

СИНТЕЗ И РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ ДВОЙНЫХ К–Са КАРБОНАТОВ: $K_2Ca(CO_3)_2$ БЮЧЛИИТА, ФАЙРЧИЛЬДИТА И $K_2Ca_2(CO_3)_3$ ПРИ 1 АТМ

© 2019 г. А. В. Арефьев^{a,b,*}, И. В. Подбородников^{a,b},
А. Ф. Шацкий^{a,b}, К. Д. Литасов^{a,b}

^aИнститут геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

^bНовосибирский государственный университет
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*e-mail: arefievanton@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 25.12.2018 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

В настоящей работе приводятся результаты синтеза соединений двойных К–Са карбонатов при атмосферном давлении в закрытых графитовых капсулах. В качестве исходных веществ использовались смеси K_2CO_3 и $CaCO_3$, соответствующие по составу стехиометрии $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Ca_2(CO_3)_3$. Низкотемпературная модификация $K_2Ca(CO_3)_2$ получена путем твердофазного синтеза при 500°C в течение 96 ч. Высокотемпературная модификация $K_2Ca(CO_3)_2$, а также соединение $K_2Ca_2(CO_3)_3$ получены двумя способами: путем твердофазного синтеза при 600°C в течение 72 ч, а также в ходе охлаждения расплава с 830 до 650°C в течение 30 мин. Полученные карбонаты изучены методом Рамановской спектроскопии. Спектр бючлиита характеризуется наличием интенсивной полосы при 1093 cm^{-1} , а также полос при 1402, 883, 826, 640, 694, 225, 167 и 68 cm^{-1} . Спектр файрчильдита отличается наличием интенсивных полос при 1077 и 1063 cm^{-1} , а также полос при 1760, 1739, 719, 704, 167, 100 cm^{-1} . В спектре $K_2Ca_2(CO_3)_3$ выявлены интенсивные полосы при 1078 и 1076 cm^{-1} , а также полосы при 1765, 1763, 1487, 1470, 1455, 1435, 1402, 711, 705, 234, 221, 167, 125 и 101 cm^{-1} . Полученные Рамановские спектры являются эталонными для идентификации микровключений в минералах мантийных ксенолитов и фенокристаллов из кимберлитов и других щелочных пород.

Ключевые слова: К–Са карбонаты, $K_2Ca(CO_3)_2$, бючлиит, файрчильдит, $K_2Ca_2(CO_3)_3$, синтез, Рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0016-7525649967-973

ВВЕДЕНИЕ

Исследование двойных К–Са карбонатов имеет достаточно продолжительную историю. Впервые эти соединения были синтезированы более века назад (Niggli, 1916). Природные аналоги этих карбонатов, а именно $K_2Ca(CO_3)_2$, были установлены позднее в продуктах лесных пожаров на западе США (Milton, Axelrod, 1947) в виде двух полиморфных модификаций – бючлиита (низкотемпературная модификация) и файрчильдита (высокотемпературная модификация).

В магматических породах минерал со стехиометрией $K_2Ca(CO_3)_2$ впервые был обнаружен в мультифазном включении в магнетите из фоскоритов щелочно-карбонатитового комплекса

Палабора, Южная Африка (Шарыгин и др. 2011), а затем и в первичных включениях метосамитизированного ильменита из ксенолита шпинелевого гарцбургита, вынесенного кимберлитом (Giuliani et al., 2012). Помимо этого, экспериментально установлено еще одно соединение $K_2Ca_2(CO_3)_3$, синтезированное при давлении 50 бар и температуре 600°C (Kröger et al., 1943).

В настоящее время кристаллические структуры файрчильдита, бючлиита и $K_2Ca_2(CO_3)_3$ (Pabst, 1973), а также температурные интервалы их устойчивости при давлениях близких к атмосферному (≤ 1 кбар) хорошо изучены (Niggli, 1916; Kröger et al., 1943; Arceo, Glasser, 1995). Однако данные фазы не были охарактеризованы Рамановской спектроскопией, что в значительной мере осложняет их идентификацию во

