

## 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<sup>a,b,\*</sup>, И. В. Подбородников<sup>a,b</sup>,  
А. Ф. Шацкий<sup>a,b</sup>, К. Д. Литасов<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН  
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

<sup>b</sup>Новосибирский 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 фэйрчильдита 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, фэйрчильдит,  $K_2Ca_2(CO_3)_3$ , 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 фэйрчильдита (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 фэйрчильдита, бючлиита и  $K_2Ca_2(CO_3)_3$  (Pabst, 1973), а также температурные интервалы их устойчивости при давлениях близких к атмосферному ( $\leq 1$  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  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Перед взвешиванием реактивы прокаливали при температуре  $500^\circ\text{C}$  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 перетирала 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  $300\times 300$  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:  $500^\circ\text{C}$  с выдержкой 96 ч;  $600^\circ\text{C}$  с выдержкой 72 ч и режим с понижением температуры от  $830$  до  $650^\circ\text{C}$  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 <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> в системе (i, m) и полученных фазах (мол.%)							
			i	m	K <sub>2</sub>	Bu	Fc	K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub>	Cal	CaO
S001	500	96	50	–	95.1(5) <sub>8</sub>	50.0(6) <sub>6</sub>	–	33.4(9) <sub>2</sub>	2.3(8) <sub>14</sub>	–
S002	600	72	50	50.7(0) <sub>1</sub>	85.2(1.2) <sub>7</sub>	–	50.4(4) <sub>10</sub>	–	0.9(1) <sub>2</sub>	–
			33.3	31.5(0) <sub>1</sub>	83.7(1.2) <sub>9</sub>	–	50.0(5) <sub>18</sub>	+	0.6(2) <sub>8</sub>	–
S003	830 → 650	0.5	50	–	–	–	47.9(5) <sub>5</sub>	–	–	2.4(1.6) <sub>5</sub>
			33.3	–	–	–	48.6(3) <sub>7</sub>	33.4(0) <sub>1</sub>	–	2.98(0) <sub>1</sub>

Примечания. i — исходная концентрация K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в системе в мол.%; m — содержание K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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. K<sub>2</sub> — твердый раствор CaCO<sub>3</sub> в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Bu — бюклиит K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Fc — фэйрчильдит K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub> — K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Cal — кальцит.

заны на рис. 2. Валовые составы образцов, приведенные ниже по тексту, обозначены как K<sub>2</sub>#50 и K<sub>2</sub>#33, где K<sub>2</sub># = K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CaCO<sub>3</sub>) × 100 мол. %.

