

Изучение КР – спектроскопии и кристаллической структуры синтетического имэнгита

©2023 В. Г. Бутвина[✉], О. Г. Сафонов, М. А. Голунова

Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского (ИЭМ РАН), ул. Академика Осипьяна, 4, 142432, Черноголовка, Московская область, Российская Федерация

Аннотация

Введение: В результате поставленных ранее экспериментов в системе хромит-ильменит- K_2CO_3 - H_2O-CO_2 при 5 ГПа и $1200^{\circ}C$ был получен имэнгит – калиевый минерал магнетоплюмбитовой группы в ассоциации с минералами голландитовой и кричтонитовой групп. Изучена КР-спектроскопия и расшифрована структура имэнгита.

Методика: Составы минералов определялись на электронном микроскопе CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) с энергодисперсионным микроанализатором Link INCA Energy. Присутствие калиевых фаз магнетоплюмбитовой, кричтонитовой и голландитовой групп подтвердилось также исследованиями их КР-спектров, полученных с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica (ИЭМ РАН им. Д.С. Коржинского, г. Черноголовка). Кристаллическая структура синтетического имэнгита определена на монокристалле по результатам низкотемпературного ($T = 90$ К) рентгендифракционного эксперимента, проведенного на станции «Белок/РСА» ($\lambda = 0.74539\text{Å}$) Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва).

Результаты и обсуждение: исследована структура калиевого соединения из группы магнетоплюмбита с химической формулой $K_{0.90}Ti_{5.16}Cr_{2.94}Fe_{2.54}Mg_{0.87}Al_{0.22}Mn_{0.30}O_{19}$. Его кристалл был извлечен из продуктов эксперимента в системе хромит-ильменит – $K_2CO_3 - H_2O-CO_2$ при 5 ГПа и $1200^{\circ}C$. Получены параметры гексагональной ячейки: $a=5.8920(2)$, $c=23.0113(8)$ Å, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$, $Z = 4$. Изученное соединение изоструктурно имэнгиту. В отличие от имэнгита, в исследованной фазе преобладает Fe^{2+} , которое распределено между тетраэдрической М3 и октаэдрической М5 позициями. Отсутствие Fe^{3+} в изученном соединении обусловило вхождение Cr и небольшого количества Al в позиции М1 (октаэдр) и М2 (тригональная бипирамида). Изучена КР-спектроскопия имэнгита.

Выводы: Результаты исследования синтетического имэнгита расширяют представления о вариациях в распределении А (К, Ва) и М-катионов (Ti, Cr, Fe, Mg, Al, Mn) по разным позициям в минералах со структурным типом магнетоплюмбита.

Ключевые слова: магнетоплюмбитовая группа, имэнгит, КР-спектроскопия, кристаллическая структура

Источник финансирования: Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 23-27-00065, <https://rscf.ru/project/23-27-00065>.

Для цитирования: Бутвина В. Г., Голунова М. А., Сафонов О. Г. Изучение КР – спектроскопии и кристаллической структуры синтетического имэнгита // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2023. № 1. С. 39–48. DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2023/1/39-48>



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

[✉] Бутвина Валентина Григорьевна, e-mail: butvina@iem.ac.ru

Введение

Группа магнетоплюмбита ($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$) [1–4] включает изоструктурные минералы – гексагональные ($R\bar{6}_3/mmc$) оксиды с общей формулой $\text{AM}_{12}\text{O}_{19}$ и структурой типа бариевого феррита ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Кристаллохимическая формула фаз этой группы $\text{AM}_{12}\text{O}_{19}$ раскрывается в виде $\text{A}_1[\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{M}_4\text{M}_5]_{\Sigma 12}\text{O}_{19}$, где A_1 – позиция крупных одновалентных и двухвалентных катионов А (К, Ва, Са, Рб и другие), находящихся в координационном окружении из 12 атомов кислорода в перовскит-подобных слоях (AMO_3). Более мелкие высокозарядные катионы (Ti^{4+} , Cr^{3+} , $\text{Fe}^{2+, 3+}$, $\text{Mn}^{2+, 3+, 4+}$, Mg, Al, Zr, Nb, V, Zn) распределены по нескольким полиэдрам М с координацией 4, 5 и 6 в шпинелеподобных слоях. Атомы M_1 , M_4 , M_5 расположены в центрах искаженных октаэдров, атомы M_2 локализованы внутри тригональных бипирамид, атомы M_3 занимают позиции в центре тетраэдров небольшого размера. Указанные выше катионы в позициях А и М характерны, главным образом, для природных минералов. Однако анализ составов синтетических фаз указывает способность структуры магнетоплюмбита вмещать чрезвычайно широкий спектр катионов в обе позиции [2], делая соединения этой группы чрезвычайно перспективными материалами для разнообразных научно-технических задач [4].

Минералы группы магнетоплюмбита редки. Однако они встречаются в различных геологических обстановках и минеральных ассоциациях, включая скарны, метаморфические породы высоких ступеней метаморфизма, кимберлиты, лампроиты, ксенолиты ультраосновных пород, пирометаморфические породы и хондритовые метеориты, что указывает на обширные условия P - T - f_{O_2} стабильности для типа структуры магнетоплюмбита. По решению (95 – SM/20, [1]) комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (ММА), группа магнетоплюмбита, включающая на данный момент 11 минеральных видов, разделена на подгруппы, выделение которых ведется по доминирующему катиону в позиции А (Рб, Ва, Са, К, Fe^{2+}) [2]. Подгруппа соединений с преобладанием К в позиции А включает только один минерал – имэнгит $\text{K}(\text{Cr}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}\text{O}_{19}$. Формула имэнгита, принятая за основу при классификации, определена по анализам минерала $\text{K}[\text{Ti}_3\text{Cr}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Mg}_2]\text{O}_{19}$, который был впервые описан в кимберлитовых дайках провинции Шаньдун, Китай [5, 6] в ассоциации с оливином, пиропом, хромитом, флогопитом, ильменитом, хром-диоксидом, апатитом, цирконом, муассонитом. В нем Cr доминирует над Ti, а железо присутствует в виде Fe^{3+} . Однако калиевые минералы, изоструктурные имэнгиту, неоднократно описывались в различных ассоциациях, так или иначе связанных с верхней мантией [7]. Как продукт изменения ксенокристаллов хромита они описаны в тяжелых концентратах из кимберлитового силла в районе Гуаниамо, Венесуэла [8] и в кимберлитах Тёрки-Уэлл, Австралия [9]. Из-

вестны находки включений имэнгита в алмазах [10–12], где они ассоциируется с хромитом, субкальциевым хромистым пиропом, энстатитом. Этот минерал сосуществует с флогопитом, калиевым рихтеритом, рутилом, ильменитом, К-Ва минералами кричтонитовой и голландитовой групп в интенсивно метасоматизированных ксенолитах перидотитов [13]. Все эти данные свидетельствуют, что калиевые минералы, изоструктурные имэнгиту, являются продуктом реакций перидотитов в основании литосферной континентальной мантии с флюидами, обогащенными крупноионными литофильными (LILE), высокозарядными (HFSE) и редкоземельными (REE) элементами.

