

ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Игнатов М.А.^{1,2}, Шацкий А.Ф.³, Арефьев А.В.¹, Литасов К.Д.⁴, Рашенко С.В.^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, director@igm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, rector@nsu.ru

³Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия, director@geokhi.ru

⁴Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия, hpp@hppi.troitsk.ru

В ходе проделанной работы на многопуансонном прессе были синтезированы две полиморфные модификации $K_2Ca_3(CO_3)_4$: упорядоченная α -модификация – при давлении 3 ГПа и температуре 975 °С, разупорядоченная β -модификация – при давлении 6 ГПа и температуре 1200 °С.

Структура α -модификации принадлежит к пространственной группе $P2_12_12_1$ и состоит из катионных сеток, производных от полурегулярных $3^2.4.3.4$, расположенных перпендикулярно оси c . Каждая из таких сеток состоит из трех- и четырехчленных петель (рис. 1 а).

Соседние сетки соединены между собой винтовой осью 2_1 , формируя таким образом в структуре два слоя А и В, различающихся по анионному наполнению (рис. 1 б).

В слое А напротив каждой четырехчленной петли из катионной сетки расположена трехчленная, в слое В наблюдается «зеркальное» расположение катионов, что является следствием псевдосимметричного упоря-

дочения их позиций относительно псевдозеркальной плоскости перпендикулярной оси c (рис. 2).

Образованные противоположными петлями катионные полиэдры в форме двухшапочных тригональных призм оказываются занятыми CO_3 группами, тогда как искаженные кубические полости в слое В центрируются катионной позицией М2. В слое А выделяется два типа симметрически неэквивалентных позиций CO_3 групп (обозначения представлены соответствующими номерами атомов углерода): С1 и С4, в слое В к таким же позициям можно отнести С2 и С3. Во всех случаях координационным полиэдром для CO_3 групп является двухшапочная тригональная призма, что соответствует координации таких групп в других высокобарических двойных карбонатах [Gavryushkin et al., 2014; Rashchenko et al., 2017, 2018, 2020].

В структуре α -модификации наблюдаются пять симметрически неэквивалентных катионных позиций

