Письма в ЖЭТФ, том 122, вып. 1, с. 49 – 52

Переоценка поведения $CaCO_3$ при высоком давлении: образование Ca_2CO_4 в восстановительных условиях[1)]

П. Н. Гаврюшкин[+* 2)], *А. Шацкий*[×], *И. Берников*[+*], *Н. Сагатов*[+*], *К. Д. Литасов*[°], *Ю. Хиго*[∇ 3)]

[+] *Институт геологии и минералогии имени В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*] *Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

[×] *Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского, 119991 Москва, Россия*

[°] *Институт физики высоких давлений имени Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия*

[∇] *Japan Synchrotron Radiation Research Institute, SPring-8, Kouto, 678-5198 Hyogo, Japan*

Поступила в редакцию 15 мая 2025 г.
После переработки 30 мая 2025 г.
Принята к публикации 1 июня 2025 г.

В связи с важностью для глобального цикла углерода, поведение $CaCO_3$ при высоких давлениях и температурах подвергалось многочисленным исследованиям, на основании которых были сделаны предположения о переходе в разупорядоченную фазу и/или аморфизацию $CaCO_3$. В наших экспериментах, проведенных с использованием многопуансонного аппарата и капсул из нитрида бора (BN), в определенном диапазоне температур мы также наблюдали исчезновение практически всех дифракционных пиков при давлении ~ 27 ГПа. Однако при 1773 К дифракционные пики появлялись вновь. Полученные дифрактограммы могут быть проиндексированы по более чем 20 дифракционным пикам на основе структуры Ca_2CO_4-$Pnma$, соответствующей недавно открытому ортокарбонату кальция. При снижении давления фаза Ca_2CO_4-$Pnma$ сохранялась в течение трех циклов нагрева в диапазоне давлений 20–27 ГПа. При давлении $\sim$20 ГПа и температуре 1573 К она трансформировалась в новую фазу или смесь фаз, отличную от ожидаемой $CaCO_3 + CaO$. Наши результаты подразумевают, что наблюдавшееся ранее исчезновение дифракционных пиков связано не с аморфизацией или переходом в разупорядоченное состояние, а с взаимодействием с BN.

DOI: 10.31857/S0370274X25070072, EDN: CLTPVV

Введение. Карбонат кальция ($CaCO_3$) является основным карбонатом, откладывающимся на морском дне в виде раковин моллюсков, в силу чего он рассматривается в качестве основного носителя углерода при субдукции в мантию океанической коры [1]. Углерод проявляет удивительное разнообразие форм в условиях экстремальных давлений и температур глубинной мантии Земли, существуя не только в виде алмаза, но и в виде различных карбонатов, карбидов, а также флюидных фаз. Среди них ортокарбонаты представляются классом углеродсодержащих соединений, которые потенциально могут служить важным резервуаром углерода в мантийных условиях. Их изучение не только расширяет фундаментальные представления о химии углерода в экстремальных условиях, но и дает представление о стабильности фаз, динамике решетки и электронных свойствах, обогощая не только минералогию высоких давлений и кристаллохимию, но и другие науки, в частности физику конденсированного состояния.

Преобразование $CaCO_3$ во время субдукции, включая полиморфные переходы и реакции с минералами мантии, является неотъемлемой частью глобального цикла углерода. По этой причине фазовая диаграмма давление–температура (P–T) $CaCO_3$ была тщательно изучена вплоть до давлений 120 ГПа и температур 2773 К [2–4]. Аналогично, подробно исследовались реакции $CaCO_3$ с мантийными минералами [5–10]. Одним из важных результатов этих исследований является открытие ортокарбоната кальция (Ca_2CO_4), который может быть синтезирован при взаимодействии $CaCO_3$ и CaO при высоких давлениях. Отличительной структурной особенностью ортокарбоната кальция, а также ортокарбонатов других щелочноземельных (Mg, Sr, Ba) и щелочных (Li, Na, K) металлов