Природные минералы, изоструктурные с имэнгитом, обычно не соответствуют идеальной формуле, характеризуясь значительными вариациями содержания компонентов во всех позициях и наличием вакансий в структуре, особенно в позиции А. Помимо К имэнгит содержит иные катионы в позиции А. Прежде всего, это Ва (до 3.4 мас. % в имэнгите из Венесуэлы), что указывает на существование твердого раствора имэнгита с хоторнеитом Ва ($\text{Cr}, \text{Ti}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_{12}\text{O}_{19}$ [14–16]. Включения имэнгита в алмазе из трубки Сесе, Зимбабве, [12] содержат повышенные концентрации Rb, Cs, Sr, а имэнгит из ксенолита ортопироксенита из трубки Удачная, Якутия [17] содержит заметную примесь Са. Широко также набор и соотношения катионов в М-позициях. Главным образом эти вариации выражены в переменных соотношениях Cr, Ti и Fe^{3+} . Судя по опубликованным анализам, существуют также вариации соотношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Описаны также богатые Al минералы, изоструктурные имэнгиту [3, 17]. Несмотря на вариации состава, во всех исследованиях эти минералы были названы имэнгитом.

Структура имэнгита впервые была расшифрована для упомянутого выше природного образца из Китая [6]. Его структура имэнгита аналогична структуре магнетоплюмбита, где Cr, Ti, Fe^{3+} и Mg распределены по нескольким позициям М. Тетраэдрические позиции заняты главным образом Mg, тогда как Cr и Ti занимают октаэдрические позиции. Примечательной особенностью структуры имэнгита является наличие тригональной дипирамиды с координационным числом 5, которая занята Fe^{3+} . Тем не менее, этот катион присутствует в небольших количествах и в других позициях М. К в структуре имэнгита занимает исключительно полиэдры с координационным числом 12.

Экспериментальные работы по синтезу калиевых фаз, изоструктурных имэнгиту, из простых оксидов немногочисленны [18, 19]. В работе [18] приведены параметры элементарной ячейки синтетической фазы, аналогичные имэнгиту, но детальная расшифровка структуры этой фазы не проводилась. Ранее [20–22] нами были синтезированы кристаллы калиевой фазы с кристаллохимической формулой, аналогичной имэнгиту, в ходе экспериментов в системе

хромит-ильменит- $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ при 5 ГПа и $1200^\circ C$, воспроизводящих реакции образования подобных фаз и их ассоциаций в перидотитах верхней мантии Земли. В данной работе приводятся результаты расшифровки структуры этой фазы, извлеченной из продуктов одного из экспериментов. Поскольку ее кристаллохимическая формула, особенности КР спектра и структура (см. ниже) аналогичны имэнгиту, а в рекомендациях ММА [1, 2] нет указаний на какие-нибудь иные наименования калиевых фаз со структурой магнетоплюмбита, далее по тексту эта фаза будет именоваться имэнгитом.

Методы исследований

В экспериментах [20–22] в качестве исходного компонента использовались смеси природных хромита и ильменита в соотношении 2:1 по массе. Хромит состава $(Mg_{0.49-0.54}Fe_{0.50-0.54}Mn_{0.01-0.02}Zn_{0.01-0.02})(Al_{0.17-0.20}Cr_{1.55-1.61}Fe_{0.10-0.22}Ti_{0.03-0.07})O_4$ был отобран из ксенолита гранатового лерцолита кимберлитовой трубки Пионерская, Архангельская область. Ильменит состава $Fe_{0.98}Mg_{0.01}Mn_{0.06}Ti_{0.93}Al_{0.01}Nb_{0.01}O_3$, представляет ксенокристалл из кимберлита трубки Удачная, Якутия. В качестве флюидной составляющей использовалась смесь K_2CO_3 и щавелевой кислоты в разных соотношениях. Эксперименты проводились в ИЭМ РАН на установке высокого давления типа наковальня с лункой с тороидальным уплотнением ячейки НЛ-13Т, основой которой составляет пресс с усилием 500 тонн, позволяющий достигать давления до 14 ГПа [23].

Продукты опытов исследовались на сканирующем электронном микроскопе CamScanM2300 (VEGA TS 5130MM) со спектральным анализатором Link INCA Energy-350 в ИЭМ РАН. Полированные образцы изучались под углеродным напылением толщиной ~15 мкм. Растровые электронные изображения полированных и объемных образцов получены в отраженных электронах с ускоряющим напряжением 20 кВ. Количественный микроанализ выполнен при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда ~15 нА со средней погрешностью ± 0.2 мас. %. Размер электронного зонда 115–140 нм, при сканировании до 60 нм, диаметр области возбуждения до 5 мкм. Присутствие калиевых фаз магнетоплюмбитовой, кричтонитовой и голландитовой групп подтвердилось также исследованиями их КР-спектров, полученных с помощью раман-спектрометра Renishaw RM1000, оснащенного микроскопом Leica (ИЭМ РАН). Использовался твердотельный лазер с диодной накачкой с длиной волны излучения 532 нм и мощностью 20 мВт. Спектры регистрировались при 50-кратном увеличении в течение 100 сек. Полученные спектры обработаны в программе Fityk 1.3.1. (<https://fityk.nieto.pl>).

В зависимости от соотношения $K_2CO_3/(H_2O+CO_2)$ в системе хромит-ильменит- $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ имэнгит в продуктах опытов сосуществует с калиевыми фазами кричтонитовой и голландитовой групп [20–22]. При наиболее высоком отношении $K_2CO_3/(H_2O+CO_2)$ его сопровождает прайдерит. При более низких от-

ношениях $K_2CO_3/(H_2O+CO_2)$ прайдерит не образуется, а с имэнгитом сосуществует матиасит. Имэнгит образует отдельные субидiomорфные и идиоморфные кристаллы гексагональной формы размером до 100 мкм [22], либо сростания с хромитом.