включениях в магматических минералах различной глубинности (Шарыгин и др. 2011; Giuliani et al., 2012), в том числе и в алмазе (Logvinova et al., 2019), а также среди высокобарических ассоциаций, полученных в экспериментах при высоких давлениях (Litasov et al., 2013; Shatskiy et al., 2016). В связи с этим в рамках настоящей работы мы синтезировали К–Са карбонаты при атмосферном давлении, определили их химический состав и получили Рамановские спектры.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Карбонат калия и его соединения известны своей высокой гигроскопичностью, поэтому эксперименты и анализ полученных образцов проводили при влажности воздуха не более 35%. Для приготовления стартовых смесей использовали ОСЧ реактивы CaCO_3 и K_2CO_3 . Перед взвешиванием реактивы прокаливали при температуре 500°C в течение 2 ч. Для получения смесей, отвечающих стехиометрии $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$, порошки карбонатов взвешивали на весах AND GH-200. Для получения однородной смеси навески перетирали в агатовой ступке с использованием ацетона. Исходные смеси спрессовывали при комнатной температуре в таблетки диаметром 4 мм при давлении 3.6 кбар. Полученные таблетки помещали в графитовые тигли диаметром 4.1 мм и закрывали притертыми крышками Т-образной формы. Эксперименты по синтезу К–Са карбонатов были проведены при атмосферном давлении в интервале температур $500\text{--}830^\circ\text{C}$ в закрытых графитовых тиглях с использованием муфельной печи Shirota Super 100T в ИГМ СО РАН, Новосибирск.

По окончании эксперимента тигли с образцами вынимали из печи и после их остывания заливали эпоксидной смолой, затвердевающей при комнатной температуре. По истечении суток шашки с образцами стачивали на наждачной бумаге зернистостью 400(37), 1000(13) и 1500(9) меш(мкм) под маслом. Ход стачивания контролировали под бинокулярным микроскопом, при этом образцы оставались покрытыми пленкой масла. После стачивания поверхность образцов очищали с использованием масляного спрея WD-40. Финальную полировку образцов производили на сатине с алмазной пастой зернистостью 3 мкм, так же под маслом. После полировки поверхность образцов обезжиривали высокочистым бензином. Готовые шашки хранили в бензине.

Образцы исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan MYRA 3 LMU, оснащенный энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 450 (Oxfords Instruments), в ИГМ СО РАН (Лаврентьев и др. 2015). EDS спектры снимали путем сканирования выбранной поверхности с линейными размерами от 1 до 30 мкм при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока 1 нА. Время накопления спектров составляло 20 сек. Корректность измерений проверяли, сопоставляя валовые анализы однородных мелкозернистых образцов известного состава, путем сканирования участков 300×300 мкм. При использовании микроскопа Tescan MYRA 3 LMU систематических отклонений выявлено не было. Составы совпадали с исходными в пределах 1–2 мол. %.

Рамановские спектры двойных карбонатов регистрировались на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800, снабженном многоканальным LN/CCD-детектором с разрешением 1024 пикселей и длиной волны твердотельного лазера 532.1 нм. Спектры записывались при мощности пучка 17–20 мВ на поверхности образца. Время накопления сигнала составляло 100 сек для спектрального диапазона $0\text{--}2000\text{ см}^{-1}$. В качестве оптической системы был использован микроскоп Olympus BX41 с геометрией обратного рассеяния вместе с объективом Olympus Plan N100 \times (рабочее расстояние 0.2 мм, числовая апертура 0.8), что обеспечивало диаметр фокального пятна 2 мкм на поверхности образца. Спектральное разрешение составляло $\sim 0.6\text{--}1\text{ см}^{-1}$. Это разрешение было достигнуто за счет использования решетки с 1800 штрихов/мм и эквивалентными щелями размером 50 мкм и конфокальным отверстием. Положения пиков в полученных спектрах определяли с использованием функции Гауссиан в программе Fytik (Wojdyr, 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез

Синтез образцов осуществляли, используя три температурных режима: 500°C с выдержкой 96 ч; 600°C с выдержкой 72 ч и режим с понижением температуры от 830 до 650°C в течение 30 мин (табл. 1). Условия синтеза и исходные составы выбраны на основе $T\text{--}X$ -диаграммы системы $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ (Arceo, Glasser, 1995) (рис. 1). Химический состав полученных карбонатных фаз приведен в табл. 1. Микрофотографии образцов в обратно-рассеянных электронах (BSE) пока-

Таблица 1. Состав продуктов экспериментов по синтезу К–Са карбонатов при 1 атм

Опыт	T, °C	t, ч	Концентрация K ₂ CO ₃ в системе (i, m) и полученных фазах (мол.%)							
			i	m	K ₂	Bu	Fc	K ₂ Ca ₂	Cal	CaO
S001	500	96	50	—	95.1(5) ₈	50.0(6) ₆	—	33.4(9) ₂	2.3(8) ₁₄	—
S002	600	72	50	50.7(0) ₁	85.2(1.2) ₇	—	50.4(4) ₁₀	—	0.9(1) ₂	—
			33.3	31.5(0) ₁	83.7(1.2) ₉	—	50.0(5) ₁₈	+	0.6(2) ₈	—
S003	830 → 650	0.5	50	—	—	—	47.9(5) ₅	—	—	2.4(1.6) ₅
			33.3	—	—	—	48.6(3) ₇	33.4(0) ₁	—	2.98(0) ₁

