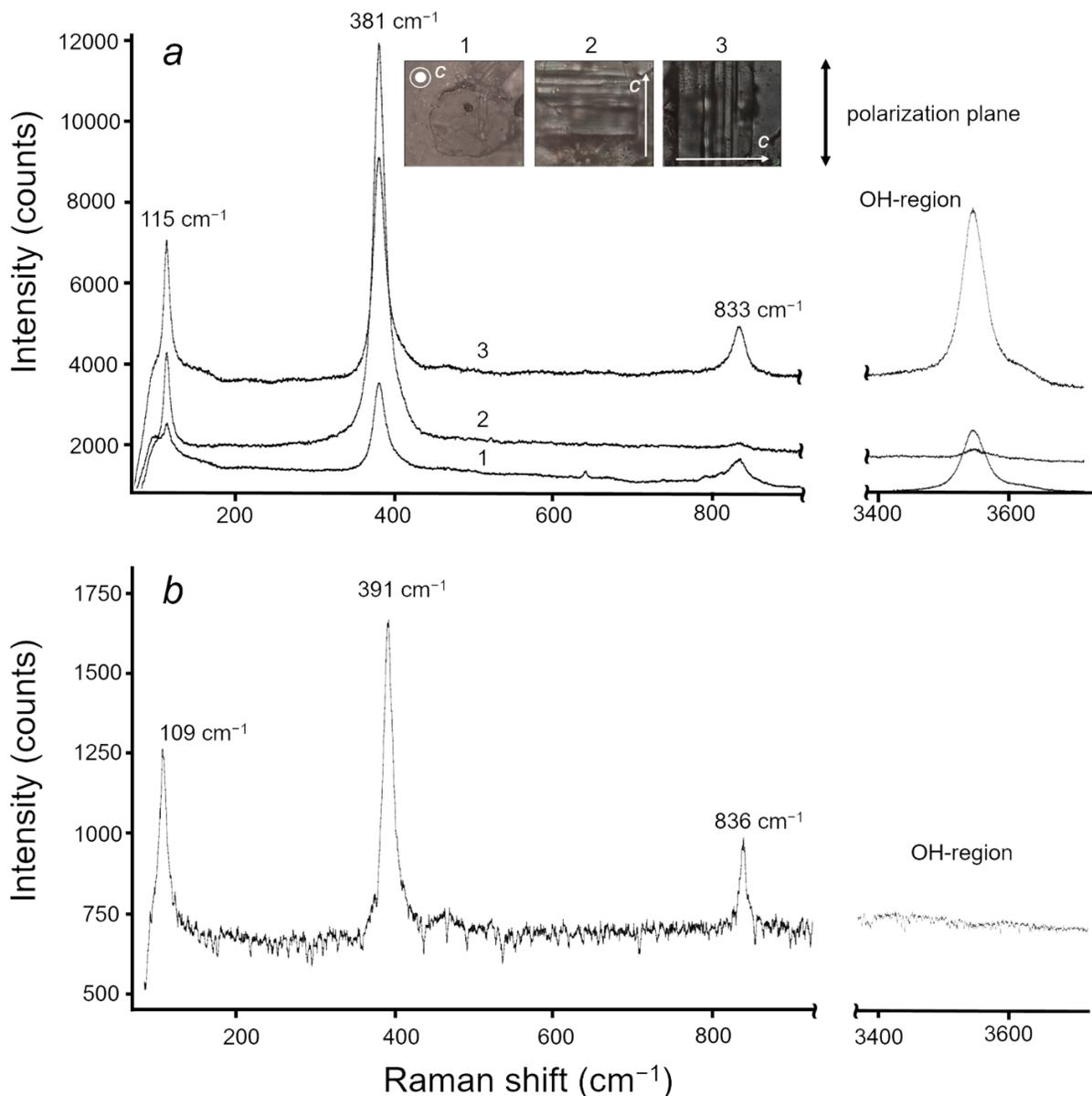


Рисунок 35. (а) КР-спектры К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) в зависимости от поляризации; (б) неполяризованный спектр кокчетавита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

#### *Зависимость КР-спектров при высокой температуре*

Наиболее интенсивная линия КР-спектра ( $381 \text{ cm}^{-1}$  при комнатной температуре) водного К-кимрита ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) с повышением температуры плавно смещается в высокочастотную область (см. Рисунок 37). Аналогично экспериментам Канзаки и

соавт. [11], наиболее выраженные изменения КР-спектров (резкое изменение частот и уменьшение интенсивности дублета ОН-колебаний) наблюдаются в интервале температур от 300 до 500°C и связаны с процессом дегидратации К-кимрита. Положение КР-линии 115  $\text{см}^{-1}$  остается неизменным в пределах погрешности измерений в диапазоне температур от 24 до 300°C, а затем резко уменьшается от 115 до 110  $\text{см}^{-1}$  в интервале температур от 300°C до 500°C. В отличие от линий 115  $\text{см}^{-1}$  и 382  $\text{см}^{-1}$ , частота линии 833  $\text{см}^{-1}$  систематически сдвигается в низкочастотную область при повышении температуры до 450°C с 833 до 828  $\text{см}^{-1}$ . При дальнейшем нагревании до 550°C частота увеличивается с 828 до 830  $\text{см}^{-1}$  (см. Рисунок 38).