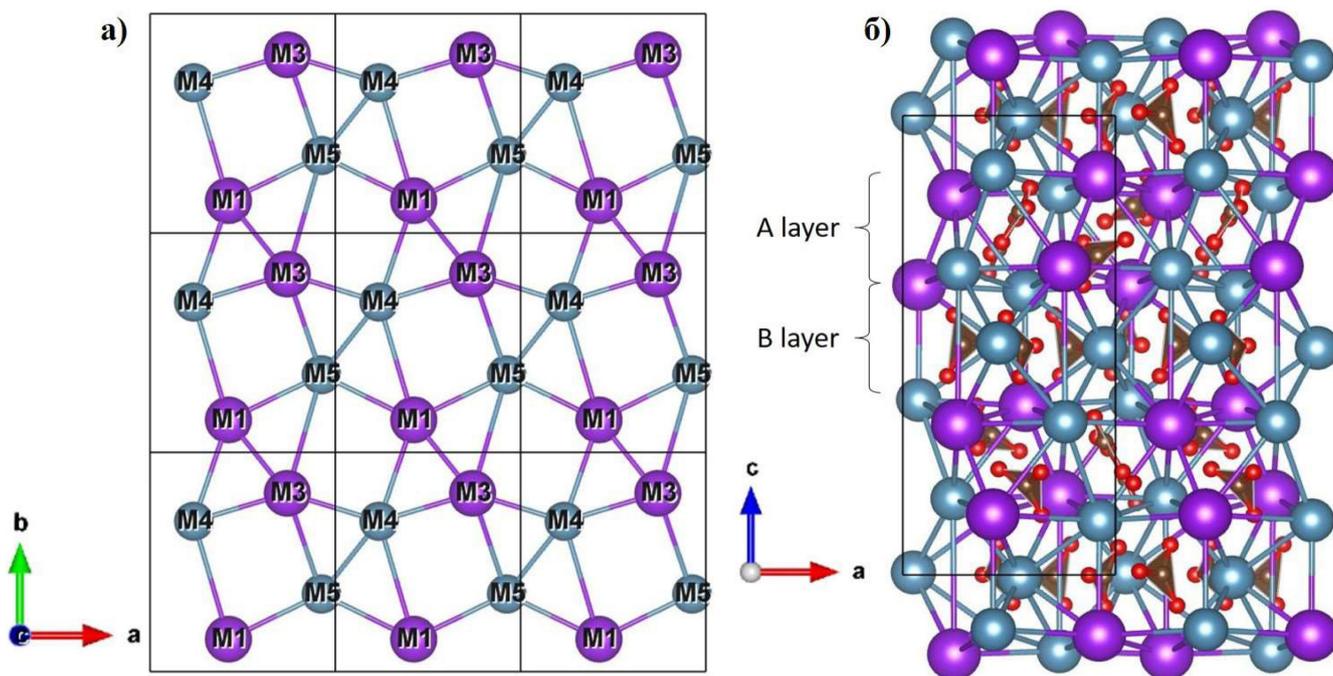


Рис. 1. Общий вид структуры α - $K_2Ca_3(CO_3)_4$ (фиолетовые атомы – К, голубые – Са): а) катионная сетка, б) проекция структуры перпендикулярно оси b