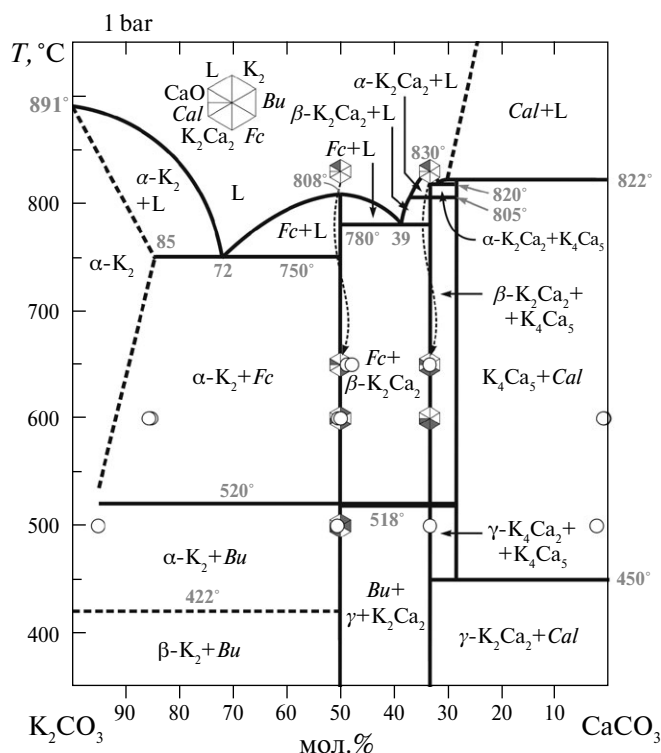


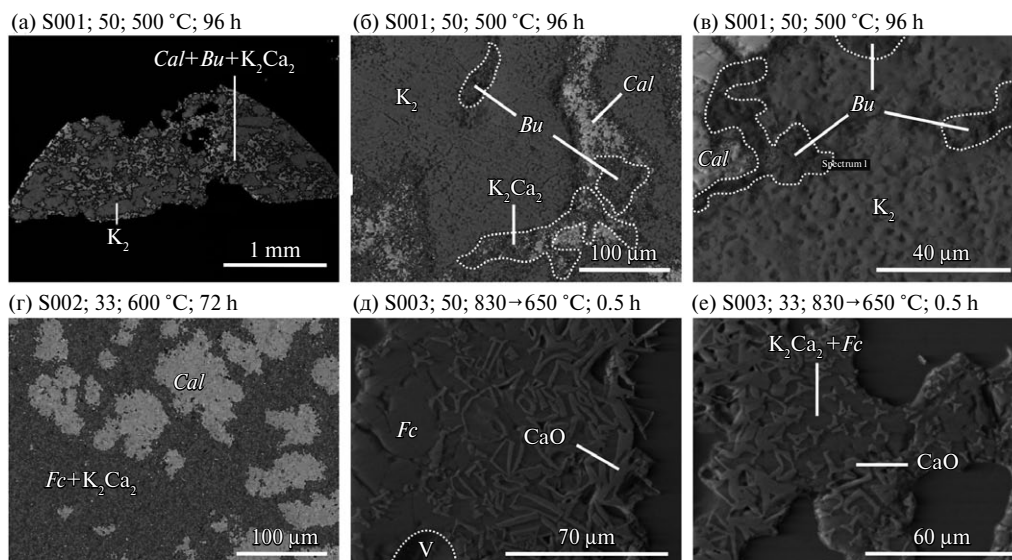
Рис. 1. T–X-фазовая диаграмма системы K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>–CaCO<sub>3</sub> при 1 атм (Arceo, Glasser, 1995). Кружками показаны составы сосуществующих твердых фаз, полученных в данной работе, измеренные EDS. Заполненные сегменты в шестиугольниках обозначают присутствующие фазы. Серые числа обозначают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

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

При 600°C и K<sub>2</sub>#50 (опыт № S002, 72 ч) в продуктах эксперимента установлены Ca-содержащий K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> (табл. 1). Содержание CaCO<sub>3</sub> 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 CaCO<sub>3</sub> в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 600°C и ≤1 кбар составляет 10–12 мол. %.

При 600°C и K<sub>2</sub>#33 (опыт № S002, 72 ч) продукты опыта представлены K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и CaCO<sub>3</sub> и Ca-содержащим K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (табл. 1, рис. 2г).

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

Опыт №; X(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) мол.%; температура; длительность

**Рис. 2.** BSE-изображения, иллюстрирующие фазовый состав продуктов экспериментов по синтезу К–Са карбонатов при 1 атм. Условные обозначения: *Cal* — кальцит, *K<sub>2</sub>* — твердый раствор CaCO<sub>3</sub> в K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, *Bu* — бючлиит K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *Fc* — фэйрчильдит K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub> — K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, V — округлая полость, предположительно CO<sub>2</sub>.