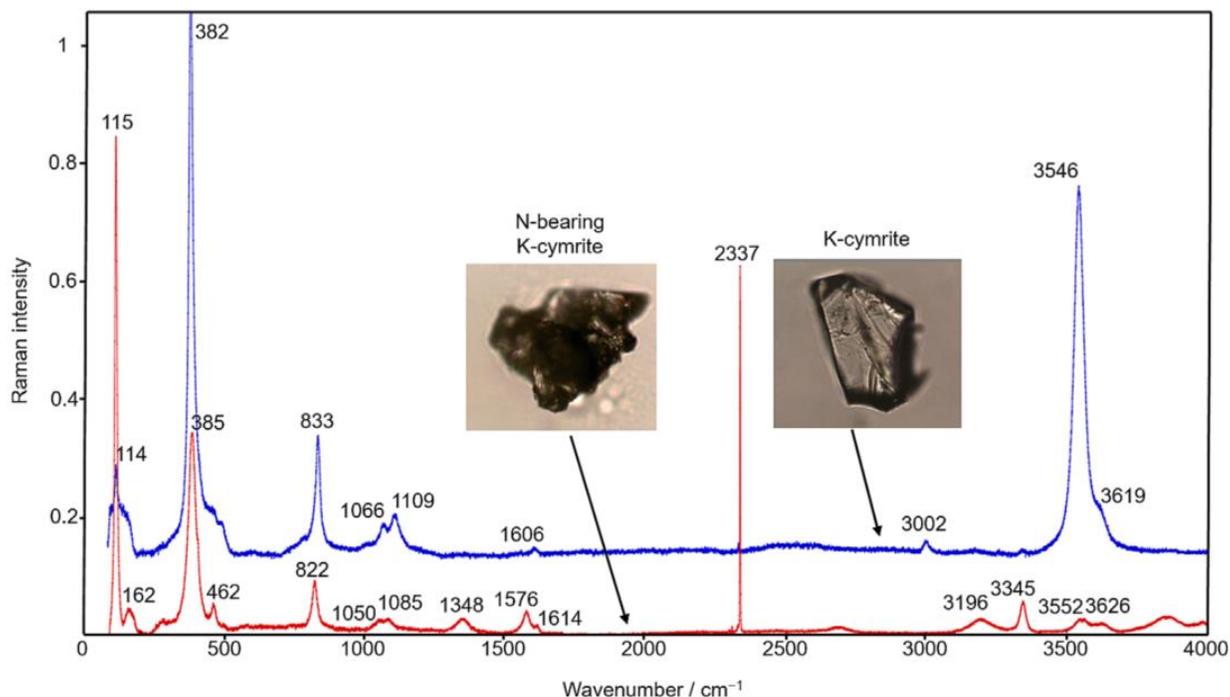


Рисунок 36. Спектры комбинационного рассеяния «чистого» К-кимрита

$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – синий цвет; и азотсодержащего К-кимрита

$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot (\text{N}_2)_{0.48}(\text{NH}_3)_{0.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.41}$  – красный цвет в комнатных условиях.

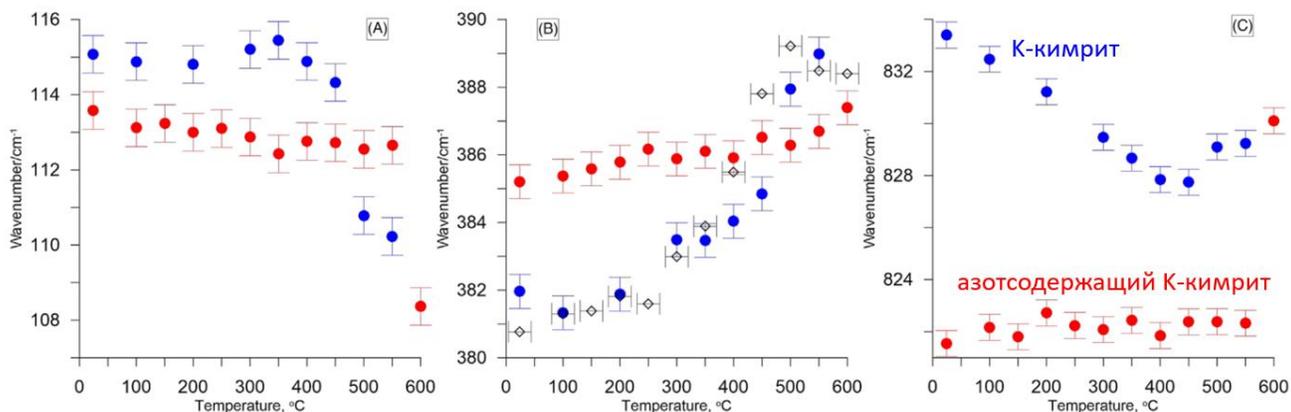


Рисунок 37. Сдвиг частот с температурой КР-линий «чистого» К-кимрита (синий цвет) и азотсодержащего К-кимрита (красный цвет), черные ромбы на рисунке (В) данные Канзаки и соавт. [11]

В отличие от «чистого» К-кимрита температурная зависимость основных линий (114 см<sup>-1</sup>, 385 см<sup>-1</sup> и 822 см<sup>-1</sup>) азотсодержащего К-кимрита ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot (\text{N}_2)_{0.48}(\text{NH}_3)_{0.11}(\text{H}_2\text{O})_{0.41}$ ) остается очень слабой до 550°C (см. Рисунок 39). Резкое изменение частот основных линий, связанное с удалением гостевых молекул и образованием кокчетавита, наблюдается в узком диапазоне температур от 550°C до 600°C. После охлаждения спектр комбинационного рассеяния образовавшегося кокчетавита идентичен кокчетавиту, полученному из чистого К-кимрита (см. Рисунок 40).