Монокристалл имэнгита размером $0.05 \times 0.04 \times 0.04$ мм был извлечен из полированного образца (рис. 1). Состав кристалла (мас. %): $MgO - 4.44$, $Al_2O_3 - 2.36$, $K_2O - 4.57$, $TiO_2 - 41.85$, $Cr_2O_3 - 23.53$, $MnO - 2.12$, $FeO + Fe_2O_3 - 19.42$ мас. %, что соответствует эмпирической формуле $K_{0.9}Ti_{4.87}Cr_{2.88}Fe^{2+}_{2.47}Fe^{3+}_{0.04}Mg_{1.03}Al_{0.43}Mn_{0.28}O_{19}$ (расчет проводился по катионному и кислородному методам).

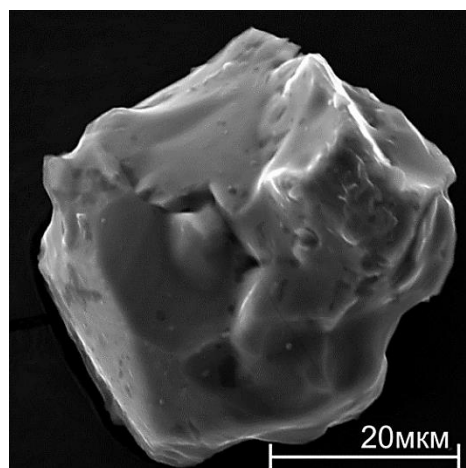


Рис. 1. СЭМ изображение кристалла имэнгита, отобранного для определения структурных характеристик.

[Fig. 1. SEM image of a yimengite crystal selected for the determination of structural characterization.]

Результаты и обсуждение

Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура синтетического имэнгита определена на монокристалле по результатам низкотемпературного ($T = 90$ К) рентгendifракционного эксперимента, проведенного на станции «Белок/РСА» ($\lambda = 0.74539 \text{ \AA}$) Курчатовского источника синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт», Москва) [24]. Массив дифракционных данных был получен методом ϕ -сканирования области обратного пространства в диапазоне углов $[0^\circ, 250^\circ]$ и шагом сканирования в 1° . Трехмерный набор интенсивностей $F(hkl)$ был проинтегрирован с помощью программного комплекса CrysAlisPro [25], коррекция поглощения сферы выполнена с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK [26]. В результате обработки дифрактограмм было получено 4094 рефлекса, из которых 425 – неэквивалентны. Структура решена прямыми методами и уточнена в [26] до R_I -фактора 4.7 % для 359 неэквивалентных рефлексов, удовлетворяющих условию $I > 2\sigma(I)$. Основные характеристики кристалла, условия эксперимента и параметры уточнения приведены в таблице 1. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре синтетического имэнгита указаны в таблице 2, 3.

Табл. 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры синтетического имэнгита
[Table 1. Crystallographic characteristics, experimental data, and results of structure refinement of synthetic yimengite]

Химическая формула [Chemical formula]	$K_{0.90}Ti_{5.16}Cr_{2.94}Fe_{2.54}Mg_{0.87}Al_{0.22}Mn_{0.30}O_{19}$
<i>M</i>	923.80
Температура, К [Temperature, K]	90
Сингония, пр. группа, <i>Z</i> [System, sp. gr., <i>Z</i>]	Гексагональная, <i>P6₃/mmc</i> (194), 4 [Hexagonal, <i>P6₃/mmc</i> (194), 4]
<i>a</i> = <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å <i>V</i> , Å ³ ρ_{calc} , g/cm ⁻³ μ , mm ⁻¹ <i>F</i> (000)	5.8920(2) 23.0113(8) 691.82(6) 4.435 9.400 879
Излучение [Radiation]	Синхротронный источник [Synchrotron source] (λ = 0.74539 Å)
Детектор [Detector]	Rayonix SX165 with CCD chip
$\theta_{min}/\theta_{max}$, °	3.71/62.98 (0.71 Å)
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> [Ranges of indices]	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 8 -8 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -29 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Измеренные рефлексы [Measured reflections]	4094
Независимые рефлексы [Independent reflections]	425 R_{int} = 0.0763 R_{σ} = 0.0267
Число параметров [Number of parameters]	53
<i>S</i>	1.102
Метод уточнения; весовая схема [Refinement technique; weighting scheme]	МНК по F^2 , $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1002P)^2 + 3.6783P]$ где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ [Least-squares method on F^2]
R_1 ; wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$] R_1 ; wR_2 $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, eÅ ⁻³	R_1 = 0.0470; wR_2 = 0.1528 R_1 = 0.0527; wR_2 = 0.1625 1.60/-1.08

Табл. 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры в структуре синтетического имэнгита
[Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic parameters for the synthetic yimengite]

№ п.	Атом Atom	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>	$U_{экив}$, Å ²
1	Ti, Mn	0.333333	0.666667	0.31052(8)	0.0188(6)
2	Cr, Ti, Fe	0.33366(19)	0.16683(9)	0.39311(4)	0.0204(5)
3	Fe, Mg	0.333333	0.666667	0.47214(8)	0.0133(6)
4	Cr, Al	0.000000	0.000000	0.500000	0.0189(7)
5	Cr, Al	0.000000	0.000000	0.250000	0.0249(7)
6	K1	0.666667	0.333333	0.250000	0.0166(12)
7	O1	0.1472(4)	0.2945(9)	0.4461(2)	0.0197(9)
8	O2	0.666667	0.333333	0.4402(4)	0.0208(15)
9	O3	0.000000	0.000000	0.3469(4)	0.0226(16)
10	O4	0.4988(4)	0.5012(4)	0.35055(19)	0.0198(10)
11	O5	0.1846(7)	0.3693(14)	0.250000	0.0247(14)

Полиэдрический каркас структуры синтетического имэнгита в двух проекциях представлен на рисунке 2. Структура соответствует «идеальной» структуре минералов типа магнетоплюмбита [2], но отли-

чается от них индивидуальным составом отдельных атомных позиций. Координаты атомов и параметры атомных смещений приведены в таблице 3.

