

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.73:546.01:539.893

СЖИМАЕМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАРБОНАТА КАЛИЯ
В ИНТЕРВАЛЕ ДАВЛЕНИЙ ДО 30 КБАРП.Н. Гаврюшкин^{1,2}, С.В. Ращенко^{1,2}, А.Ф. Шацкий^{1,2},
К.Д. Литасов^{1,2}, А.И. Анчаров³¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gavryushkin@igm.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия

Статья поступила 20 октября 2014 г.

На основании *in situ* порошковых дифракционных исследований с использованием синхротронного излучения была определена сжимаемость γ -K₂CO₃ в интервале давлений 0,001—23,3 кбар при комнатной температуре. Выше 23,3 кбар зафиксирована перестройка дифрактограммы, которая может быть объяснена реконструктивным полиморфным переходом. При декомпрессии зафиксирована аморфизация высокобарической фазы.

DOI: 10.15372/JSC20160725

Ключевые слова: K₂CO₃, высокие давления, кристаллохимия, сжимаемость, полиморфная модификация, аморфизация.

Среди щелочных карбонатов экспериментальные высокобарические исследования проведены только в отношении карбоната лития [1], однако имеются работы по теоретическому предсказанию структур высокобарических полиморфных модификаций методом моделированного отжига для Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃ и Cs₂CO₃ [2, 3]. Не останавливаясь на подробном рассмотрении результатов этих работ, отметим только один из них: согласно расчетам, при давлении 8,6—27,5 кбар карбонат калия (γ -K₂CO₃) должен претерпевать полиморфное превращение и становиться изоструктурным карбонату натрия (β -Na₂CO₃). Настоящая работа посвящена проверке этого теоретического результата и определению сжимаемости γ -K₂CO₃ [4] в интервале давлений от 1 бар до давления полиморфного перехода.

С практической и технологической точки зрения информация о полиморфных переходах щелочных карбонатов при высоком давлении представляет интерес в силу их каталитической активности при кристаллизации алмаза. Однако нужно отметить, что каталитическая активность спадает в ряду Li₂CO₃ >> Na₂CO₃ > K₂CO₃ [1], т.е. карбонат калия обладает существенно меньшей активностью по сравнению с карбонатами лития и натрия. Информация о полиморфных модификациях карбоната калия может быть также использована при определении структур расплавов щелочных карбонатов, которые в будущем могут приобрести широкое применение в источниках питания [5]. Геологический интерес к поведению карбоната калия при высоких давлениях связан с его участием в мантийных процессах: частичного плавления [6, 7], метасоматоза [8] и алмазообразования [9—11].

Экспериментальная часть. В экспериментах использовали синтетический реактив K₂CO₃ (99,99 %, , Wako Co Ltd). Давление определяли по сдвигу линии ⁵D₀—⁷F₀ в спектре люминес-

Рис. 1. Изменение дифрактограммы K_2CO_3 в интервале давлений 1 бар—31 кбар при $T = 300$ К

ценции $SrB_4O_7:Sm^{2+}$ с помощью спектрометра PRL (BETSA) [12], с точностью $\sim 0,5$ кбар. Температура во всех экспериментах составляла 298 К. Дифракционные эксперименты проводились в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) на станции "Дифрактометрия в жестком рентгеновском излучении" [13] с $\lambda = 0,3685$ Å. Калибровку расстояния образец—детектор осуществляли с помощью стандарта NaCl. Было снято 5 дебаграмм со средним временем экспозиции 5 ч. Дифрагированное излучение регистрировали с помощью двухкоординатного детектора Image plate MAR345 с разрешением 0,1 мм. Интегрирование дебаграмм производили в программе FIT2D [14], максимальное значение угла $2\theta = 25^\circ$. Параметры ячейки и координаты атомов уточнялись методом Ритвельда в программе GSAS [15] с использованием в качестве исходной модели структурных данных [4].