Примечания. i — исходная концентрация K₂CO₃ в системе в мол.%; m — содержание K₂CO₃ в образце после эксперимента, измеренное с помощью EDS путем сканирования поперечного сечения образца; (—) — фаза не была установлена в продуктах эксперимента; (+) — фаза присутствует, но состав не определен; t — длительность опыта. В скобках приведено стандартное отклонение для фаз, состав которых анализировался более одного раза. Цифры в подстрочном знаке после круглых скобок означают количество проведенных анализов. K₂ — твердый раствор CaCO₃ в K₂CO₃; Bu — бюклиит K₂Ca(CO₃)₂; Fc — фэйрчильдит K₂Ca(CO₃)₂; K₂Ca₂ — K₂Ca₂(CO₃)₃; Cal — кальцит.

заны на рис. 2. Валовые составы образцов, приведенные ниже по тексту, обозначены как K₂#50 и K₂#33, где K₂# = K₂CO₃ / (K₂CO₃ + CaCO₃) × 100 мол. %.

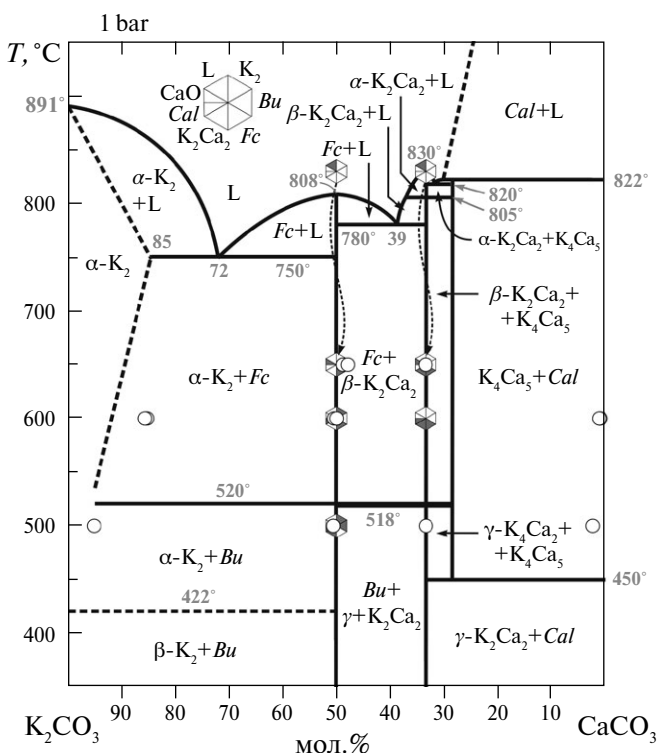


Рис. 1. T–X-фазовая диаграмма системы K₂CO₃–CaCO₃ при 1 атм (Arceo, Glasser, 1995). Кружками показаны составы сосуществующих твердых фаз, полученных в данной работе, измеренные EDS. Заполненные сегменты в шестиугольниках обозначают присутствующие фазы. Серые числа обозначают состав эвтектики и перетектик в мол. % K₂CO₃. Заполненные сегменты в шестиугольниках обозначают присутствующие фазы. Условные обозначения: Cal — кальцит, K₂ — твердый раствор CaCO₃ в карбонате калия, Bu — бюклиит K₂Ca(CO₃)₂, Fc — фэйрчильдит K₂Ca(CO₃)₂, K₂Ca₂ — K₂Ca₂(CO₃)₃, L — жидкость.

При 500°C и K₂#50 (опыт № S001, 96 ч) образец состоит из реликтов исходных компонентов стартовой смеси, карбонатов кальция и калия, промежуточных продуктов реакции — K₂Ca₂(CO₃)₃ и финального продукта реакции — K₂Ca(CO₃)₂ (табл. 1, рис. 2а–в). Двойные карбонаты образовались на контакте исходных K₂CO₃ и CaCO₃ (рис. 2б, в). Содержание CaCO₃ в карбонате калия достигает 5 мол.%, что согласуется с фазовой диаграммой системы K₂CO₃–CaCO₃ (Arceo, Glasser, 1995) (рис. 1).

При 600°C и K₂#50 (опыт № S002, 72 ч) в продуктах эксперимента установлены Ca-содержащий K₂CO₃, K₂Ca(CO₃)₂ и CaCO₃ (табл. 1). Содержание CaCO₃ в карбонате калия достигает 15 мол.% (табл. 1, рис. 1), что согласуется с работами (Cooper et al., 1975; Niggli, 1916; Arceo, Glasser, 1995), в которых предполагается, что растворимость CaCO₃ в K₂CO₃ при 600°C и ≤1 кбар составляет 10–12 мол. %.