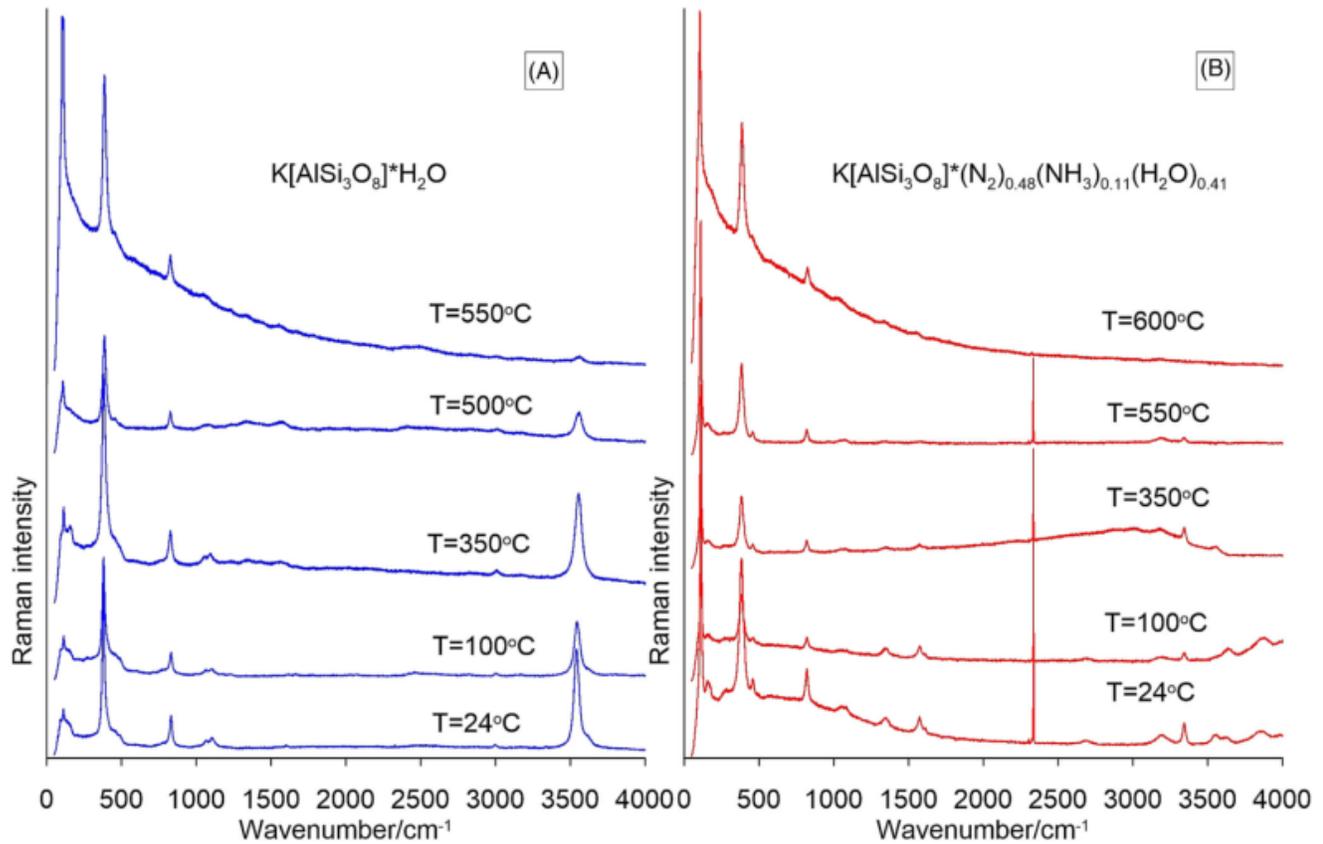


Рисунок 38. Температурная зависимость КР-спектров (А) «чистого» К-кимрита и азотсодержащего К-кимрита (В) в диапазоне 24°C до 600°C

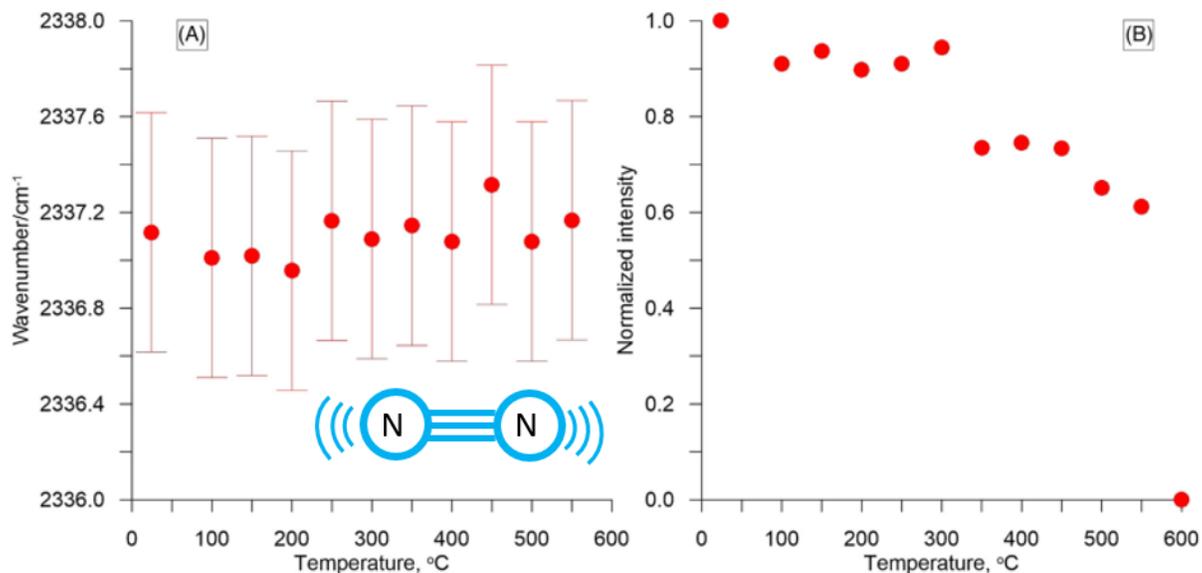


Рисунок 39. Сдвиг частоты (А) и нормированная интенсивность (В) КР-линии 2337 см<sup>-1</sup> азотсодержащего К-кимрита от температуры.