1) См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ru

2) e-mail: gavryushkin@igm.nsc.ru; p.gavryushkin@g.nsu.ru

3) Y. Higo

является наличие углерода в тетраэдрической координации, что делает их структуры аналогичными структурам ортосиликатов [11–13]. Стабильность структуры Ca_2CO_4-*Pnma* была первоначально продемонстрирована с использованием алгоритмов предсказания структур и теории функционала плотности [10]. Согласно теоретическим расчетам, фаза Ca_2CO_4-*Pnma* становится энергетически более выгодной, чем смесь $CaCO_3$ и CaO при давлениях выше 13 ГПа. Существование Ca_2CO_4 было позже подтверждено в экспериментах с использованием ячеек с алмазными наковальнями, где фаза Ca_2CO_4-*Pnma* была синтезирована при 20 ГПа и 1830 K [14].

Возможность образования Ca_2CO_4 посредством реакций с основными минералами мантии была проанализирована в нашем предыдущем исследовании [9]. Однако возможность образования Ca_2CO_4 непосредственно из $CaCO_3$ в восстановительных условиях по общей реакции $2CaCO_3 = Ca_2CO_4 + CO_2$ ранее не рассматривалась. В настоящем исследовании мы экспериментально исследуем возможность осуществления этой реакции в восстановительных условиях. Для этого мы используем капсулы из нитрида бора (BN), обеспечивающие чрезвычайно низкие значения фугитивности кислорода ($f(O_2)$) [15]. Кроме того, мы проводим анализ того, могут ли ранее предполагавшиеся явления аморфизации и перехода в динамически разупорядоченное состояние, описанные в исследованиях [16, 17].

Методы. В настоящем исследовании мы использовали дифрактограммы эксперимента M1127, который был проведен на источнике синхротронного излучения SPring-8 (Япония). Данные были получены с использованием многопуансонного пресса типа Каваи "SPEED-MkII", установленного на линии BL04B1. В этом эксперименте образец помещался в нагревателе из $LaCrO_3$ в капсуле из BN. Экспериментальные значения давления рассчитывались с использованием объема элементарной ячейки Au и уравнения состояния, представленного Соколовой и др. (2016) [18], с погрешностью менее 0.05 ГПа. Прочие детали экспериментов приведены в нашей предыдущей работе [19], где уравнение состояния арагонита было определено на основе результатов M1127 и других экспериментов. В цитируемом исследовании мы показали, что дифрактограммы, полученные при температурах выше 1600 K и давлениях выше 10 ГПа, не соответствуют арагониту, и должны быть отнесены к некоторой новой фазе. В настоящем исследовании мы проводим дальнейший анализ дифрактограмм эксперимета M1127.

Результаты. Первая дифрактограмма, полученная при сжатии до ~ 27 ГПа и нагреве до 1273 K, однозначно соответствует арагониту (рис. 1 и 2). Дифрактограммы, снятые при дальнейшем нагреве до 1473, 1573 и 1673 K, характеризуются наличием только одного сильного дифракционного пика от образца (рис. 1 и 2). Этот пик при ~ 90 кэВ нельзя отнести к арагониту, кальциту, $CaCO_3$-Vb [20] или $CaCO_3$-VII [3]. Его также нельзя отнести к алмазу, графиту или CaO. Вместе с дифракционными особенностями при 55–50 кэВ этот пик может быть отнесен к лонсдейлиту (рис. 2), образование которого ранее наблюдалось при аналогичных P–T параметрах [21].