При 600°C и K₂#33 (опыт № S002, 72 ч) продукты опыта представлены K₂Ca₂(CO₃)₃, K₂Ca(CO₃)₂ и CaCO₃ и Ca-содержащим K₂CO₃ (табл. 1, рис. 2г).

В опыте № S003 (830→650°C, 30 мин) при K#50 образец представлен K₂Ca(CO₃)₂ и CaO (табл. 1). Также в образце присутствуют округлые полости размером 10–30 мкм предположительно газообразного CO₂, образовавшегося в результате частичного разложения карбоната кальция (рис. 2д). В том же опыте образец с K₂#33 состоит из K₂Ca₂(CO₃)₃, K₂Ca(CO₃)₂ и CaO (табл. 1, рис. 2е). Частичное разложение CaCO₃ на CaO и CO₂ при кратковременном нагреве до 830°C согласуется с данными (Winbo et al., 1998), согласно которым в атмосфере CO₂ кальцит разлагается при температуре 700°C, в то время как K₂Ca₂(CO₃)₃ разлагается с образованием K₂Ca(CO₃)₂ + CaO + CO₂ при 750–800°C.

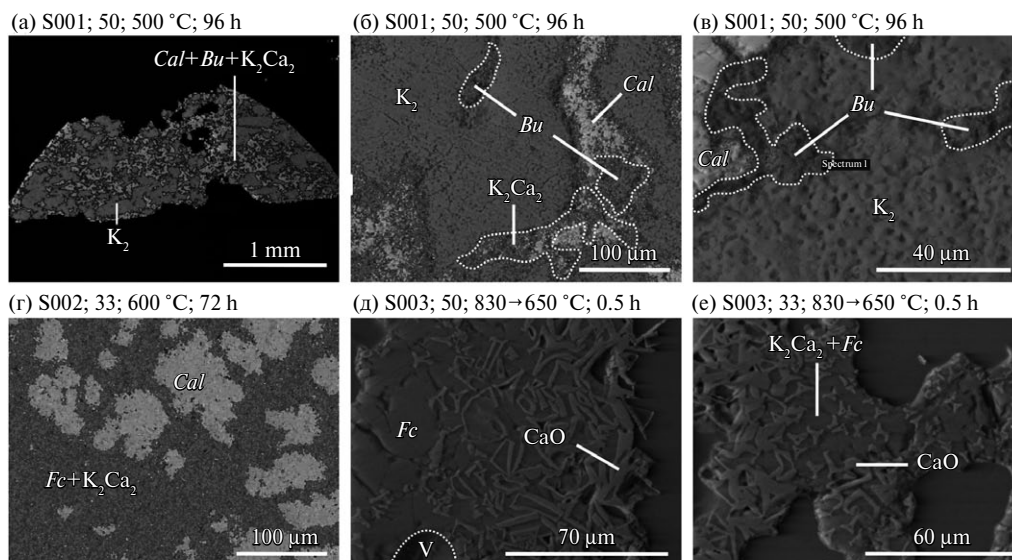
Опыт №; X(K₂CO₃), мол.%; температура; длительность

Рис. 2. BSE-изображения, иллюстрирующие фазовый состав продуктов экспериментов по синтезу К–Са карбонатов при 1 атм. Условные обозначения: *Cal* — кальцит, *K₂* — твердый раствор CaCO₃ в K₂CO₃, *Bu* — бючлиит K₂Ca(CO₃)₂, *Fc* — фэйрчильдит K₂Ca(CO₃)₂, K₂Ca₂ — K₂Ca₂(CO₃)₃, V — округлая полость, предположительно CO₂.

Рамановские спектры

Рамановские спектры синтезированных карбонатов приведены на рис. 3. Волновые числа колебаний основных мод CO₃²⁻ групп, установленных в Рамановских спектрах K₂Ca(CO₃)₂ и K₂Ca₂(CO₃)₃, представлены в табл. 2. Во всех спектрах выявлены интенсивные колебания CO₃²⁻ групп с частотами, соответствующими фундаментальным модам, а именно: моде симметричных валентных колебаний ν_1 в области 1100 см⁻¹, моде асимметричных валентных колебаний ν_3 в области 1400 см⁻¹, а также моде деформационных плоскостных колебаний ν_4 в области 700 см⁻¹. В спектрах K₂Ca(CO₃)₂ (500 °C) и K₂Ca₂(CO₃)₃ обнаружены колебания с частотами, соответствующими моде внеплоскостных симметричных колебаний ν_2 при 800 см⁻¹. Также обнаружен ряд пиков в низкочастотной области спектра при 100–300 см⁻¹, соответствующей колебаниям решетки (White, 1974; Sharma, Simons, 1980).