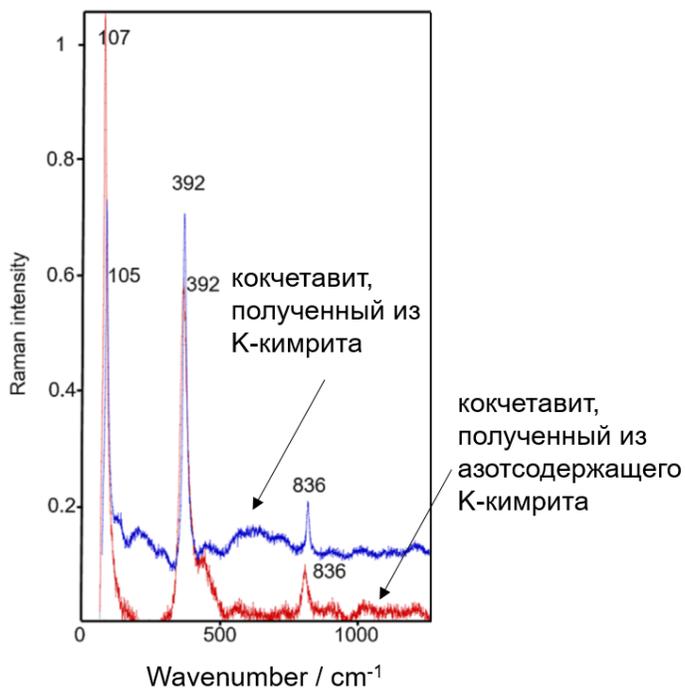


Рисунок 40. Спектры комбинационного рассеяния кокчетавита, полученные в ходе экспериментов по нагреванию различных прекурсоров: чистого К-кимрита (синий) и азотсодержащего К-кимрита (красный)

### КР-спектроскопия высокого давления К-кимрита

Зависимость от давления КР-спектров К-кимрита, включая область ОН-колебаний, была получена в данной работе до 12 ГПа. Основные линии КР-спектра К-кимрита ( $382\text{ см}^{-1}$  и  $833\text{ см}^{-1}$  при атмосферном давлении) с давлением плавно смещаются в высокочастотную область (см. Рисунок 41). Высокобарическое поведение линии  $382\text{ см}^{-1}$  в целом совпадает с данными, опубликованными ранее Канзаки и соавт. [11], однако мы наблюдаем несколько иной наклон при давлении выше 8 ГПа. Полоса ОН-колебаний демонстрирует anomalous поведение при повышении давления. При увеличении давления с 1 атм до 2 ГПа эта полоса сдвигается в низкочастотную область, затем (2 – 4 ГПа) ее частота возрастает до исходного значения и при более высоких давлениях (4 – 12 ГПа) остается неизменной (см. Рисунок 41a). Вероятно, данное anomalous поведение связано с изменением ориентации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и перестройкой системы водородных связей. Одинаковое значение частоты линии ОН-колебаний выше 4 ГПа свидетельствует о том, что длины водородных связей внутри шестичленного кольца также остаются постоянными. Данный факт хорошо согласуется с данными дифракции и подтверждает сохранение постоянного объема полости шестичленного кольца при высоком давлении.

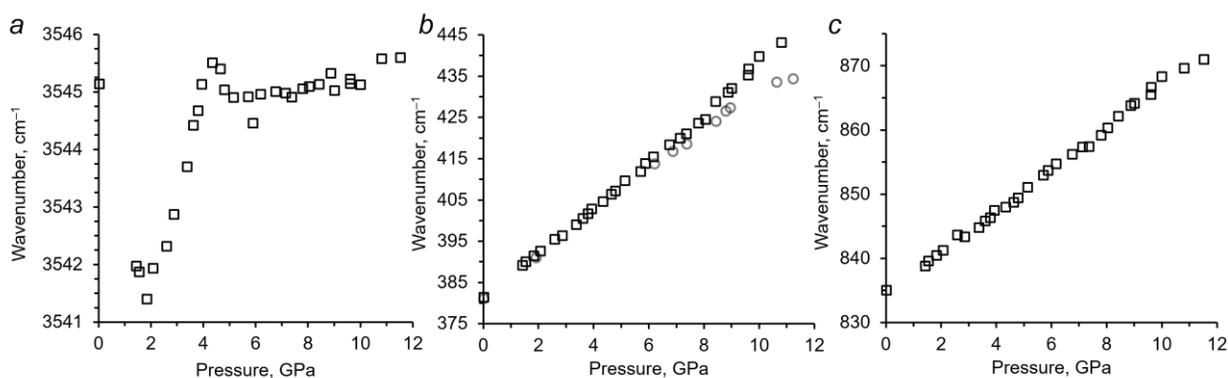


Рисунок 41. Вызванный давлением сдвиг полос комбинационного рассеяния К-кимрита: (a) ОН-область; (b) полоса  $382\text{ см}^{-1}$ ; (c) полоса  $830\text{ см}^{-1}$

Барический сдвиг ( $d\nu/dP$ ,  $\text{см}^{-1}/\text{ГПа}$ ) полос К-кимрита  $382 \text{ см}^{-1}$  и  $833 \text{ см}^{-1}$  при различном давлении:

0-8 ГПа:  $5.42(3) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для полосы  $382 \text{ см}^{-1}$ ;  $3.17(4) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для полосы  $833 \text{ см}^{-1}$ .

8-12 ГПа:  $5.67(9) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для полосы  $382 \text{ см}^{-1}$ ;  $2.9(2) \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$  для полосы  $833 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, по данным серии КР-спектроскопических экспериментов можно заключить:

- Поляризационная зависимость линий  $833\text{ см}^{-1}$  и ОН-области указывает на симметрию данных колебаний  $E_{2g}$ , а присутствие линии  $381\text{ см}^{-1}$  во всех ориентациях подтверждает симметрию  $A_{1g}$ . Эти данные свидетельствуют о том, что ориентация ковалентных связей О-Н почти перпендикулярна оси  $[001]$ , а изгибные колебания Т-О-Т-групп асимметричны и относятся к линии  $833\text{ см}^{-1}$ .
- В отличие от К-кимрита, в котором дегидратация проявляется в равномерном смещении линий КР-спектра в широком диапазоне температур ( $300\text{-}550^\circ\text{C}$ ), в азотзамещенной форме аналогичный процесс (потеря азота) происходит в гораздо более узком диапазоне температур ( $550\text{-}600^\circ\text{C}$ ) и характеризуется резким изменением положения линий в КР-спектре. При этом, продукты распада обеих фаз являются идентичными и представляют собой кокчетавит.
- Эксперимент по сжатию К-кимрита показал, что основные полосы ( $381\text{ см}^{-1}$  и  $833\text{ см}^{-1}$ ) в КР-спектре К-кимрита при высоком давлении сдвигаются в высокочастотную область, тогда как полоса ОН-колебаний демонстрирует аномальное поведение. При увеличении давления с 1 атм до 2 ГПа эта полоса сдвигается в низкочастотную область, затем (2 – 4 ГПа) ее частота возрастает до исходного значения и при более высоких давлениях (4 – 12 ГПа) остается неизменной. Такое поведение, по-видимому, связано с изменением ориентации молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и перестройкой системы водородных связей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые были исследованы кристаллические структуры кокчетавита и К-кимрита (включая его азотсодержащую форму), включая их поведение при высоких давлениях и температурах, в том числе для дальнейшего использования полученных данных при реконструкции механизмов транспорта калия и летучих компонентов в субдуцируемых коровых породах. Была также изучена высокотемпературная стабильность азотсодержащего К-кимрита и поведение ОН-области КР-спектра К-кимрита от давления.