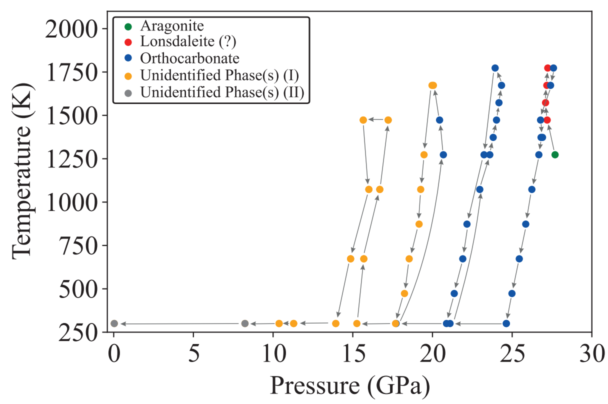

Рис. 1. (Цветной онлайн) P–T условия *in situ* экспериментов по рентгеновской дифракции

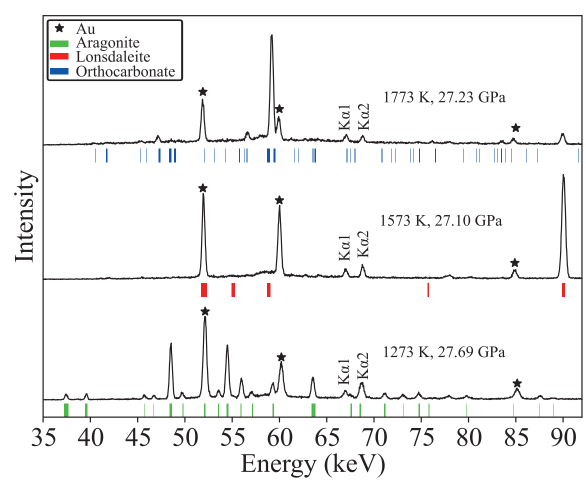

Рис. 2. (Цветной онлайн) Дифрактограммы, полученные при нагревании арагонита при 27 ГПа; зеленые столбцы отражают положение дифракционных пиков арагонита, синие – пиков лонсдейлита и красные – пиков Ca_2CO_4-*Pnma*; $K\alpha 1$ и $K\alpha 2$ – пики люминесценции золота; ширина столбца соответствует интенсивности дифракционного пика

При 1773 K было отмечено исчезновение пика при ~ 90 кэВ и появление множества новых дифракционных пиков. Эти новые пики сохранялись в течение трех циклов нагрева в диапазоне давлений 27–15 ГПа (рис. 1 и S1). За исключением нескольких второстепенных пиков, все возникающие отражения могли быть проиндицированы с использованием структуры ортокарбоната Ca_2CO_4-$Pnma$ (рис. 3). Только один пик малой интенсивности при $\sim$78 кэВ остался непроиндицированным, при этом почти 25 дифракционных пиков показали хорошее соответствие структуре ортокарбоната. Хотя мы не проводили полнопрофильное уточнение, наблюдаемые интенсивности пиков хорошо совпадают с таковыми структуры Ca_2CO_4-$Pnma$ (рис. 3). Параметры элементарной ячейки Ca_2CO_4-$Pnma$, полученные на основе индицирования дифрактограмм, представлены в табл. S1.

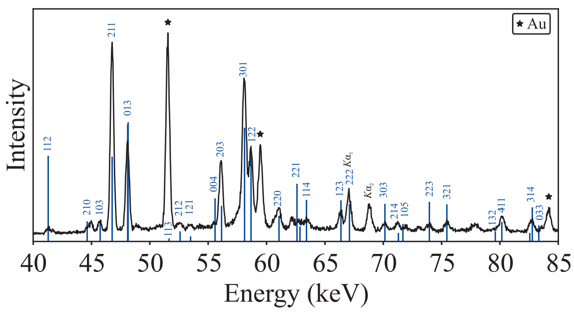

Рис. 3. (Цветной онлайн) Результаты индицирования дифрактограммы, снятой при 20.5 ГПа и 1473 K