Табл. 3. Параметры координационных полиэдров в структуре синтетического имэнгита
 [Table 3. Parameters of coordination polyhedra in the structure of synthetic yimengite]

№ п.	A	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅
Металл [Metal]	K ⁺	Cr ³⁺ , Al ³⁺	Cr ³⁺ , Al ³⁺	Fe ²⁺ , Mg ²⁺	Mn ²⁺ , Ti ⁴⁺	Cr ³⁺ , Fe ²⁺ , Ti ⁴⁺
Объем, Å ³ [Volume, Å ³]	57.4165	9.7138	6.8720	4.0915	10.2964	10.5044
Мин. l(M – O), [Min.] Å	2.879(5)	1.950(5)	1.886(8)	1.993(5)	1.925(4)	1.965(4)
Ср. l(M – O), [Av.] Å	2.9156	1.9495	2.0238	1.9987	1.9991	1.9991
Макс. l(M – O), [Max.] Å	2.952(7)	1.950(5)	2.230(10)	2.017(10)	2.058(6)	2.020(5)
Степень искажения [Degree of distortion]	0.01244	0.0	0.08144	0.00463	0.03341	0.01096

Последовательность чередования структурных блоков структуры синтетического имэнгита можно представить как **RSR*S*** с периодом $c = 23.0113 \text{ \AA}$ (рис. 2). Блок **S** представляет собой комбинацию двух плотно упакованных кубических слоев со структурной формулой $\{B_6O_8\}^{2+}$. В центральной части блока **S** расположены октаэдры M₁ (обозначены желтым цветом на рис. 2 и 3) и тетраэдры M₃ (оранжевый цвет).

Блок **R** – это последовательность из трех плотно упакованных гексагональных слоев. Часть кислородных атомов в блоке **R** замещены катионом А, поэтому состав блока соответствует структурной формуле $\{AB_6O_{11}\}^{2-}$. Тригональные бипирамиды M₂ (зеленый цвет), октаэдры M₄ (синие) принадлежат центральной части блока **R**. Слои октаэдров M₅ (красный цвет) расположены между блоками **S** и **R** [2].

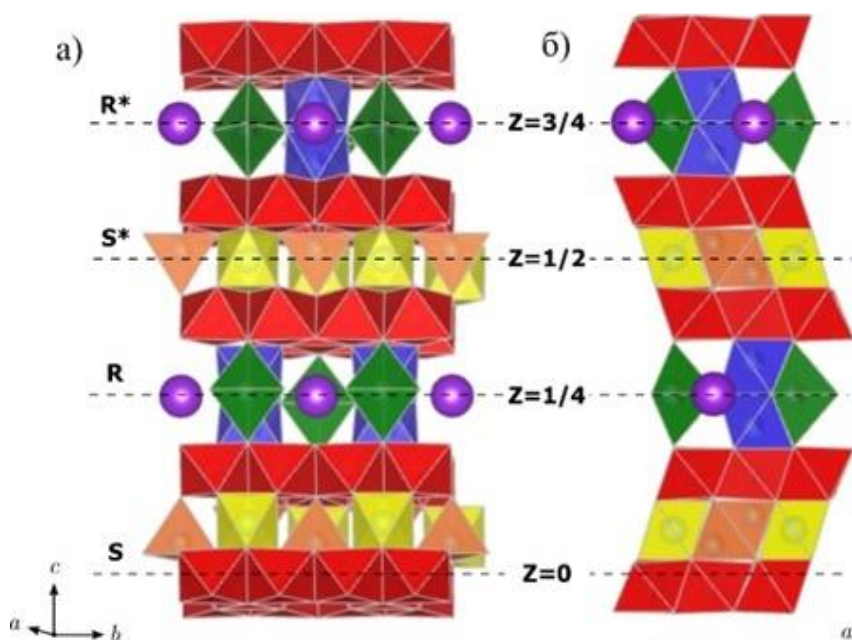


Рис. 2. Кристаллическая структура синтетического имэнгита: а) вид вдоль направления [310]; б) вид вдоль направления [010].

[Fig. 2. Crystal structure of synthetic yimengite: (a) view along the [310] direction, (b) view along the [010] direction.]

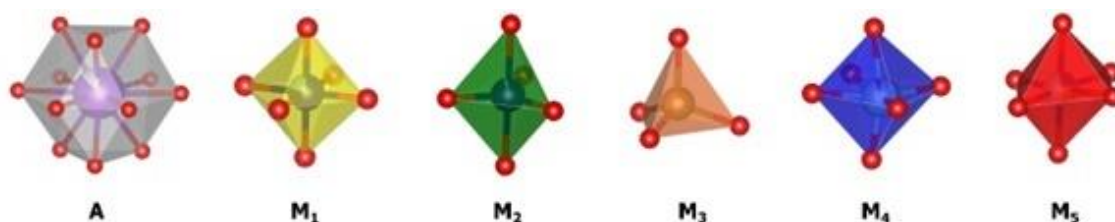


Рис. 3. Типы полиэдров в структуре синтетического имэнгита.
 [Fig. 3. Types of polyhedra in the structure of synthetic yimengite.]

Полученная в результате РСА кристаллохимическая формула синтетического имэнгита ($Z = 2$) хорошо согласуется с эмпирической формулой. Типы атомов и заселенность в позициях M_i были определены с учетом баланса зарядов и стерических факторов: размеров атомов, характерных длин связей металл-кисло-

род и геометрических параметров соответствующих полиэдров. Объемы, минимальная, средняя, максимальная длина связей металл-кислород и степень искажения по Бауру [27] полиэдров M_i представлены в таблице 4. Номера позиций металлических атомов приведены в соответствии с таблицей 2 (табл. 2).

Табл. 4. Радиусы металлов R_M и длины связи металл-кислород $l(M - O)$
[Table 4. Radii of metals R_M and metal-oxygen bond lengths $l(M - O)$]

	Al	Mg	Fe	Mn	Cr	Ti
$R_M, \text{Å}$	1.18	1.45	1.56	1.61	1.66	1.76
$l(M - O), \text{Å}$	1.62	1.93	2.04	2.09	2.14	2.24
Ст. ок. в минерале [Oxidation state in mineral]	3+	2+	2+	2+	3+	4+

Спектр комбинационного рассеяния синтетического имэнгита

Фактор-групповой анализ для кристалла имэнгита с использованием полученных структурных данных предсказывает 69 мод колебаний, включая две акустические моды A_{2u} и E_{1u} :

$$\Gamma = 10A_{1g} + 16E_{2g} + 13E_{1g} + 13A_{2u} + 17E_{1u},$$

где колебания типа A_{1g} , E_{2g} и E_{1g} активны в спектрах КР, а типа A_{2u} и E_{1u} – в ИК спектрах [28]. КР спектр имэнгита был получен в интервале 200–1000 см^{-1} . Хотя фактор-групповой анализ предсказывает 39 активных колебаний для КР спектра, в указанном диапазоне зафиксированы три явно различимые полосы. Самый интенсивный пик на 698 см^{-1} имеет вклад трех последовательных полос со стороны больших значений волнового числа 760, 780 и 833 см^{-1} , а с другой стороны имеются дополнительные полосы на 646 и

587 см^{-1} . Следующий по интенсивности – это пик на 524 см^{-1} (рис. 4). Пик в диапазоне 350–400 см^{-1} имеет вклад двух полос, 351 и 380 см^{-1} . В области спектра 200–300 см^{-1} наблюдается скопление менее интенсивных полос.