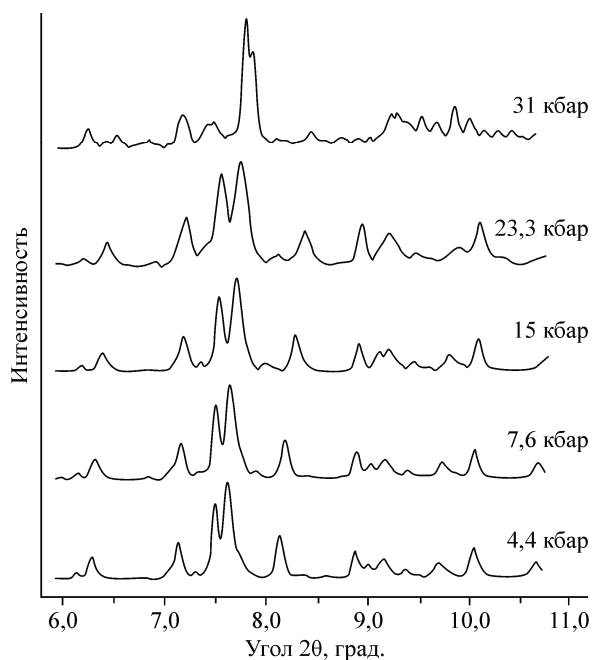
Результаты и их обсуждение. Основной трудностью проведения экспериментов с карбонатами щелочных металлов является их высокая гигроскопичность (за исключением карбоната лития). Гигроскопичность K_2CO_3 столь высока, что при контакте с воздухом он практически мгновенно образует гидратированную фазу $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ [16], дифракционные пики которой сильно перекрываются с пиками исходного γ - K_2CO_3 , что значительно осложняет анализ дифрактограмм.

Результаты экспериментов свидетельствуют, что в интервале давлений 23,3—31 кбар происходит существенная перестройка дифрактограммы (рис. 1). При декомпрессии наблюдается аморфизация образца. Оба этих факта могут быть объяснены реконструктивным превращением γ - K_2CO_3 в высокобарическую фазу, названную нами K_2CO_3 -II.

Сравнение полученных дифрактограмм с модельными дифрактограммами фазы, предсказанной теоретически [2], показывает что более половины экспериментальных пиков не может быть объяснено теоретической моделью. Это позволяет сделать заключение, что если действительно выше 23,3 кбар происходит кристаллизация высокобарической фазы K_2CO_3 -II, то она не является изоструктурной β - Na_2CO_3 , как это предполагают теоретические результаты. Расшифровка структуры высокобарической фазы K_2CO_3 -II на основе снятых дифрактограмм и оценка влияния примеси $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ на кристаллизацию этой фазы является целью наших ближайших исследований.

Значения параметров элементарной ячейки γ - K_2CO_3 , определенные по снятым дифрактограммам, представлены в табл. 1. Параметры ячейки, определенные для условий, близких к стандартным, хорошо согласуются с литературными данными [4, 17].

Как отмечалось выше, было проведено не только определение параметров ячейки, но и уточнение координат атомов методом Ритвельда. Сравнительный анализ свидетельствует о структурных изменениях γ - K_2CO_3 , происходящих в интервале давлений 7,6—15 кбар. Наиболее отчетливо эти изменения проявляются в отношении угла между отрезками, соединяющими соседние атомы K2, расположенные в колонках вдоль оси c (рис. 2). В табл. 2 приведены значения этих углов, а также изменение двугранного угла, характеризующего отклонение CO_3 -треугольника от плоскости.



Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки для γ -K₂CO₃

Давление, кбар	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β, град.	<i>V</i> , Å ³
0,001	5,6353(6)	9,8346(5)	6,8703(6)	98,692(8)	376,41(5)
4,4	5,6174(3)	9,8164(5)	6,8201(4)	99,074(4)	371,37(2)
7,6	5,6066(4)	9,8056(5)	6,7857(5)	99,365(5)	368,081(3)
15	5,5772(5)	9,7742(8)	6,7142(6)	99,942(7)	360,61(5)
23,3	5,5494(5)	9,7340(9)	6,6579(8)	100,35(1)	353,79(5)

Т а б л и ц а 2

Изменение углов с давлением

Давление, кбар	0,001	4,4	7,6	15	23,3
Угол К2—К2—К2, °	176,5	175,7	175,7	171,5	170,2
Угол О—О—О—С, °	2,1	0,9	0,9	7,1	6,6