Фэйрчильдит. Рамановский спектр K₂Ca(CO₃)₂, синтезированного в поле стабильности фэйрчильдита (рис. 1) в ходе твердофазной реакции при 600 °C, идентичен спектру этого карбоната, полученного путем охлаждения из расплава (830–650 °C), приведен на рис. 3а. Главный характеристический пик в области ν_1 (CO₃²⁻) представлен двумя модами, более выраженная из которых имеет частоту 1077 см⁻¹, а вторая — 1063 см⁻¹ (табл. 2). Наличие двух пиков в области спектра, соответствующих моде ν_1 , может свидетельствовать о двух позициях CO₃²⁻ иона в структуре двой-

ных карбонатов. В области асимметричных валентных колебаний, соответствующих ν_3 (CO₃²⁻) моде, интенсивных пиков не обнаружено. Колебания с частотой 1739 см⁻¹ и 1760 см⁻¹ могут быть проинтерпретированы как комбинация частот, соответствующих ν_1 (CO₃²⁻) и ν_4 (CO₃²⁻) (Gunasekaran et al., 2006). В диапазоне частот от 704 до 719 см⁻¹ обнаружен ряд слабовыраженных пиков, соответствующих ν_4 (CO₃²⁻) моде асимметричных плоскостных колебаний (рис. 3а, табл. 2). Низкочастотная область спектра характеризуется слабыми пиками с максимумами при 167 см⁻¹ и 100 см⁻¹ (рис. 3а, табл. 2).

Бючлиит. Рамановский спектр K₂Ca(CO₃)₂, синтезированного в поле стабильности бючлиита при 500 °C, представлен на рис. 3б. Наиболее интенсивный пик, соответствующий двум компонентам симметричных валентных C–O колебаний ν_1 (CO₃²⁻), установлен при 1093 см⁻¹ (рис. 3б, табл. 2). Отсутствие дополнительных пиков в области колебаний ν_1 свидетельствует о том, что CO₃²⁻ занимает только одну позицию в структуре бючлиита. В области внеплоскостных деформационных колебаний ν_2 выявлен пик с частотой 826 см⁻¹ (рис. 3б, табл. 2). В области асимметричных валентных колебаний, соответствующих ν_3 (CO₃²⁻), обнаружен пик с частотой 1402 см⁻¹. Два пика при 640 и 694 см⁻¹ относятся к ν_4 (CO₃²⁻) асимметричных плоскостных деформационных колебаний (рис. 3б, табл. 2). Также выявлены колебания в высокочастотной области спектра, соответствующей комбинационной