Полученный КР-спектр имэнгита сопоставим с КР-спектрами имэнгита, синтезированного при 3.5 ГПа [19] и синтетического твердого раствора хоторнеит-имэнгит (пики на 391, 503, 678, 748 см^{-1}) [16], а также с КР-спектром природного Al имэнгита из ксенолита гранатового лерцолита из кимберлитовой трубки Обнаженная, Якутия (пики на 202, 374, 532, 715, 786 см^{-1}) [19]. Отличие спектра полученного имэнгита от спектра твердого раствора хоторнеит-имэнгит [16] состоит в заметном смещении пиков в область более высоких волновых чисел, что, по-видимому, связано с отсутствием Ва в составе изученного имэнгита.

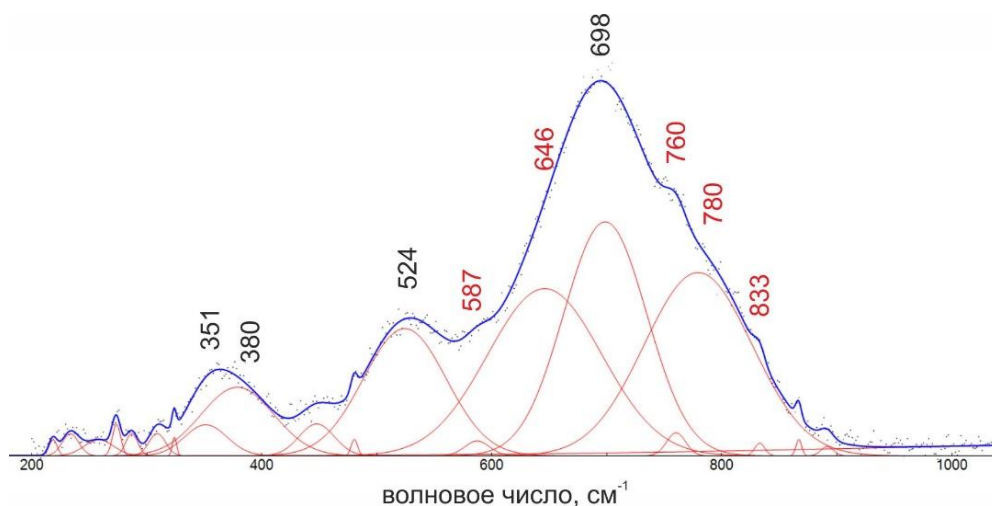


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния синтезированного имэнгита, выполненный с помощью программы Fityk.
[Fig. 4. Raman spectrum of the synthesized yimengite, obtained using the Fityk program.]

Обсуждение

Анализ природных и экспериментальных данных указывает на то, что минералы магнетоплюмбитовой группы, присутствующие в минеральных ассоциациях мантийных перидотитов, представлены, главным обра-

зом, твердым раствором имэнгит-хоторнеит, $K(Ti, Cr, Fe...)_{12}O_{19} - Ba(Ti, Cr, Fe...)_{12}O_{19}$. Существование такого ограниченного твердого раствора подтверждается экспериментальными данными [18]. Поэтому, несмотря на то, что согласно опубликованной номенклатуре маг-

нетоплюмбитовой группы [2], имэнгит считается минералом, принадлежащим к отдельной подгруппе, было бы правильно идентифицировать все минералы твердого раствора имэнгит-хоторнеит как члены одной подгруппы в рамках магнетоплюмбитовой группы минералов. Анализ упрощенных формул синтетического имэнгита $K(Ti_5Cr_3Fe_3^{2+}Mg)O_{19}$, природного имэнгита [6] $K(Ti_3Cr_5Fe_2^{3+}Mg_2)O_{19}$, хоторнеита $Ba(Ti_3Cr_4Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}Mg)O_{19}$ [14] и хаггертита $Ba(Ti_5Fe_4^{2+}Fe_2^{3+}Mg)O_{19}$ [15] показывает их композиционные различия. В ряду хоторнеит-имэнгит (природный) осуществляется изоморфизм $Ba + Fe^{2+} \leftrightarrow K + Fe^{3+}$ и $Fe^{2+} \leftrightarrow Mg$. Для ряда хаггертит – синтетический имэнгит характерен изоморфизм $Ba + Fe^{2+} \leftrightarrow K + Cr$ и

$Fe^{3+} \leftrightarrow Cr$, причем замещение $Cr \leftrightarrow Fe^{3+}$ происходит в позиции M_2 . Из сравнения формул двух имэнгитов следует, что замена $Cr \leftrightarrow Fe^{3+}$ происходит как в тригональной бипирамиде M_2 , так и в октаэдре M_1 . Поскольку в синтезированном имэнгите Ti преобладает над Cr, он располагается в октаэдре M_5 . По сравнению с природным, в синтетическом имэнгите все железо присутствует в виде Fe^{2+} и располагается в тетраэдре M_3 и октаэдре M_5 , подобно распределению этого элемента в хаггертите (табл. 5). Отсутствие Fe^{3+} в синтетическом имэнгите обусловило вхождение Cr и небольшого количества Al в позиции M_1 (октаэдр) и M_2 (тригональная бипирамида).

Табл. 5. Распределение катионов в структурах К-Ва минералов и синтетических фаз магнетоплюмбитовой группы.