Было установлено, что К-кимрит обладает высшей для данной топологии структуры гексагональной пространственной группой симметрии  $P6/mmm$  ( $Z = 1$ ). Его структура состоит из попарно соединенных через мостиковые атомы кислорода тетраэдрических сеток  $[(Al,Si)_2O_5]_{2\infty}$  мусковитого типа. Все шестичленные кольца тетраэдрических сеток имеют правильную гексагональную форму с Т-О-Т углом равным  $120^\circ$ . Попарно соединенные сетки образуют двойные тетраэдрические слои, внутри которых между смежными шестичленными кольцами находятся полости, заселенные молекулами  $H_2O$ . Тетраэдрические слои чередуются с катионами  $K^+$ , так что шестичленные кольца соседних слоев имеют общую ось, на которой и располагаются катионы. Дегидратация К-кимрита с образованием кокчетавита происходит с сохранением монокристаллического состояния. Структура минерала кокчетавита имеет пространственную группу  $P6/mcc$  ( $2a, 2b, 2c, Z = 8$ ) и содержит как правильные, так и искаженные гексагональные кольца, что обуславливается, главным образом, отсутствием стабилизирующих молекул  $H_2O$  в полостях двойных тетраэдрических слоев.

В работе при помощи монокристалльной синхротронной рентгеновской дифракции была изучена сжимаемость кокчетавита и К-кимрита до 11.8 и 20 ГПа ГПа, соответственно. Исходная модификация кокчетавита («кокчетавит-I»,  $R\bar{6}/mcc$ ) претерпевает фазовый переход уже при давлении 0.3 ГПа в модификацию с пространственной группой  $R\bar{6}c2$  — кокчетавит-II вследствие дитригонального искажения гексагональных колец. Уменьшение объема элементарной ячейки кокчетавита-II происходит как за счет сокращения межслоевого расстояния, так и уменьшения объемов полостей, образованных спаренными гексагональными кольцами, вследствие дитригонального искажения последних.

Напротив, К-кимрит сохраняет свою исходную симметрию  $R\bar{6}/mmm$  до давления ~8 ГПа, а в приближении средней структуры фазы – и до 20 ГПа. В отличие от кокчетавита, в К-кимрите уменьшение объема элементарной ячейки происходит в основном за счет сокращения межслоевого расстояния.

В данной работе также были определены объемные модули упругости ( $K_0$ ) кокчетавита и К-кимрита. Для кокчетавита впервые определенное значение  $K_0$  составило 59(2) ГПа. Для К-кимрита значение  $K_0 = 56.5(7)$  ГПа, полученное для гидростатических условий, существенно уточняет предшествующие оценки.

Было также показано, что температура удаления «гостевых» молекул из полостей клатратной структуры К-кимрита зависит от природы этих молекул и отличается в случае молекул  $H_2O$  и  $N_2$ . Аномальное взаимодействие «гостевой» молекулы воды с вмещающей полостью при высоком давлении, связанное с особенностями системы водородных связей, было продемонстрировано с помощью КР-спектроскопии *in situ*.

*Результаты данной работы свидетельствуют о том, что ключевым фактором, определяющим геометрию клатратных кристаллических структур К-*

кимрита и кокчетавита, а также их поведение при высоком давлении и высокой температуре, является наличие и природа «гостевых» молекул.

Так, результаты первой главы демонстрируют, что симметрия Al/Si-каркаса К-кимрита и кокчетавита определяется наличием или отсутствием гостевой молекулы  $H_2O$  в полости двойного тетраэдрического слоя. В частности, наличие  $H_2O$  предотвращает дитригональное искажение каркаса, «фиксируя» гексагональную симметрию шестичленных колец.

Сопоставление результатов второй и третьей глав позволяет сделать вывод о роли «гостевых» молекул в полиморфных переходах и эволюции кристаллических структур К-кимрита и кокчетавита при повышении давления. В частности, структурные различия этих фаз, наблюдаемые при атмосферном давлении, в высокобарических условиях становятся еще более выраженными: в безводной фазе происходит дальнейшая деформация шестичленных колец, в то время как водосодержащая фаза сохраняет их гексагональную симметрию за счет стабилизирующей молекулы  $H_2O$  в полости двойного тетраэдрического слоя.

Результаты работы, описанные в четвертой главе, показывают, что температура удаления «гостевых» молекул из полостей клатратной структуры К-кимрита зависит от природы этих молекул и отличается в случае  $H_2O$  и  $N_2$ . Интересно, что гостевые молекулы в структуре К-кимрита могут играть не только «стерическую» роль (стабилизация геометрии шестичленных колец двойного тетраэдрического слоя молекулами  $H_2O$  и  $N_2$ ), но и роль «химическую» (образование ионно-дипольных связей с катионами  $K^+$  и водородных связей с атомами кислорода двойного тетраэдрического слоя молекулами  $H_2O$ ).