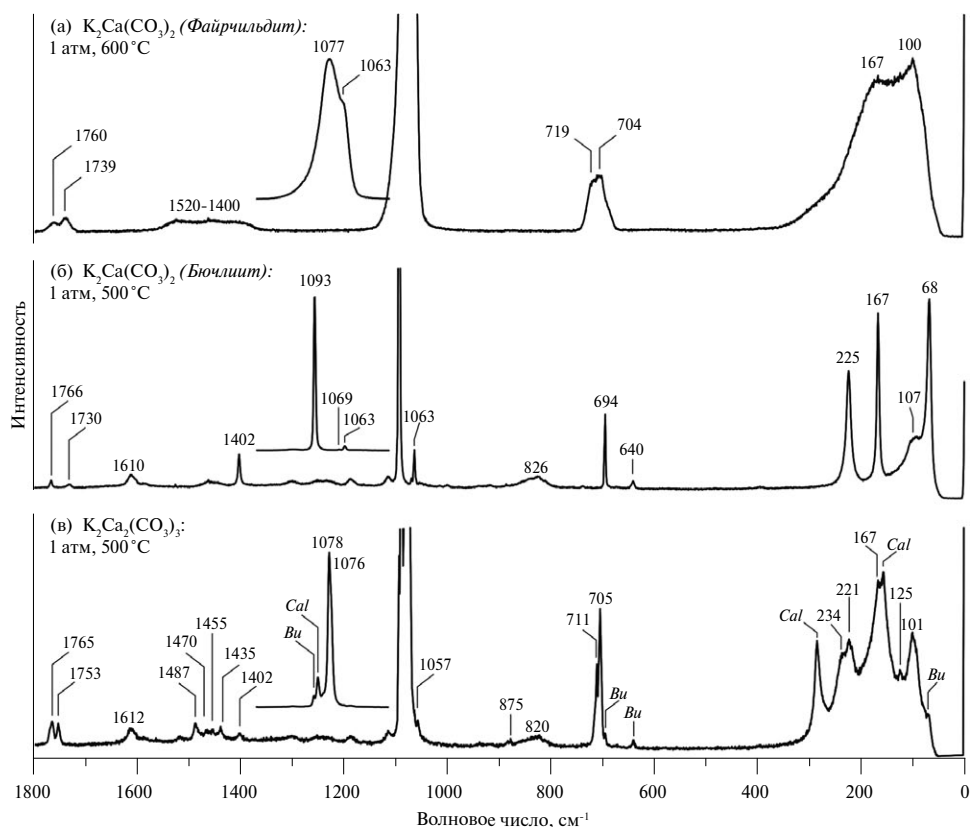


Рис. 3. Рамановские спектры кристаллических карбонатных фаз, полученные в экспериментах по синтезу К–Са карбонатов при 1 атм.: (а) фэйрчильдит, (б) бючлитит, (в) $K_2Ca_2(CO_3)_3$. Спектры сняты при комнатных условиях. Условия синтеза указаны в левом верхнем углу каждого спектра.

Таблица 2. Позиции пиков, выявленных в спектрах фэйрчильдита, бючлитита и $K_2Ca_2(CO_3)_3$

Мода	$K_2Ca(CO_3)_2$ Фэйрчильдит	$K_2Ca(CO_3)_2$ Бючлитит	$K_2Ca_2(CO_3)_3$	$CaCO_3$
$\nu_1 + \nu_4$	1760w 1739mw	1766mw 1730w	1765mw 1753mw	1751w
ν_4	(1520–1400)b	1402m	1487w 1470w 1455w 1435w 1402w	1436w
ν_1	1077s 1063sh	1093s	1078s 1076sh	1088s
ν_2	—	826b	875w 820b	—
ν_3	719sh 704m	694m 640w	711m 705m	714m
Колебания решетки	167w 100w	225s 167s 107sh 68s	234sh 221m 167s 125w 101m	283s 156s

Примечания. s — интенсивный пик, m — пик средней интенсивности; w — пик слабой интенсивности; sh — плечо; mw — пик с переходной интенсивностью от w к m; b — широкая полоса; (—) — пики не обнаружены. ν_1 — мода симметричных валентных (stretching) колебаний; ν_2 — мода внеплоскостных симметричных колебаний; ν_3 — мода асимметричных валентных колебаний; ν_4 — мода плоскостных (in-plane) деформационных (bending) колебаний; $\nu_1 + \nu_4$ — мода комбинационных колебаний. Обозначения заимствованы из работ (White, 1974; Scheetz, White, 1977; Gunasekaran et al., 2006).

моде $\nu_1 + \nu_4$ с частотами 1730 и 1766 см^{-1} (рис. 3б, табл. 2). В низкочастотной области спектра обнаружено три интенсивных пика, соответствующих частотам 225 см^{-1} , 167 см^{-1} и 68 см^{-1} с плечом на частоте 107 см^{-1} (рис. 3б, табл. 2). Также в области спектра $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ установлен пик, соответствующий фазе K_2CO_3 (рис. 3б).

$\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$. Рамановский спектр $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, синтезированного ниже солидуса системы при 600°C, представлен на рис. 3в. Два интенсивных пика, обнаруженных в области симметричных валентных С–О колебаний $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ с частотами 1078 см^{-1} и 1076 см^{-1} (рис. 3в, табл. 2), свидетельствуют о как минимум двух позициях, занимаемых группой CO_3^{2-} в структуре K_2Ca_2 . Два слабо выраженных пика при 875 и 820 см^{-1} соответствуют моде симметричных внеплоскостных колебаний $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ (рис. 3в, табл. 2). В области асимметричных валентных колебаний, соответствующих $\nu_3(\text{CO}_3^{2-})$, обнаружен ряд пиков с частотами 1402, 1435, 1455, 1470 и 1487 см^{-1} (рис. 3в, табл. 2). В области спектра, относящейся к $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$ асимметричных плоскостных деформационных колебаний, установлены пики с частотой 705 см^{-1} и 711 см^{-1} (рис. 3в, табл. 2). Два интенсивных пика с частотой 1765 см^{-1} и 1763 см^{-1} обнаружены в высокочастотной области, соответствующей комбинационным колебаниям $\nu_1 + \nu_4$ (рис. 3в, табл. 2) (Gunasekaran et al., 2006). В низкочастотной области спектра, относящейся к моде колебаний решетки, обнаружен ряд спектров с максимумами при 234, 221, 167, 125 и 101 см^{-1} . Также в разных областях спектра обнаружены пики, соответствующие кальциту и бюклииту (рис. 3в).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение Рамановских спектров К–Са карбонатов показало, что спектр $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, синтезированного в поле стабильности бюклиита при 1 атм и 500°C, идентичен спектру $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ из опытов при 30 кбар и 800–975°C (Arefiev et al., 2019) и при 60 кбар и 900°C (Shatskiy et al., 2015). Это указывает на то, что бюклиит остается стабильным в диапазоне давлений от 1 атм до как минимум 60 кбар, в то время как верхняя граница существования фэйрчильдита по давлению расположена между 1 и 30 кбар.