[Table 5. Distribution of cations in the structures of K-Ba minerals and synthetic phases of the magnetoplumbite group]

Минерал или синтетический аналог/структурная позиция [Mineral or synthetic analogue/structural site]	A	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	Литература [References]
Хоторнеит [Hawthorneite]	Ba	Cr	Fe^{3+}	Fe^{2+} , Mg	Ti	Cr, Fe^{3+}	[2, 12]
Хаггертит [Haggertyite]	Ba, K	Ti, Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ti	Ti, Fe^{2+}	[2, 28]
Батиферрит [Batiferite]	Ba	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Ti, Fe^{3+}	Fe^{3+} , Ti	[2]
Бариферрит [Barioferite]	Ba	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{3+}	[2]
Имэнгит (синт.) [Yimengite (synth.)]	K	Cr, Al	Cr, Al	Fe^{2+} , Mg, Mn^{2+}	Ti	Cr, Fe^{2+} , Ti	Данная работа [This study]
Имэнгит [Yimengite]	K	Fe^{3+}	Fe^{3+}	Mg, Fe^{2+}	Ti	Cr	[2, 6]

Выводы

Результаты исследования синтетического имэнгита расширяют представления о вариациях в распределении А (К, Ва) и М-катионов (Ti, Cr, Fe, Mg, Al, Mn) по разным позициям в минералах со структурным типом магнетоплюмбита. Установлено, что Fe^{2+} распределено по двум неэквивалентным позициям M_3 и M_5 . Для позиций M_1 и M_5 установлены заметные вариации состава. Выявление связей между количественными соотношениями М-катионов и характером их распределения по позициям с физико-химическими условиями формирования минералов со структурным типом магнетоплюмбита в природе представляет интерес для будущих исследований.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) // *Mineralogical Magazine*. 2020. 84. P. 359–365. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.21>

2. Holtstam D., Hålenius U. Nomenclature of the magnetoplumbite group // *Mineralogical Magazine*. 2020. 84. P. 376–380. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.20>

3. Chukanov N.V., Vorobei S.S., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Plechov P.Y., Jančev S., Bovkun A.V. New Data on Chemical Composition and Vibrational Spectra of Magnetoplumbite-Group Minerals // *Geology of Ore Deposits*. 2019. Vol. 61. No. 7. P. 637–646. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070055>

4. Morgan P.E. and Miles J.A. Magnetoplumbite-Type Compounds: Further Discussion // *Journal of the American Ceramic Society*. 1986. Vol. 69. P. 157–159. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04809.x>

5. Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. // *Kexue Tongbao, Bull. Sci*. 1983. 15. P. 932–936.

6. Peng Z., Lu Q. The crystal structure of yimengite // *Science in China Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences*. 1985. 28. P. 882–887. (in Chinese).

7. Haggerty S.E. Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance // *Reviews in Mineral*. 1991. Vol. 25. P. 355–416.

8. Nixon P.H., Condliffe E. Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela // *Mineralogical Magazine*. 1989. Vol. 53. P. 305–309.

9. Kiviets G. B., Phillips D., Shee S. R., Vercoe S. C., Barton E. S., Smith C. B., Fourie L. F. 40Ar/39Ar dating of yimengite from the Turkey Well kimberlite, Australia. The oldest and the

- rarest. [7-th International Kimberlite Conference]. Cape Town. 1998. P. 432–434. <https://doi.org/10.29173/ikc2758>
10. Соболев Н.В., Ефимова Е.С., Каминский Ф.В., Лаврентьев Ю.Г., Усова Л.В. Титанат сложного состава и флогопит в области стабильности алмазов. Состав и процессы глубинных зон континентальной литосферы. Новосибирск: Наука, 1988. С. 185–186.
11. Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.A. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa // *Mantle metasomatism*. 1987. P. 221–311.
12. Bulanova G.P., Muchemwa E., Pearson D.G., Griffin B.J., Kelley S.P., Klemme S., Smith C.B. Syngenetic inclusions of yimengite in diamond from Sese kimberlite (Zimbabwe) – Evidence for metasomatic conditions of growth // *Lithos*. 2004. 77. P. 181–192. <https://doi:10.1016/j.lithos.2004.04.002>
13. Haggerty S.E. Metasomatic mineral titanates // *Upper Mantle Xenoliths*. 1987. P. 671–690.
14. Grey I.E., Madsen I.C., Haggerty S.E. The structure of a new upper mantle magnetoplumbite-type mineral, Ba [Ti₃Cr₄Fe₄Mg] O₁₉ // *American Mineralogist*. 1987. Vol. 72. P. 633–636.
15. Grey I.E., Velde D., Criddle A.J. Haggertyite, a new magnetoplumbite-type titanate mineral from the Prairie Creek (Arkansas) lamproite // *American Mineralogist*. 1998. Vol. 83. P. 1323–1329. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1221>
16. Haggerty S.E., Grey I.E., Madsen I.C., Criddle A.J., Stanley C.J., Erlank A.J. Hawthorneite, Ba [Ti₃Cr₄Fe₄Mg] O₁₉: A new metasomatic magnetoplumbite-type mineral from the upper mantle // *American Mineralogist*. 1989. Vol. 74. P. 668–675.
17. Rezvukhin D.I., Alifirova T.A., Korsakov A.V. and Golovin A.V. A new occurrence of yimengite-hawthorneite and crichtonite-group minerals in an orthopyroxenite from kimberlite: Implications for mantle metasomatism // *American Mineralogist*. 2019. Vol. 104. P. 761–774. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6741>
18. Foley S., Hofer H., Brey G. High-pressure synthesis of priderite and members of the lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1994. 117. P. 164–174. <https://doi.org/10.1007/BF00286840>
19. Konzett J., Yang H., Frost D.J. Phase Relations and Stability of Magnetoplumbite- and Crichtonite-Series: phase under Upper-Mantle P-T conditions and Experimental Study to 15 GPa with Implications for LILE Metasomatism in the Lithospheric Mantle // *Journal of Petrology*. 2005. Vol. 46. No 4. P. 749–781.
20. Бутвина В.Г., Воробей С.С., Сафонов О.Г., Варламов Д.А., Бондаренко Г.В., Шаповалов Ю.Б. Экспериментальное изучение образования хромистого прайдерита и имэнгита - продуктов модального мантийного метасоматоза // *Доклады Академии наук ДАН*. 2019. Т. 486. № 6. С. 709–713. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866709-713>
21. Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmanite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism // *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy*. 2020. Vol. 11. P. 201–222. DOI: 10.1007/978-3-030-42859-4_9
22. Бутвина В.Г., Сафонов О.Г., Воробей С.С., Лиманов Е.В., Косова С.А., Ван К.В., Бондаренко Г.В., Гаранин В.К. Экспериментальное изучение реакций образования флогопита и калиевых титанатов – индикаторных минералов метасоматоза в верхней мантии // *Геохимия*. 2021. Т. 66. № 8. С. 709–730. DOI: 10.31857/s0016752521080021
23. Литвин Ю.А. Физико-химические исследования плавления глубинного вещества Земли. М.: Наука, 1991. 312 с.
24. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source // *Crystal Research and Technology*. 2020. P. 1900184.
25. CrysAlisPro: 1.171.41.118a. (Rigaku Oxford Diffraction, 2019). CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27.03.2014 CrysAlis171 .NET).
26. Sheldrick G.M. SHELX97: Program for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen. Germany. 1997.
27. Baur W. H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // *Acta Crystallographica Section B*. 1974. Vol. 30. P. 1195–1215. <https://doi.org/10.1107/S0567740874004560>
28. Kroumova E., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies // *Phase Transitions*. 2003. 76. № 1–2. P. 155–170. <https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>