Как упоминалось ранее, пики, соответствующие ортокарбонату, наблюдались в течение трех циклов нагрева при 25–27 ГПа, 21–23 ГПа и 15–18 ГПа (рис. 1 и S1). В третьем цикле нагрева при переходе от точки (20.45 ГПа, 1573 K) к точке (20.06 ГПа, 1673 K) произошла перестройка дифрактограммы, сопровождающаяся исчезновением пиков ортокарбоната и появлением пиков от новой фазы или фаз, которые не удалось идентифицировать. Примечательно, что на этих дифрактограммах не наблюдалось пиков, соответствующих CaO или $CaCO_3$. Пики от новых фаз сохранялись в течение двух последующих циклов нагрева при 17–18 и 14–15 ГПа, а также наблюдались во время декомпрессии при комнатной температуре в точках (11.29 ГПа, 300 K) и (13.93 ГПа, 300 K) (рис. 1 и S1). При 8.23 ГПа имела место еще одна перестройка дифрактограммы. Большинство пиков, появляющихся во время этой перестройки, также присутствовали на дифрактограмме, снятой при атмосферном давлении и комнатной температуре (рис. S1).

Дискуссия. Согласно с нашей исходной гипотезой, Ca_2CO_4, действительно, образуется при нагревании $CaCO_3$ в восстановительных условиях. На основании полученных данных остается неясным, какие бор- или азотсодержащие соединения образуются в результате этого взаимодействия. По аналогии с [22], где были проанализированы продукты реакции BN и $MgCO_3$, можно предположить образование фаз боратов, таких как $Ca_3B_2O_6$ или $Ca_2B_2O_5$.

Образованию ортокарбоната предшествует загадочное исчезновение практически всех дифракционных пиков, что, по-видимому, соответствует началу взаимодействия $CaCO_3$ и BN. Хотя конкретный процесс, происходящий на этом этапе, остается неясен, обнаружение пиков лонсдейлита предполагает декарбонизацию $CaCO_3$ и восстановление CO_2 до элементарного углерода.

Продемонстрированное в настоящем исследовании взаимодействие между $CaCO_3$ и BN требует пересмотра предыдущих результатов, где подобные дифрактограммы, характеризующиеся практически полным отсутствием дифракционных пиков, были отнесены к динамически разупорядоченной [16] и аморфной [17] фазам. Примечательно, что в обоих работах использовался BN при сборке ячеек. Отсутствие прямого контакта между образцом и BN во втором исследовании не исключает их взаимодействия, как это было проиллюстрировано в работе Ю.Н. Пальянова с соавторами [22].

Выводы. Наши результаты показывают, что поведение $CaCO_3$ при высоком давлении и высокой температуре в условиях переменной фугитивности кислорода требует переоценки. Ранее предполагавшееся образование неупорядоченных или аморфных фаз, вероятно, обусловлено взаимодействием с нитридом бора, а не фазовыми переходами чистого $CaCO_3$. Примечательно, что одним из продуктов этого взаимодействия является ортокарбонат кальция (Ca_2CO_4), характеризующийся sp^3-гибридизованными атомами углерода, нетипичными для традиционных карбонатов, таких как $MgCO_3$, $CaCO_3$ или $CaMg(CO_3)_2$ при давлениях ниже 100 ГПа.

Это открытие показывает, что в восстановительных условиях образование Ca_2CO_4, скорее всего, будет происходить непосредственно из $CaCO_3$, без привлечения из вне оксида кальция (CaO), что делает возможным переход от sp^2- к sp^3-гибридизованным карбонатам при умеренных давлениях.

Важно отметить, что этот механизм:

- устраняет необходимость во внешних источниках CaO, которые изначально ограничены в недрах Земли;

- Показывает, что sp^3-гибридизованные карбонаты в форме ортокарбонатов могут быть более распространены в восстановленных мантийных доменах, чем предполагалось ранее.

Финансирование работы. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект # 23-23-00312, https://rscf.ru/project/23-23-00312/.
А. Шацкий поддержан гос. заданием ГЕОХИ РАН.