Таким образом, в высокобарических минеральных ассоциациях следует ожидать фазу $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ со структурой бюклиита, что подтвердилось недавней находкой карбоната с приблизительным составом $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ в ассоциации с доломитом в первичном включении размером около 50 мкм в центре алмаза юве-

лирного качества из кимберлитовой трубки Сытыканская, Якутия (Logvinova et al., 2019). Мы обнаружили, что Рамановский спектр данного карбоната идентичен Рамановскому спектру $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ бюклиита, синтезированного в настоящей работе при 1 атм и 500°C. Также нами установлено, что спектр $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ (Arefiev et al., 2019), синтезированного при 1 атм и 600°C, не отличается от спектра $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$, синтезированного при 30 кбар и 1000°C, что указывает на отсутствие полиморфных переходов в структуре $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ в интервале давлений от 1 атм до 30 кбар при 600–1000°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены представительные Рамановские спектры редких двойных карбонатов бюклиита, фэйрчильдита и $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$. Данные спектры могут являться эталонными при идентификации карбонатных фаз из микровключений в магматических и метаморфических минералах коровых и мантийных пород. Помимо этого, полученные спектры могут быть использованы для идентификации К–Са карбонатных фаз из экспериментов при высоких давлениях и температурах.

Благодарности

Анализ экспериментальных образцов с использованием сканирующих электронных микроскопов, оснащенных ЭДС приставками, выполнен в ЦКП многоэлементных и изотопных исследований СО РАН. Авторы выражают признательность Н.С. Карманову, А.Т. Титову и И.Н. Куприянову за помощь в проведении аналитических работ.

Источник финансирования

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-17-00609-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Logvinova A. M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A. A., Ugar'eva S. S., Sobolev N. V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos* **342–343**, 463–467.
- Wojdyr, M. (2010) Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Cryst.*, **43**, 1126–1128.
- Лаврентьев, Ю.Г., Карманов, Н.С., Усова, Л.В. (2015) Электронно-зондовое определение состава минералов: микроанализатор или сканирующий электронный микроскоп. *Геология и геофизика* **56** (8), 1473–1482.
- Arceo H.B., Glasser F.P. (1995) Fluxing reactions of sulfates and carbonates in cement clinkering II. The system CaCO_3 - K_2CO_3 . *Cement and Concrete Research* **25** (2), 339–344.

- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Rashchenko S.V., Chanyshv A.D., Litasov K.D. (2019) The system K_2CO_3 – $CaCO_3$ at 3 GPa: link between phase relations and variety of K–Ca double carbonates at ≤ 0.1 and 6 GPa. *Phys Chem. Minerals* 46(3), 229–244.
- Cooper A.F., Gittins J., Tuttle O.F. (1975) The system Na_2CO_3 – K_2CO_3 – $CaCO_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. *Amer. J. Sci.* 275 (5), 534–560.
- Giuliani A., Kamenetsky V.S., Phillips D., Kendrick M.A., Wyatt B.A., Goemann K. (2012) Nature of alkali-carbonate fluids in the sub-continental lithospheric mantle. *Geology* 40 (11), 967–970.
- Gunasekaran S., Anbalagan G., Pandi S. (2006) Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J. Raman Spectr.* 37 (9), 892–899.
- Kröger C., Illner K.W., Graeser W. (1943) Über die Systeme Alkalioxyd CaO – Al_2O_3 – SiO_2 – CO_2 . XI. Die Reaktionsdrucke im System K_2O – CaO – SiO_2 – CO_2 . *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 251 (3), 270–284.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M. (2013) The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle. *Geology* 41 (1), 79–82.
- Niggli P. (1916) Gleichgewichte zwischen TiO_2 und CO_2 , sowie SiO_2 und CO_2 in Alkali-, Kalk-Alkali und Alkali-Aluminatschmelzen. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 98 (1), 241–326.
- Pabst A. (1973) The crystallography and structure of eitelite, $Na_2Mg(CO_3)_2$. *Amer. Mineral.* 58 (3–4), 211–217.
- Pertlik F. (1981) Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie* 157, 199–205.
- Scheetz B.E., White W.B. (1977) Vibrational spectra of the alkaline earth double carbonates. *Amer. Mineral.* 62 (1–2), 36–50.
- Sharma S.K., Simons B. (1980) Raman study of K_2CO_3 – $MgCO_3$ glasses. *Carnegie Inst. Washington Yearb.* 79, 322–326.
- Шарыгин В.В., Житова Л.М., и Нигматулина Е.Н. (2011) Файрчильдит $K_2Ca(CO_3)_2$ в фоскоритах Палаборы, Южная Африка: первая находка в щелочно-карбонатитовых комплексах. *Геология и геофизика* 52, 261–275.
- Shatskiy A., Borzdov Y.M., Litasov K.D., Sharygin I.S., Palyanov Y.N., Ohtani E. (2015) Phase relationships in the system K_2CO_3 – $CaCO_3$ at 6 GPa and 900–1450°C. *Amer. Mineral.* 100 (1), 223–232.
- Shatskiy A., Litasov K.D., Palyanov Y.N., Ohtani E. (2016) Phase relations on the K_2CO_3 – $CaCO_3$ – $MgCO_3$ join at 6 GPa and 900–1400°C: implication for incipient melting in carbonated mantle domains. *Amer. Mineral.* 101 (2), 437–447.
- White W.B. (1974) The carbonate minerals. In V.C. Farmer, Ed. *The Infrared Spectra of the Minerals*, Mineralogical Society Monograph, Mineralogical Society, London, 227–284.
- Winbo C., Boström D., Göbbels M. (1997) Crystal structure of the double carbonate $K_2Ca_2(CO_3)_3$. *Acta Chem. Scand.* 51, 387–391.
- Winbo C., Rosén E., Heimb M. (1998) Thermal analytical study of the decomposition of $K_2Ca_2(CO_3)_3$. *Acta Chem. Scand.* 52, 431–434.