Автор выражает искренние благодарности к.г.-м.н. Ращенко С.В., д.г.-м.н. Корсакову А.В, д.г.-м.н. Соколу А.Г., д.х.н. Сереткину Ю.В., Dr. habil. Глазырину

К.В., д.г.-м.н. Коху К.А., Елисейевой Л.П., Мусяченко К.А., к.г.-м.н. Лихачевой А. Ю., к.ф.-м.н. Горяйнову С.В., д.х.н. Болдыревой Е.В., д.г.-м.н. Сокол Э.В., д.г.-м.н. Беккер Т.Б.

Часть исследований были выполнены в Аналитическом центре многоэлементных и изотопных исследований Института геологии и минералогии им. Соболева, монокристалльный рентгеноструктурный анализ при атмосферном давлении был выполнен на кафедре химии твердого тела НГУ. Исследования при высоком давлении были выполнены в Немецком национальном синхротронном центре (DESY) на станции P02.2 (заявки #I-2018-10-33, #I-20211603). Работа выполнена при содействии грантов РФФ 18-17-00186 и РФФ 23-77-10047.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armstrong R.L. et al. Radiogenic isotopes: the case for crustal recycling on a near-steady-state no-continental-growth Earth // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci. Royal Society*, 1997. Vol. 301, № 1461. P. 443–472.
2. Irifune T., Ringwood A.E., Hibberson W.O. Subduction of continental crust and terrigenous and pelagic sediments: an experimental study // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1994. Vol. 126, № 4. P. 351–368.
3. Urakawa S. et al. Synchrotron radiation study on the high-pressure and high-temperature phase relations of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ : 6 // *Phys. Chem. Miner.* 1994. Vol. 21, № 6. P. 387–391.
4. Seki Y., Kennedy G.C. The breakdown of potassium feldspar,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  at high temperatures and high pressures // *Am. Mineral.* 1964. Vol. 49. P. 1688–1706.
5. Massonne H.-J. Evidence for low-temperature ultrapotassic siliceous fluids in subduction zone environments from experiments in the system  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (KMASH): 3 // *Lithos.* 1992. Vol. 28, № 3. P. 421–434.
6. Schreyer W., Massonne H. -J., Chopin C. Continental crust subducted to depths near 100 km: Implications for magma and fluid genesis in collision zones // *Magmat. Process. Physicochem. Princ.* 1987. Vol. 1. P. 10.
7. Faust J., Knittle E. The equation of state, amorphization, and high-pressure phase diagram of muscovite: B10 // *J. Geophys. Res. Solid Earth.* 1994. Vol. 99, № B10. P. 19785–19792.
8. Fasshauer D.W., Chatterjee N.D., Marler B. Synthesis, structure, thermodynamic properties, and stability relations of K-cymrite,  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ : 6 // *Phys. Chem. Miner.* 1997. Vol. 24, № 6. P. 455–462.
9. Thompson P. et al. The breakdown of potassium feldspar at high water pressures // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1998. Vol. 130. P. 176–186.
10. Yong W. et al. Heat capacity and phase equilibria of hollandite polymorph of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ : 3 // *Phys. Chem. Miner.* 2006. Vol. 33, № 3. P. 167–177.
11. Kanzaki M. et al. Raman and NMR spectroscopic characterization of high-pressure K-cymrite ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) and its anhydrous form (kokchetavite) // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2012. Vol. 107. P. 114–119.
12. Mikhno A.O., Schmidt U., Korsakov A.V. Origin of K-cymrite and kokchetavite in the polyphase mineral inclusions from Kokchetav UHP calc-silicate rocks: evidence from confocal Raman imaging // *Eur. J. Mineral.* 2013. Vol. 25. P. 807–816.
13. Hwang S.L. et al. Kokchetavite: a new potassium-feldspar polymorph from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2004. Vol. 148. P. 380–389.
14. Hwang S.L. et al. Oriented kokchetavite compound rods in clinopyroxene of Kokchetav ultrahigh-pressure rocks // *J. Asian Earth Sci.* 2013. Vol. 63. P. 56–69.
15. Ferrero S. et al. Kumdykolite, kokchetavite, and cristobalite crystallized in nanogranites from felsic granulites, Orlica-Snieznik Dome (Bohemian Massif): not evidence for

- ultrahigh-pressure conditions: 1 // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2016. Vol. 171, № 1. P. 1–12.
16. Carvalho B.B. et al. Anatexis and fluid regime of the deep continental crust: New clues from melt and fluid inclusions in metapelitic migmatites from Ivrea Zone (NW Italy): 7 // *J. Metamorph. Geol.* 2019. Vol. 37, № 7. P. 951–975.
  17. Borghini A. et al. Cryptic metasomatic agent measured in situ in Variscan mantle rocks: Melt inclusions in garnet of eclogite, Granulitgebirge, Germany: 3 // *J. Metamorph. Geol.* 2020. Vol. 38, № 3. P. 207–234.
  18. Gianola O. et al. Anatectic melt inclusions in ultra-high temperature granulites // *J. Metamorph. Geol.* 2020. Vol. 3. P. 321–342.
  19. Schönig J. et al. Deep subduction of felsic rocks hosting UHP lenses in the central Saxonian Erzgebirge: Implications for UHP terrane exhumation // *Gondwana Res.* 2020. Vol. 87. P. 320–329.
  20. Baldwin S.L. et al. Garnet sand reveals rock recycling processes in the youngest exhumed high- and ultrahigh-pressure terrane on Earth // *Proc. Natl. Acad. Sci. National Academy of Sciences*, 2021. Vol. 118, № 3. P. e2017231118.
  21. Nicoli G., Gresky K., Ferrero S. Mesoarchean melt and fluid inclusions in garnet from the Kangerlussuaq basement, Southeast Greenland // *Mineralogia*. 2022. Vol. 53, № 1. P. 1–9.
  22. Stähle V. et al. Newly detected shock-induced high-pressure phases formed in amphibolite clasts of the suevite breccia (Ries impact crater, Germany): Liebermannite, kokchetavite, and other ultrahigh-pressure phases // *Contrib. Mineral. Petrol.* 2022. Vol. 177, № 8. P. 80.
  23. Sokol A.G. et al. Cymrite as mineral clathrate: An overlooked redox insensitive transporter of nitrogen in the mantle // *Gondwana Res.* 2020. Vol. 79. P. 70–86.
  24. Massonne H.-J. Derivation of P–T paths from high-pressure metagranites — Examples from the Gran Paradiso Massif, western Alps // *Lithos*. 2015. Vol. 226. P. 265–279.
  25. Chapman T., Clarke G.L., Daczko N.R. The role of buoyancy in the fate of ultra-high-pressure eclogite: 1 // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1.
  26. Harlow G.E., Davies R. Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions // *Lithos*. 2004. Vol. 77. P. 647–653.
  27. Schmidt M.W., Poli S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1998. Vol. 163. P. 361–379.
  28. Plank T., Langmuir C.H. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle: 3–4 // *Chem. Geol.* 1998. Vol. 145, № 3–4. P. 325–394.
  29. Sokol A.G. et al. Nitrogen storage capacity of phengitic muscovite and K-cymrite under the conditions of hot subduction and ultra high-pressure metamorphism // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2023. Vol. 355. P. 89–109.