Конфликт интересов. Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. T. Plank and C. E. Manning, Nature **574**, 343 (2019).
2. S. S. Lobanov, X. Dong, N. S. Martirosyan, A. I. Samtsevich, V. Stevanovic, P. N. Gavryushkin, K. D. Litasov, E. Greenberg, V. B. Prakapenka, A. R. Oganov, and A. F. Goncharov, Phys. Rev. Phys. Rev. B **96**, 104101 (2017).
3. P. N. Gavryushkin, N. S.Martirosyan, T. M. Inerbaev, Z. I. Popov, S. V. Rashchenko, A. Y. Likhacheva, S. S. Lobanov, A. F. Goncharov, V. B. Prakapenka, and K. D. Litasov, Cryst. Growth Des. **17**, 6291 (2017).
4. D. Smith, K. V. Lawler, M. Martinez-Canales, A. W. Daykin, Z. Fussell, G. A. Smith, C. Childs, J. S. Smith, C. J. Pickard, and A. Salamat, Physical Review Materials **2**, 013605 (2018).
5. G. Brey, W. Brice, D. Ellis, D. Green, K. Harris, and I. Ryabchikov, Earth Planet. Sci. Lett. **62**, 63 (1983).
6. P. J. Wyllie and W. L. Huang, Contrib. Mineral. Petrol. **54**, 79 (1976).
7. N. Martirosyan, T. Yoshino, A. Shatskiy, A. Chanyshev, and K. Litasov, Phys. Earth Planet. Inter. **259**, 1 (2016).
8. X. Yao, C. Xie, X. Dong, A. R. Oganov, and Q. Zeng, Phys. Rev. B **98**, 014108 (2018).
9. D. Sagatova, A. Shatskiy, N. Sagatov, P. N. Gavryushkin, and K. D. Litasov, Lithos **370**, 05637 (2020).
10. D. N. Sagatova, A. F. Shatskiy, P. N. Gavryushkin, N. E. Sagatov, and K. D. Litasov, ACS Earth and Space Chemistry **5**, 1709 (2021).
11. P. N. Gavryushkin, D. N. Sagatova, N. Sagatov, and K. D. Litasov, Cryst. Growth Des. **21**, 2986 (2021).
12. P. N. Gavryushkin, D. N. Sagatova, N. Sagatov, and K. D. Litasov, ACS Earth and Space Chemistry **5**, 1948 (2021).
13. D. N. Sagatova, N. E. Sagatov, P. N. Gavryushkin, M. V. Banaev, and K. D.Litasov, Cryst. Growth Des. **21**, 6744 (2021).
14. J. Binck, D. Laniel, L. Bayarjargal, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, A. Aslandukov, K. Glazyrin, V. Milman, S. Chariton, V. Prakapenka, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, and B. Winkler, American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials **107**, 336 (2022).
15. Ch. Ballhaus, V. Laurenz, C. Munker, R. O. C. Fonseca, F. Albarede, A. Rohrbach, M. Lagos, M. W. Schmidt, K.-P. Jochum, B. Stoll Ulrike Weis, and H. M. Helmy, Earth Planet. Sci. Lett. **362**, 237 (2013).
16. K. Suito, J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura, and T. Kikegawa, Am. Mineral. **86**, 997 (2001).
17. M. Hou, Q. Zhang, R.Tao, H. Liu, Y. Kono, H.-k. Mao, W. Yang, B. Chen, and Y. Fei, Nat. Commun. **10**, 1963 (2019).
18. T. S. Sokolova, P. I. Dorogokupets, A. M. Dymshits, B. S. Danilov, and K. D. Litasov, Comput. Geosci. **94**, 162 (2016).
19. K. D. Litasov, A. Shatskiy, P. N. Gavryushkin, A. E. Bekhtenova, P. I. Dorogokupets, B. S. Danilov, Y. Higo, A. T. Akilbekov, and T. M. Inerbaev, Phys. Earth Planet. Inter. **265**, 82 (2017).
20. D. Druzhbin, S. V. Rashchenko, A. Shatskiy, and W. A. Crichton, ACS Earth and Space Chemistry **6**, 1506 (2022).
21. A.Yoshiasa, Y. Murai, O. Ohtaka, and T. Katsura, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 1694 (2003).
22. Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, Y. V. Bataleva, A. Sokol, G. Palyanova, and I. Kupriyanov, Earth Planet. Sci. Lett. **260**, 242 (2007).