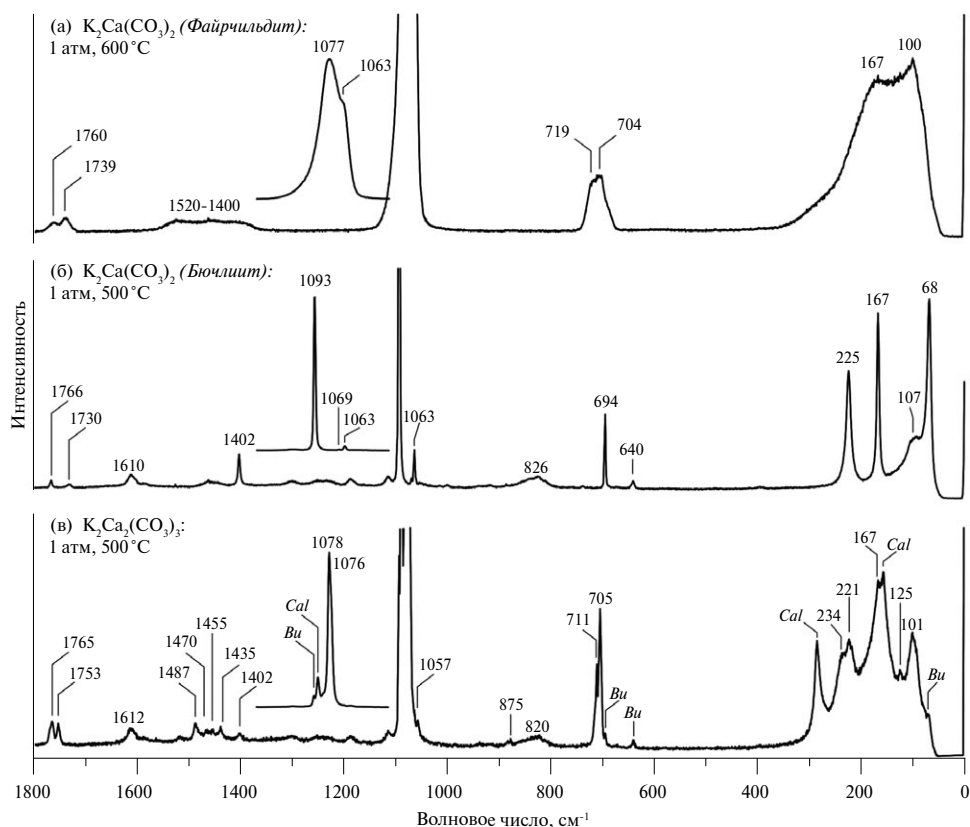
### Рамановские спектры

Рамановские спектры синтезированных карбонатов приведены на рис. 3. Волновые числа колебаний основных мод CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> групп, установленных в Рамановских спектрах K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, представлены в табл. 2. Во всех спектрах выявлены интенсивные колебания CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> групп с частотами, соответствующими фундаментальным модам, а именно: моде симметричных валентных колебаний  $\nu_1$  в области 1100 см<sup>-1</sup>, моде асимметричных валентных колебаний  $\nu_3$  в области 1400 см<sup>-1</sup>, а также моде деформационных плоскостных колебаний  $\nu_4$  в области 700 см<sup>-1</sup>. В спектрах K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (500°C) и K<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> обнаружены колебания с частотами, соответствующими моде внеплоскостных симметричных колебаний  $\nu_2$  при 800 см<sup>-1</sup>. Также обнаружен ряд пиков в низкочастотной области спектра при 100–300 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебаниям решетки (White, 1974; Sharma, Simons, 1980).

**Фэйрчильдит.** Рамановский спектр K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 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  $\nu_1$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) представлен двумя модами, более выраженная из которых имеет частоту 1077 см<sup>-1</sup>, а вторая — 1063 см<sup>-1</sup> (табл. 2). Наличие двух пиков в области спектра, соответствующих моде  $\nu_1$ , может свидетельствовать о двух позициях CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> иона в структуре двой-

ных карбонатов. В области асимметричных валентных колебаний, соответствующих  $\nu_3$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) моде, интенсивных пиков не обнаружено. Колебания с частотой 1739 см<sup>-1</sup> и 1760 см<sup>-1</sup> могут быть проинтерпретированы как комбинация частот, соответствующих  $\nu_1$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) и  $\nu_4$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Gunasekaran et al., 2006). В диапазоне частот от 704 до 719 см<sup>-1</sup> обнаружен ряд слабовыраженных пиков, соответствующих  $\nu_4$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) моде асимметричных плоскостных колебаний (рис. 3а, табл. 2). Низкочастотная область спектра характеризуется слабыми пиками с максимумами при 167 см<sup>-1</sup> и 100 см<sup>-1</sup> (рис. 3а, табл. 2).

**Бючлиит.** Рамановский спектр K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, синтезированного в поле стабильности бючлиита при 500°C, представлен на рис. 3б. Наиболее интенсивный пик, соответствующий двум компонентам симметричных валентных C–O колебаний  $\nu_1$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), установлен при 1093 см<sup>-1</sup> (рис. 3б, табл. 2). Отсутствие дополнительных пиков в области колебаний  $\nu_1$  свидетельствует о том, что CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> занимает только одну позицию в структуре бючлиита. В области внеплоскостных деформационных колебаний  $\nu_2$  выявлен пик с частотой 826 см<sup>-1</sup> (рис. 3б, табл. 2). В области асимметричных валентных колебаний, соответствующих  $\nu_3$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), обнаружен пик с частотой 1402 см<sup>-1</sup>. Два пика при 640 и 694 см<sup>-1</sup> относятся к  $\nu_4$ (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) 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
$\nu_4$	(1520–1400)b	1402m	1487w 1470w 1455w 1435w 1402w	1436w
$\nu_1$	1077s 1063sh	1093s	1078s 1076sh	1088s
$\nu_2$	—	826b	875w 820b	—
$\nu_3$	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.  $\nu_1$  — мода симметричных валентных (stretching) колебаний;  $\nu_2$  — мода внеплоскостных симметричных колебаний;  $\nu_3$  — мода асимметричных валентных колебаний;  $\nu_4$  — 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).

моды  $\nu_1 + \nu_4$  с частотами 1730 и 1766  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3б, табл. 2). В низкочастотной области спектра обнаружено три интенсивных пика, соответствующих частотам 225  $\text{см}^{-1}$ , 167  $\text{см}^{-1}$  и 68  $\text{см}^{-1}$  с плечом на частоте 107  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3б, табл. 2). Также в области спектра  $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$  установлен пик, соответствующий фазе  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (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  $\text{см}^{-1}$  и 1076  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3в, табл. 2), свидетельствуют о как минимум двух позициях, занимаемых группой  $\text{CO}_3^{2-}$  в структуре  $\text{K}_2\text{Ca}_2$ . Два слабо выраженных пика при 875 и 820  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3в, табл. 2). В области спектра, относящейся к  $\nu_4(\text{CO}_3^{2-})$  асимметричных плоскостных деформационных колебаний, установлены пики с частотой 705  $\text{см}^{-1}$  и 711  $\text{см}^{-1}$  (рис. 3в, табл. 2). Два интенсивных пика с частотой 1765  $\text{см}^{-1}$  и 1763  $\text{см}^{-1}$  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  $\text{см}^{-1}$ . 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  $\text{CaCO}_3$ - $\text{K}_2\text{CO}_3$ . *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  $\leq 0.1$  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<sup>a,b\*</sup>, I. V. Podborodnikov<sup>a,b</sup>, A. F. Shatskiy<sup>a,b</sup>, K. D. Litasov<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences  
Russia, 630090 Novosibirsk, Koptyuga Avenue, 3

<sup>b</sup>Novosibirsk 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)