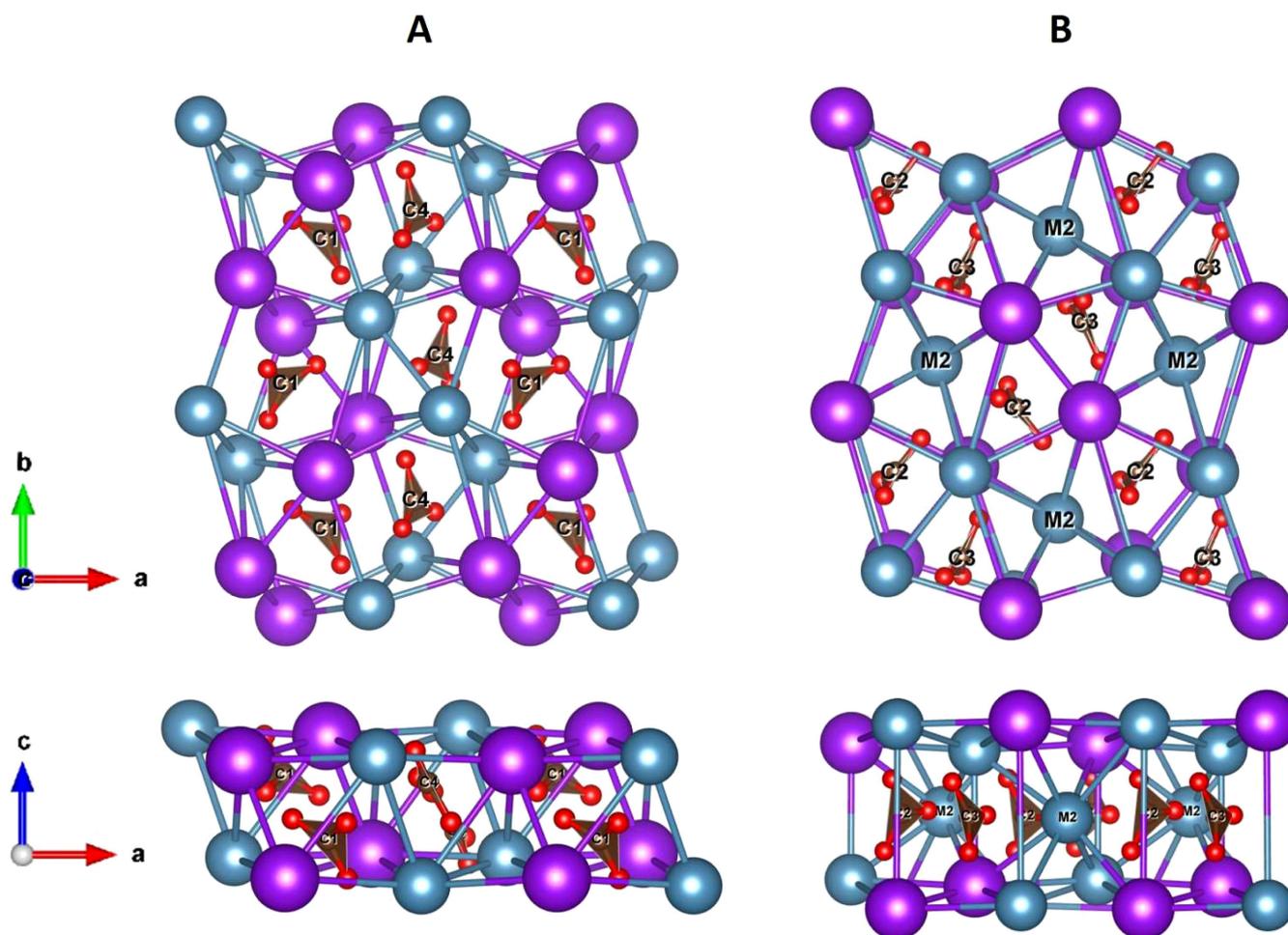


Рис. 2. Проекция слоев А и В в структуре $\alpha\text{-K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ в разных плоскостях

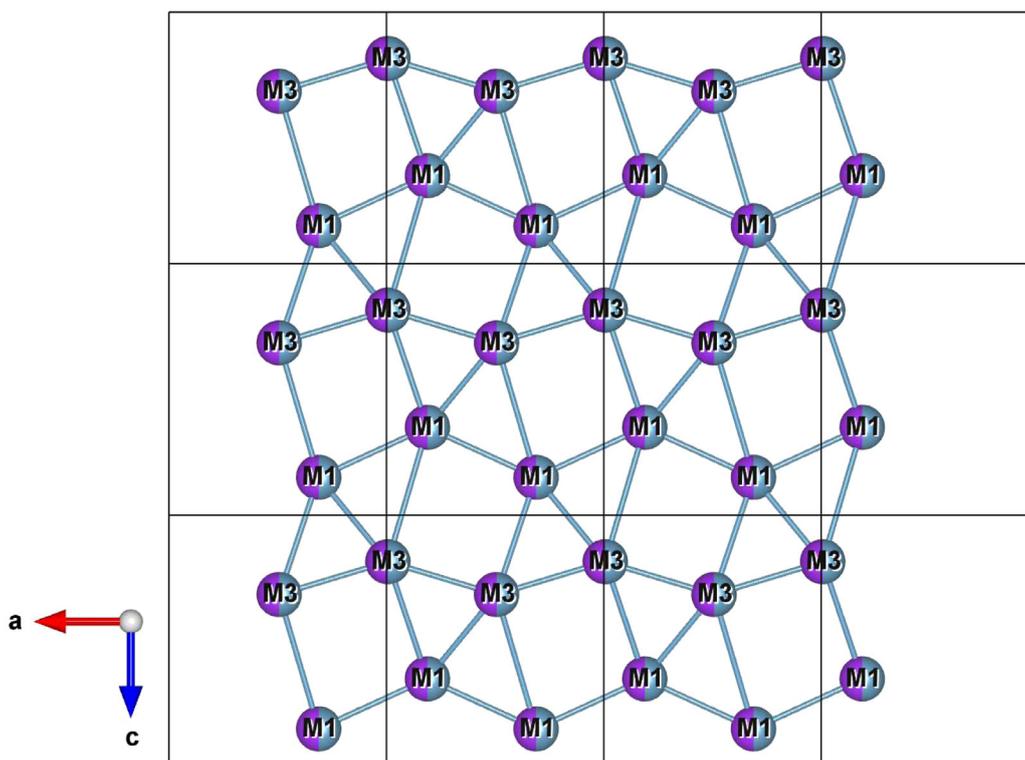
одинаковой кратности, что соответствует стехиометрии формулы $\text{K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$. Исходя из близких значений рассеивающего фактора для К и Са задача уточнения относительной заселённости этих позиций представляется весьма нетривиальной. Однако катионные позиции можно поделить на две группы по средним расстояниям катион-анион в первой координационной сфере: в первую входят две позиции с расстояниями близкими к 2.9 \AA , во вторую – три позиции с расстояниями около 2.5 \AA . Соответственно два катиона калия, обладая большим ионным радиусом, занимают позиции с большим расстоянием катион-анион, оставшиеся же позиции приходятся на Са.