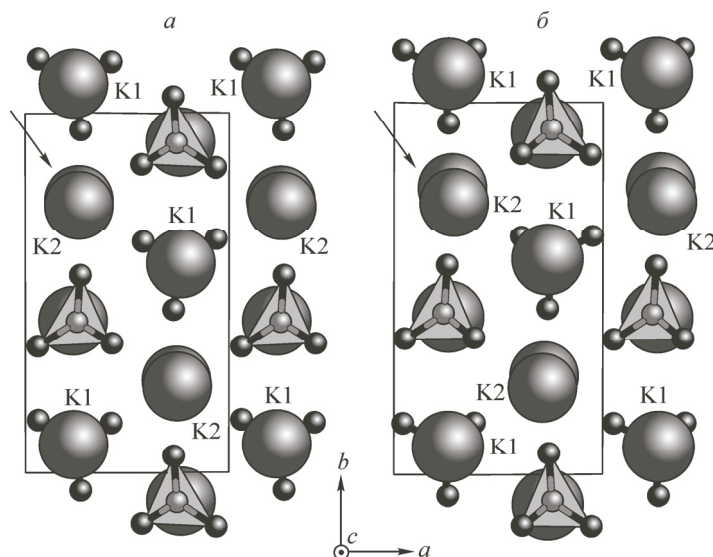


Рис. 2. Вид структуры γ -K₂CO₃ вдоль оси *c* для 7,6 кбар (а) и 15 кбар (б). Одна из колонок атомов К2 выделена стрелкой, отчетливо видно усиление зигзагообразного характера этой колонки при переходе от 7,6 кбар до 15 кбар

Приведенные структурные изменения, возможно, соответствуют дисторсионному полиморфному переходу (с изменением взаимного расположения координационных полиэдров), однако подчеркнем, что окончательное заключение о наличии данного перехода и установление связанных с ним структурных изменений требует проведения дополнительных экспериментов. Можно отметить, что в работе по высокобарической фазе Li₂CO₃ [1] также отмечались некоторые структурные изменения, происходящие с исходной фазой, в преддверии реконструктивного полиморфного перехода. С чем связаны эти структурные изменения пока не установлено.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП СЦСТИ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, проекты № 14.B25.31.0032, МК-3766.2015.15, а также гранта Российского фонда фундаментальных исследований 14-05-31051.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grzechnik A., Bouvier P., Farina L.* // *J. Solid State Chem.* – 2003. – **173**. – P. 13 – 19.
2. *Cancarevic Z., Schon J.C., Jansen M.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2006. – **632**. – P. 1437 – 1448.
3. *Cancarevic Z.P., Schon J.C., Jansen M.* // *Chemistry-a Europ. J.* – 2007. – **13**. – P. 7330 – 7348.
4. *Gatehouse B.M., Lloyd D.J.* // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1973. – P. 70 – 72.
5. *Koura N., Kohara S., Takeuchi K., Takahashi S., Curtiss L.A., Grimsditch M., Saboungi M.L.* // *J. Mol. Struct.* – 1996. – **382**. – P. 163 – 169.
6. *Litasov K.D., Shatskiy A., Ohtani E., Yaxley G.M.* // *Geology.* – 2013. – **41**. – P. 79 – 82.
7. *Brey G.P., Bulatov V.K., Giris A.V.* // *Chem. Geology.* – 2011. – **281**. – P. 333 – 342.
8. *Harlow G.E.* // *Am. Mineralogist.* – 1997. – **82**. – P. 259 – 269.
9. *Shatskii A.F., Borzdov Y.M., Sokol A.G., Pal'yanov Y.N.* // *Geologiya i Geofizika.* – 2002. – **43**. – P. 940 – 950.
10. *Navon O.* // *Nature.* – 1991. – **353**. – P. 746 – 748.
11. *Pal'yanov Y.N., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V.* // *Nature.* – 1999. – **400**. – P. 417 – 418.
12. *Rashchenko S.V., Likhacheva A.Y., Bekker T.B.* // *High Press. Res.* – 2013. – **33**. – P. 702.
13. *Ancharov A.I., Manakov A.Y., Mezentsev N.A., Tolochko B.P., Sheromov M.A., Tsukanov V.M.* // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* – 2001. – **470**. – P. 80 – 83.
14. *Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M., Fitch A.N., Hausermann D.* // *High Press. Res.* – 1996. – **14**. – P. 235 – 248.
15. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* // *Report LAUR, Los Alamos National Lab, New Mexico.* – 2000. – P. 86 – 223.
16. *Vassilev G.P.* // *Crystal Res. Technology.* – 1996. – **31**. – P. 647 – 657.
17. *Idemoto Y., Richardson J.W., Koura N., Kohara S., Loong C.K.* // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1998. – **59**. – P. 363 – 376.