30. Smith W.C., Bannister F.A., Hey M.H. Cymrite, a new barium mineral from the Benallt manganese mine, Rhiw, Carnarvonshire // *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.* 1949. Vol. 28, № 206. P. 676–681.
31. Runnells D.D. Cymrite in a copper deposit, Brooks Range, Alaska: 1–2 // *Am. Mineral.* 1964. Vol. 49, № 1–2. P. 158–165.
32. Drits V.A., Kashaev A.A. THE ORIGIN OF SATELLITES IN THE RECIPROCAL LATTICE OF CYMRITE: 5 // *Sovite Phys. - Crystallogr.* 1968. Vol. 13, № 5. P. 700–705.
33. Drits V.A., Kashaev A.A., Sokolova G.V. Crystal structure of cymrite // *Sov. Phys. - Crystallogr.* 1975. Vol. 20, № 2. P. 171–175.
34. Bolotina N.B. et al. Refinement of modulated crystals: structure of cymrite: 2 // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1991. Vol. 36, № 2. P. 190–194.
35. Bolotina N.B., Rastsvetaeva R.K., Kashaev A.A. Refinement of the twinned structure of cymrite from the Ruby Creek deposit (Alaska): 4 // *Crystallogr. Rep.* 2010. Vol. 55, № 4. P. 569–574.
36. Krivovichev S.V. FELDSPAR POLYMORPHS: DIVERSITY, COMPLEXITY, STABILITY // *Zap. RMO Proc. Russ. Mineral. Soc.* 2020. Vol. CXLIX, № 4. P. 16–66.
37. Zolotarev A.A. et al. Dmisteinbergite,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , a Metastable Polymorph of Anorthite: Crystal-Structure and Raman Spectroscopic Study of the Holotype Specimen: 10 // *Minerals.* 2019. Vol. 9, № 10. P. 570.
38. Солодовников С.Ф. Основы кристаллохимии. Новосибирский государственный университет, 2012. 222 p.
39. Müller W.F. Phase transitions and associated domains in hexacelsian ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) // *Phys. Chem. Miner.* 1977. Vol. 1, № 1. P. 71–82.
40. Brigatti M.F., Guggenheim S. Mica Crystal Chemistry and the Influence of Pressure, Temperature, and Solid Solution on Atomistic Models // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. Vol. 46, № 1. P. 1–97.
41. Ferraris G., Ivaldi G. Structural Features of Micas // *Rev. Mineral. Geochem.* 2002. Vol. 46, № 1. P. 117–153.
42. Angel R.J. et al. Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies // *J. Appl. Crystallogr.* 2007. Vol. 40. P. 26–32.
43. Klotz S. et al. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // *J. Phys. -Appl. Phys.* 2009. Vol. 42. P. 075413.
44. Туркина О.М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов [Electronic resource]. 2014. URL: <http://www.geokniga.org/books/15184> (accessed: 10.05.2020).
45. Safonova I., Litasov K., Maruyama S. Triggers and sources of volatile-bearing plumes in the mantle transition zone: 5 // *Geosci. Front.* 2015. Vol. 6, № 5. P. 679–685.

46. Hwang S.-L. et al. Kumdykolite, an orthorhombic polymorph of albite, from the Kokchetav ultrahigh-pressure massif, Kazakhstan // *Eur. J. Mineral.* 2009. Vol. 21. P. 1325–1334.
47. Zhang R.Y. et al. First record of K-cymrite in North Qaidam UHP eclogite, Western China // *Am. Mineral.* 2009. Vol. 94. P. 222–228.
48. Thibaud J.-M. et al. High-Pressure Phase Transition, Pore Collapse, and Amorphization in the Siliceous 1D Zeolite, TON // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2017. Vol. 121, № 8. P. 4283–4292.
49. Harley S.L. et al. Cordierite as a sensor of fluid conditions in high-grade metamorphism and crustal anatexis: CORDIERITE, METAMORPHISM AND ANATEXIS: 1 // *J. Metamorph. Geol.* 2002. Vol. 20, № 1. P. 71–86.
50. Hawthorne F.C., Uvarova Y.A., Sokolova E. A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates: 1 // *Mineral. Mag.* 2019. Vol. 83, № 1. P. 3–55.
51. Galuskina I.O. et al. Gurimite,  $Ba_3(VO_4)_2$  and hexacelsian,  $BaAl_2Si_2O_8$  – two new minerals from schorlomite-rich paralava of the Hatrurim Complex, Negev Desert, Israel: 4 // *Mineral. Mag.* 2017. Vol. 81, № 4. P. 1009–1019.
52. Christy A.G. et al. Crystal structure and revised chemical formula for burckhardtite,  $Pb_2(Fe^{3+}Te^{6+})[AlSi_3O_8]O_6$ : a double-sheet silicate with intercalated phyllotellurate layers: 7 // *Mineral. Mag.* 2014. Vol. 78, № 7. P. 1763–1773.
53. Basciano L.C., Groat L.A. THE CRYSTAL STRUCTURE OF KAMPFITE: 4 // *Can. Mineral.* 2007. Vol. 45, № 4. P. 935–943.
54. *Minerals as Advanced Materials II* / ed. Krivovichev S.V. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
55. Boccaccini A.R., Silva D.D. Industrial Developments in the Field of Optically Transparent Inorganic Materials: A Survey of Recent Patents // *Recent Pat. Mater. Sci.* 2010. Vol. 1, № 1. P. 56–73.
56. Won R. Ceramic lasers look poised to make an impact in photonics thanks to the tantalizing possibilities of high output power, ultrashort-pulse generation and cost-effective production. 2008.
57. Al Saghir K. et al. Transparency through Structural Disorder: A New Concept for Innovative Transparent Ceramics // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, № 2. P. 508–514.
58. Castaing V. et al. Hexagonal  $Sr_{1-x/2}Al_{2-x}Si_xO_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$  transparent ceramics with tuneable persistent luminescence properties // *Dalton Trans. The Royal Society of Chemistry*, 2020. Vol. 49, № 46. P. 16849–16859.
59. Palyanov Y.N. et al. Effect of Nitrogen Impurity on Diamond Crystal Growth Processes: 7 // *Cryst. Growth Des.* 2010. Vol. 10, № 7. P. 3169–3175.
60. Sokol A.G. et al. High-temperature calibration of a multi-anvil high pressure apparatus: 2 // *High Press. Res.* 2015. Vol. 35, № 2. P. 139–147.
61. Fursenko B.A. et al. Apparatus with transparent anvils-windows for optical and X-ray analysis under high pressure // *USSR Rept Eng Equip. JPRS UEQ.* 1986. Vol. 5. P. 80–81.