SYNTHESIS AND RAMAN SPECTRA OF K-Ca DOUBLE CARBONATES: $K_2Ca(CO_3)_2$ BÜTSCHLIITE, FAIRCHILDITE, AND $K_2Ca_2(CO_3)_3$ AT 1 ATM

© 2019 A. V. Arefiev^{a,b*}, I. V. Podborodnikov^{a,b}, A. F. Shatskiy^{a,b}, K. D. Litasov^{a,b}

^aSobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Russia, 630090 Novosibirsk, Koptyuga Avenue, 3

^bNovosibirsk State University

Russia, 630090 Novosibirsk, Pirogova str., 2

*e-mail: arefievanton@igm.nsc.ru

Received: 25.12.2018

Received version received: 04.02.2019

Accepted: 12.02.2019

Here we present results on synthesis of double K–Ca carbonates at atmospheric pressure in closed graphite capsules. The mixtures of K_2CO_3 and $CaCO_3$ corresponding to stoichiometry of $K_2Ca(CO_3)_2$ and $K_2Ca_2(CO_3)_3$ were used as starting materials. The low-temperature modification of $K_2Ca(CO_3)_2$ was synthesized by a solid-state reaction at 500°C during 96 h. The high-temperature modification of $K_2Ca(CO_3)_2$ as well as the $K_2Ca_2(CO_3)_3$ compound were synthesized both by a solid-state reaction at 600°C during 72 h and during cooling of the melt from 830 to 650°C for 30 min. The obtained carbonates were studied by Raman spectroscopy. The Raman spectrum of bütschliite is characterized by the presence of an intense band at 1093 cm^{-1} and several bands at 1402, 883, 826, 640, 694, 225, 167 and 68 cm^{-1} . The Raman spectrum of fairchildite has characteristic intense bands at 1077 and 1063 cm^{-1} , and several bands at 1760, 1739, 719, 704, 167, 100 cm^{-1} . In the Raman spectrum of $K_2Ca_2(CO_3)_3$ intense bands at 1078 and 1076 cm^{-1} and several bands at 1765, 1763, 1487, 1470, 1455, 1435, 1402, 711, 705, 234, 221, 167, 125 and 101 cm^{-1} were found. The collected Raman spectra can be used to identify carbonate phases entrapped as microinclusions in phenocrysts and xenoliths from kimberlites and other alkaline rocks.

Keywords: K–Ca carbonates, $K_2Ca(CO_3)_2$, bütschliite, fairchildite, $K_2Ca_2(CO_3)_3$, synthesis, Raman spectroscopy
(For citation: Arefiev A.V., Podborodnikov I.V., Shatskiy A.F., Litasov K.D. Synthesis and Raman Spectra of K–Ca Double Carbonates: $K_2Ca(CO_3)_2$ Bütschliite, Fairchildite, and $K_2Ca_2(CO_3)_3$ at 1 atm. *Geokhimiya*. 2019;64(9):967–973. DOI: 10.31857/S0016-7525649967-973)