The study of Raman spectroscopy and the crystal structure of synthetic yimengite

©2023 V. G. Butvina✉, O. G. Safonov, M. A. Golunova

*Korzhinsky's Institute of Experimental Mineralogy of the Russian Academy of Sciences
4 Academician Osipyanul., Chernogolovka, Moscow region, 142432, Russian Federation*

Abstract

Introduction: As a result of previous experiments in the system chromite-ilmenite- $K_2CO_3-H_2O-CO_2$ at 5 GPa and 1200°C, yimengite-potassium mineral of the magnetoplumbite group, was obtained in association with minerals of the hollandite and crichtonite groups. The Raman spectroscopy was studied and the structure of yimengite was deciphered.

Methods: Mineral compositions were determined using a CamScan MV2300 (VEGA TS 5130MM) electron microscope with a Link INCA Energy energy dispersive microanalyzer. The presence of potassium phases of the magnetoplumbite, crichtonite, and hollandite groups was also confirmed by studies of their Raman spectra obtained using a Raman spectrometer Renishaw RM1000 equipped with a Leica microscope (Korzhinsky's Institute of Experimental Mineralogy Of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka). The crystal structure of synthetic yimengite was determined for the single crystal based on the results of low-temperature ($T = 90$ K) X-ray diffraction experiment carried out at the Belok/RSA station ($\lambda = 0.74539\text{\AA}$) of Kurchatov Synchrotron Radiation Source (Kurchatov Institute National Research Centre, Moscow).

Results and discussions: The structure of a potassium compound from the magnetoplumbite group with the chemical formula $K_{0.90}Ti_{5.16}Cr_{2.94}Fe_{2.54}Mg_{0.87}Al_{0.22}Mn_{0.30}O_{19}$ was investigated. The crystal was extracted from the products of the experiment in the chromite-ilmenite system - $K_2CO_3 - H_2O-CO_2$ at 5 GPa and 1200°C. The parameters of the hexagonal cell were obtained: $a=5.8920(2)$, $c=23.0113(8)$ Å, sp. gr. $P6_3/mmc$, $Z = 4$. The studied compound was isostructural to yimengite. In contrast to yimengite, the studied phase was dominated by Fe^{2+} , which was distributed between the tetrahedral M3 and octahedral M5 positions. The absence of Fe^{3+} in the studied compound caused the incorporation of Cr and a small amount of Al into M1 (octahedron) and M2 (trigonal bipyramid) positions. The Raman spectroscopy of yimengite was studied.

Conclusions: The results of the study of synthetic yimengite expand the understanding of variations in the distribution of A (K, Ba) and M-cations (Ti, Cr, Fe, Mg, Al, Mn) at different positions in minerals with the magnetoplumbite structural type.

Keywords: magnetoplumbite group, yimengite, Raman spectroscopy, crystal structure

Funding: «The research was supported of a grant from the Russian Science Foundation № 23-27-00065, <https://rscf.ru/en/project/23-27-00065/>»

For citation: Butvina V. G., Golunova M. A., Safonov O. G. The study of Raman spectroscopy and the crystal structure of synthetic yimengite // *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Geologiya –Proceedings of Voronezh State University. Series: Geology*, 2023, no. 1, pp. 39–48 DOI: <https://doi.org/10.17308/geology/1609-0691/2023/1/39-48>

REFERENCE

1. Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J. IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC). *Mineralogical Magazine*, 2020, 84, pp. 359–65.

<https://doi.org/10.1180/mgm.2020.21>

2. Holtstam D., Hålenius U. Nomenclature of the magnetoplumbite group. *Mineralogical Magazine*, 2020, 84, pp. 376–380. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.20>



The content is available under Creative Commons Attribution 4.0 License.