62. Shen G. et al. Toward an international practical pressure scale: A proposal for an IPPS ruby gauge (IPPS-Ruby2020) // High Press. Res. 2020. Vol. 40, № 3. P. 299–314.
63. Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program: 5 // J. Appl. Crystallogr. 2010. Vol. 43, № 5. P. 1126–1128.
64. Sheldrick G.M. SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv. 2015. Vol. 71, № 1. P. 3–8.
65. Hübschle C.B., Sheldrick G.M., Dittrich B. *ShelXle* : a Qt graphical user interface for *SHELXL*: 6 // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1281–1284.
66. Capillas C. et al. A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry: 2 // Z. Für Krist. Cryst. Mater. 2011. Vol. 226, № 2. P. 186–196.
67. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data: 6 // J. Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44, № 6. P. 1272–1276.
68. Liermann H.-P. et al. The Extreme Conditions Beamline P02.2 and the Extreme Conditions Science Infrastructure at PETRA III: 4 // J. Synchrotron Radiat. 2015. Vol. 22, № 4. P. 908–924.
69. Kantor I. et al. BX90: a new diamond anvil cell design for X-ray diffraction and optical measurements // Rev. Sci. Instrum. 2012. Vol. 83. P. 125102.
70. Libowitzky E. Correlation of OH stretching frequencies and OH O hydrogen bond lengths in minerals // Hydrogen Bond Research. Springer, 1999. P. 103–115.
71. Takeuchi Y., Donnay G. The crystal structure of hexagonal  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : 6 // Acta Crystallogr. 1959. Vol. 12, № 6. P. 465–470.
72. Dimitrijević R. et al. Thermally Induced Conversion of Sr-Exchanged LTA- and FAU-Framework Zeolites. Syntheses, Characterization, and Polymorphism of Ordered and Disordered  $\text{Sr}_{1-x}\text{Al}_{2-2x}\text{Si}_{2+2x}\text{O}_8$  ( $x = 0; 0.15$ ), Diphyllsilicate, and Feldspar Phases // J. Phys. Chem. B. 1997. Vol. 101, № 20. P. 3931–3936.
73. Romanenko A.V. et al. Crystal structures of K-cymrite and kokchetavite from single-crystal X-ray diffraction // Am. Mineral. 2021. Vol. 106, № 3. P. 404–409.
74. Liebau F. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1985.
75. Kremenovic A. Structural and spectroscopic characterization of the quenched hexacelsian: 11 // J. Phys. Chem. Solids. 2003. Vol. 64, № 11. P. 2253–2268.
76. Brese N.E., O’Keeffe M. Bond-Valence Parameters for Solids // Acta Crystallogr. B. 1991. Vol. 47. P. 192–197.
77. Angel R.J., Alvaro M., Gonzalez-Platas J. EosFit7c and a Fortran module (library) for equation of state calculations: 5 // Z. Für Krist. - Cryst. Mater. 2014. Vol. 229, № 5. P. 405–419.
78. Chang L. et al. Vibrational mode analysis and heat capacity calculation of  $\text{K}_2\text{SiSi}_3\text{O}_9$ -wadeite: 7 // Phys. Chem. Miner. 2013. Vol. 40, № 7. P. 563–574.

79. Allan D.R., Angel R.J. A high-pressure structural study of microcline ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) to 7 GPa // *Eur. J. Mineral.* Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1997. Vol. 9. P. 263–276.
80. Ferroir T. Equation of state and phase transition in  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  hollandite at high pressure: 2–3 // *Am. Mineral.* 2006. Vol. 91, № 2–3. P. 327–332.
81. Töpel-Schadt J., Müller W.F., Pentinghaus H. Transmission electron microscopy of  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ : Feldspar and hexacelsian polymorphs // *J. Mater. Sci.* 1978. Vol. 13, № 8. P. 1809–1816.
82. Viswanathan K., Harneit O., Epple M. Hydrated barium aluminosilicates,  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and their relations to cymrite and hexacelsian // *Eur. J. Mineral.* Stuttgart, Germany: Schweizerbart Science Publishers, 1992. Vol. 4, № 2. P. 271–278.
83. Ferrero S. et al. Partial melting of ultramafic granulites from Dronning Maud Land, Antarctica: Constraints from melt inclusions and thermodynamic modeling // *Am. Mineral.* De Gruyter, 2018. Vol. 103, № 4. P. 610–622.