Структура разупорядоченной β -модификации во многом напоминает вышеописанную структуру, однако обладает более высокой симметрией $Pnma$. По сравнению с α -модификацией здесь наблюдается уменьшение числа неэквивалентных позиций катионов. В результате для катионов обнаруживается три неэквивалентных позиции, одна из которых (находящаяся между катионными сетками в слое В) сохраняет межатомное расстояние 2.5 \AA , что означает её полное заселение Са. Оставшиеся две позиции

представляют собой результат попарного «усреднения» разноимённых позиций К и Са α -модификации: М3 с М4 и М1 с М5, что приводит к заселению этих позиций двумя катионами в равной степени (рис. 3) и возникновению разупорядочения.

Весьма важным следствием разупорядочения катионов также является разупорядочение CO_3 групп. В целом в структуре β -модификации насчитывается три неэквивалентных позиции для углерода, однако анализ карт разностной электронной плотности позволяет выделить на их основе несколько статистически заселённых ориентаций для CO_3 групп. Из-за сильно отличающихся размеров атомов К и Са наличие смешанных позиций приводит к реализации большого числа отличающихся локальных окружений CO_3 групп.

Случай статистической заселённости позиций К и Са демонстрирует достаточно редкий случай замещения $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$ в карбонатах. Ранее такое замещение (однако в достаточно ограниченной степени) рассматривалось, главным образом, для высокобарических силикатов, таких как, например, клинопироксен [Сафонов и др., 2005].

Рис. 3. Катионная сетка в структуре $\beta\text{-K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$

Также было исследовано поведение упорядоченной модификации $\alpha\text{-K}_2\text{Ca}_3(\text{CO}_3)_4$ при давлении до 20 ГПа по данным монокристаллической синхротронной дифракции. При повышении давления симметрия структуры понижается от ромбической к моноклинной.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21-55-14001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сафонов О.Г., Перчук Л.Л., Литвин Ю.А. Равновесие калийсодержащего клинопироксена с расплавом как модель для барометрии глубинных ассоциаций // Геология и геофизика. 2005 Т. 46. № 12. С. 1318–1334.
2. Gavryushkin P.N., Bakakin V.V., Bolotina N.B., Shatskiy A.F., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. Synthesis and Crystal Structure of New Carbonate $\text{Ca}_3\text{Na}_2(\text{CO}_3)_4$ Homeotypic with Orthoborates $\text{M}_3\text{Ln}_2(\text{BO}_3)_4$ (M = Ca, Sr, and Ba) // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14(9). P. 4610–4616.
3. Rashchenko S.V., Bakakin V.V., Shatskiy A.F., Gavryushkin P.N., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. Noncentrosymmetric $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{CO}_3)_5$ Carbonate of “ $\text{M}_{13}\text{M}_{23}\text{XY}_3\text{Z}$ ” Structural Type and Affinity between Borate and Carbonate Structures for Design of New Optical Materials // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17(11). P. 6079–6084.
4. Rashchenko S.V., Shatskiy A.F., Arefiev A.V., Seryotkin Y.V. and Litasov K.D. $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{CO}_3)_3$: A Novel Carbonate Analog of Borate Optical Materials // Cryst. Eng. Comm. 2018. V. 20(35). P. 5228–5232.
5. Rashchenko S., Shatskiy A. and Litasov K. High-Pressure Na-Ca Carbonates in the Deep Carbon Cycle. In Geophysical Monograph Series, ed. C.E. Manning, J. Lin and W.L. Mao. Wiley, 2020. P. 127–136.