✉ Valentina G. Butvina, e-mail: butvina@iem.ac.ru

3. Chukanov N.V., Vorobei S.S., Ermolaeva V.N., Varlamov D.A., Plechov P.Y., Jančev S., Bovkun A.V. New Data on Chemical Composition and Vibrational Spectra of Magnetoplumbite-Group Minerals. *Geology of Ore Deposits*, 2019, vol. 61, no. 7, pp. 637–646. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070055>
4. Morgan P.E. and Miles J.A. Magnetoplumbite-Type Compounds: Further Discussion. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, vol. 69, pp. 157–159. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04809.x>
5. Dong Z., Zhou J., Lu Q., Peng Z. Kexue Tongbao, Bull. Sci. 1983, 15, pp. 932–936.
6. Peng Z., Lu Q. The crystal structure of yimengite. *Science in China Series B-Chemistry, Biological, Agricultural, Medical & Earth Sciences*, 1985, 28, pp. 882–887. (in Chinese).
7. Haggerty S.E. Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance. *Reviews in Mineral*, 1991, vol. 25, pp. 355–416.
8. Nixon P.H., Condliffe E. Yimengite of K–Ti metasomatic origin in kimberlitic rocks from Venezuela. *Mineralogical Magazine*, 1989, vol. 53, pp. 305–309.
9. Kiviets G. B., Phillips D., Shee S. R., Vercoe S. C., Barton E. S., Smith C. B., Fourie L. F. 40Ar/39Ar dating of yimengite from the Turkey Well kimberlite, Australia. The oldest and the rarest. [7th International Kimberlite Conference]. Cape Town, 1998, pp. 432–434. <https://doi.org/10.29173/ikc2758>
10. Sobolev N.V., Efimova E.S., Kaminskij F.V., Lavrent'ev Ju.G., Usova L.V. Titanat slozhnogo sostava i flogopit v oblasti stabil'nosti almazov. *Sostav i processy glubinykh zon kontinental'noj litosfery* [Titanate of complex composition and phlogopite in the diamond stability field. Composition and Processes of Deep Seated Zones of Continental Lithosphere]. Novosibirsk, Nauka publ., 1988, pp.185–186 (In Russ.)
11. Erlank A.J., Waters F.G., Hawkesworth C.J., Haggerty S.E., Allsopp H.L., Rickard R.S., Menzies M.A. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. *Mantle metasomatism*, 1987, pp. 221–311.
12. Bulanova G.P., Muchemwa E., Pearson D.G., Griffin B.J., Kelley S.P., Klemme S., Smith C.B. Syngenetic inclusions of yimengite in diamond from Sese kimberlite (Zimbabwe) – Evidence for metasomatic conditions of growth. *Lithos*, 2004, 77, pp. 181–192. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.04.002>
13. Haggerty S.E. Metasomatic mineral titanates. *Upper Mantle Xenoliths*, 1987, pp. 671–690.
14. Grey I.E., Madsen I.C., Haggerty S.E. The structure of a new upper mantle magnetoplumbite-type mineral, Ba [Ti₃Cr₄Fe₄Mg] O₁₉. *American Mineralogist*, 1987, vol. 72, pp. 633–636.
15. Grey I.E., Velde D., Criddle A.J. Haggertyite, a new magnetoplumbite-type titanate mineral from the Prairie Creek (Arkansas) lamproite. *American Mineralogist*, 1998, vol. 83, pp. 1323–1329. <https://doi.org/10.2138/am-1998-1221>
16. Haggerty S.E., Grey I.E., Madsen I.C., Criddle A.J., Stanley C.J., Erlank A.J. Hawthorneite, Ba [Ti₃Cr₄Fe₄Mg] O₁₉: A new metasomatic magnetoplumbite-type mineral from the upper mantle. *American Mineralogist*, 1989, vol. 74, pp. 668–675.
17. Rezvukhin D.I., Alifirova T.A., Korsakov A.V. and Golovin A.V. A new occurrence of yimengite-hawthorneite and crichtonite-group minerals in an orthopyroxenite from kimberlite: Implications for mantle metasomatism. *American Mineralogist*, 2019, vol. 104, pp. 761–774. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6741>
18. Foley S., Hofer H., Brey G. High-pressure synthesis of priderite and members of the lindsleyite-mathiasite and hawthorneite-yimengite series. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 1994, 117, pp. 164–174. <https://doi.org/10.1007/BF00286840>
19. Konzett J., Yang H., Frost D.J. Phase Relations and Stability of Magnetoplumbite- and Crichtonite-Series: phase under Upper-Mantle P-T conditions and Experimental Study to 15 GPa with Implications for LILE Metasomatism in the Lithospheric Mantle. *Journal of Petrology*, 2005, vol. 46, no. 4, pp.749–781.
20. Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Varlamov D.A., Bondarenko G.V., Shapovalov Y.B. Eksperimental'noye izucheniye obrazovaniya khromistogo pryderita i imengita – produktov modal'nogo mantiynogo metasomatoza. [Experimental study of the formation of chromium priderite and yimengite – products of modal mantle metasomatism]. *Doklady Akademii nauk DAN – Reports of the Academy of Sciences DAN*, 2019, vol. 486, no. 6, pp. 709–713. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866709-713>
21. Butvina V.G., Vorobey S.S., Safonov O.G., Bondarenko G.V. Formation of K-Cr titanates from reactions of chromite and ilmanite/rutile with potassic aqueous-carbonic fluid: experiment at 5 GPa and applications to the mantle metasomatism. *Advances in Experimental and Genetic Mineralogy*, 2020, vol. 11, pp. 201–222. DOI: 10.1007/978-3-030-42859-4_9
22. Butvina V.G., Safonov O.G., Vorobey S.S., Limanov Y. V., Kosova S.A., Van K.V., Bondarenko G.V., Garanin V.K. Eksperimental'noye izucheniye reaktsiy obrazovaniya flogopita i kaliyevykh titanatov – indikatornykh mineralov metasomatoza v verkhney mantii. [Experimental study of formation reactions of phlogopite and potassium titanates - indicator minerals of metasomatism in the upper mantle]. *Geohimija – Geochemistry*, 2021, vol. 66, no. 8, pp. 709–730. (In Russ.) DOI: 10.31857/s0016752521080021
23. Litvin Y.A. *Fiziko-khimicheskiye issledovaniya plavleniya glubinnogo veshchestva Zemli*. [Physico-chemical studies of the melting of the deep matter of the Earth]. Moscow, Nauka publ., 1991, 312 p. (In Russ.)
24. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Crystal Research and Technology*, 2020, pp. 1900184.
25. CrysAlisPro: 1.171.41.118a. (Rigaku Oxford Diffraction, 2019). CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.37.33 (release 27.03.2014 CrysAlis171 .NET).
26. Sheldrick G.M. SHELX97: Program for the solution and refinement of crystal structures. University of Göttingen, Germany, 1997.
27. Baur W. H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B*, 1974, vol. 30, pp. 1195–1215. <https://doi.org/10.1107/S0567740874004560>
28. Kroumova E., Aroyo M.I, Perez-Mato J.M., Kirov A., Capillas C., Ivantchev S., Wondratschek H. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions*, 2003, 76, no. 1–2. pp. 155–170. <https://doi.org/10.1080/0141159031000076110>

Butvina Valentina Grigor'evna – к.г.-м.н, старший научный сотрудник, ИЭМ РАН, Черногловка, РФ; e-mail: butvina@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-1114-4646

Сафонов Олег Геннадьевич – профессор, д. г.-м. н., директор, ИЭМ РАН, Черногловка, РФ; e-mail: oleg@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-8163-4667

Голунова Мария Алексеевна – к.г.-м.н, старший научный сотрудник, ИЭМ РАН, Черногловка, РФ; e-mail: nov@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-7251-1876

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Valentina G. Butvina – PhD in Geol.-Min., senior research fellow, D.S. Korzhinskii IEM RAS, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: butvina@iem.ac.ru; ORCID 0000-0002-1114-4646

Oleg G. Safonov – PhD, Dr.habil. in Geol.-Min., Professor, Director, D.S. Korzhinskii IEM RAS, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: oleg@iem.ac.ru. ORCID 0000-0002-8163-4667

Maria A. Golunova – PhD in Geol.-Min., senior research fellow, D.S. Korzhinskii IEM RAS, Chernogolovka, Russian Federation; e-mail: nov@iem.ac.ru. ORCID 0000-0002-7251-1876.

Authors have read and approved the final manuscript.