

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Гаврюшкин Павел Николаевич

**Кристаллохимия карбонатов при экстремальных
давлениях и температурах**

1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические
методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Москва — 2024

Работа выполнена в ФГБУН Институте Геологии и Минералогии им В.С. Соболева СО РАН.

Официальные оппоненты: **Блатов Владислав Анатольевич**,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ
ВО Самарский Государственный Технический
Университет, заведующий кафедры

Гуржий Владислав Владимирович,
доктор геолого-минералогических наук,
Институт Наук о Земле ФГБОУ ВО
Санкт-Петербургский Государственный
Университет, доцент

Бобров Андрей Викторович,
доктор геолого-минералогических наук,
доцент, профессор РАН, Московский Го-
сударственный Университет имени М.В.
Ломоносова, профессор

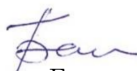
Защита состоится "18" октября 2024 г. в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.016.5 Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, Главное здание МГУ, сектор «А», аудитория 415.

Электронная почта: msu.04.02@mail.ru (Белоконева Е.Л., ученый секретарь диссертационного совета МГУ.016.5), p.gavryushkin@gmail.com (Гаврюшкин П.Н., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертационной научной библиотеки МГУ им. М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3040>.

Автореферат разослан "6" августа 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
МГУ.016.5,
профессор



Белоконева Елена Леонидовна

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности Имеющиеся геофизические, геохимические и петрологические данные свидетельствуют, что холодные, быстро субдуцирующие плиты способны погружаться в нижнюю мантию [1] и, возможно, достигать границы мантии и ядра [2]. В результате, карбонаты, отлагающиеся на поверхностях океанических плит, испытывают давления до 125 ГПа и температуры до 2500 К, часть субдуцирующего углерода при этом возвращается в атмосферу в форме углекислого газа при извержениях вулканов островодужных комплексов. Фазовые превращения, происходящие с карбонатами в области высоких давлений и температур, являются важным фактором, влияющим на сценарий их дальнейшего преобразования в ходе субдукционного погружения. В силу того, что карбонат кальция преобладает в субдуцирующих морских осадках [3] и характеризуется богатой кристаллохимией в области высоких давлений, ему в диссертации уделено больше внимания, чем остальным карбонатам. Для оценки степени общности наблюдаемых закономерностей, в рамках диссертации также были проведены исследования щелочно-земельных карбонатов, SrCO_3 , BaCO_3 , и щелочных карбонатов, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , некоторые из которых встречаются в виде самостоятельных минералов [4; 5].

Целью работы являлось установление новых фаз карбонатов, которые могут быть стабильны при P - T параметрах коры и мантии Земли, определение фазовых P - T диаграмм карбонатов и выявление общих трендов высокобарических изменений структуры и их сравнение с трендами других соединений.

Для достижения цели были поставлены задачи:

1. Проведение предсказаний кристаллических структур, расчёт энергии Гиббса и построение фазовых P - T диаграмм карбонатов MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , FeCO_3 , PbCO_3 , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в интервале давлений от 0 до 200 ГПа в приближении статических атомов;
2. Расчёт зависимости энергии Гиббса от температуры для предсказанных фаз в интервале от 0 до 2500 К;
3. Предсказание структур промежуточных соединений в системах $\text{MO}-\text{CO}_2$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{M}'_2\text{O}-\text{CO}_2$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), стабилизирующихся при высоких давлениях и построение их фазовых P - T диаграмм;
4. Проведение автоматизированного топологического поиска аналогов обнаруженных структур в базе данных неорганических соединений ICSD и выявление общих закономерностей изменения структуры при высоких давлениях;

5. Проведение экспериментов, направленных на синтез предсказанных фаз, и определение их P - T полей устойчивости;
6. Проведение исследований микроструктуры кристаллов арагонита методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Научная новизна работы связана с использованием комплексного теоретико-экспериментального подхода. На основе такого подхода были обнаружены новые высокобарические фазы CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 и FeCO_3 , была показана возможность образования ортокарбонатов в результате реакции карбонатов и оксидов в области высоких давлений и температур, а также показано существование пирокarbonатных структур CaC_2O_5 и BaC_2O_5 . Систематический характер исследований позволил определить общие закономерности изменения структур карбонатов с увеличением давления. Сформулированные задачи являются существенно новыми для кристаллохимии высоких давлений, их достижение внесло весомый вклад в современную кристаллохимию неорганических соединений, которая была обогащена примерами новых типов структур, например содержащих ортооксалатные $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ -группы, пирокarbonатные $[\text{C}_2\text{O}_5]$ -группы, и тетраэдрические $[\text{CO}_4]$ -группы. Новизна всех результатов исследования подтверждается их публикациями в научных журналах из списка Web of Science.

Теоретическая и практическая значимость работы Помимо фундаментальной общекристаллохимической значимости, которая связана с установлением общих трендов изменения кристаллической структуры с увеличением давления, полученные результаты показали возможность нового варианта преобразования основных минералов-концентраторов углерода в субдуцирующих плитах.

1. Открыты новые фазы CaCO_3 , потенциальные глубинные минералы-концентраторы углерода;
2. Показана возможность взаимодействия карбоната магния (MgCO_3) и периклаза (MgO) с образованием ортокарбоната магния (Mg_2CO_4) при давлениях и температурах нижней мантии Земли;
3. Показан закалываемый характер ортокарбоната Mg , что обуславливает возможность его обнаружения в образцах мантийных ксенолитов;
4. Показана возможность образования пирокarbonатных структур CaC_2O_5 , SrC_2O_5 и BaC_2O_5 в результате взаимодействия углекислого газа с карбонатами при давлениях выше 5–10 ГПа;

Методология и методы исследования Для определения структуры высокобарических фаз и построения их фазовых диаграмм использовались первопринципные методы предсказания структур, основанные на эволюционных подходах и на случайном способе генерации структур.

Энергетическая оптимизация во всех случаях осуществлялась в рамках теории функционала плотности. Для расчёта свободных энергий Гибса использовался метод решёточной динамики в рамках квазигармонического приближения. Динамическая стабильность фаз оценивалась путём расчёта дисперсионных кривых фононов, в некоторых случаях также проводилось молекулярно-динамическое (МД) моделирование. Для проведения исследований использовались программные пакеты VASP, USPEX, Phonopy, ToposPro.

Основная часть экспериментов была проведена при высоких давлениях *in situ* с использованием источников синхротронного излучения (СИ) Spring8 (Япония), APS (США), DESY (Германия). Эксперименты проводились как в алмазных ячейках, так и в многопуансонных аппаратах. Для диагностики фаз в области высоких давлений использовался рентгноструктурный анализ порошковых и монокристалльных образцов, а также спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). В одном случае было проведено исследование продуктов синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии, этот метод также использовался для изучения микроструктуры кристаллов арагонита. Составы образцов определялись с помощью методов микрозондового анализа и сканирующей электронной микроскопии

Основные положения, выносимые на защиту:

1. В области низких давлений и температур энергия периодически удвойникованной структуры арагонита (CaCO_3) несущественно отличается от энергии монокристалла, что приводит к появлению разупорядоченных серий двойниковых поверхностей на наноуровне. При повышении давления удвойникованная структура становится менее энергетически выгодной чем монокристалл, который в области высоких температур и давлений переходит в динамически разупорядоченное состояние.
2. В интервале давлений 75–150 ГПа щелочные и щелочно-земельные карбонаты Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CaCO_3 образуют стабильные структуры с sp^3 -гибридизованным углеродом и цепочками $[\text{CO}_4]$ -тетраэдров.
3. В интервале давлений 5–70 ГПа щелочные и щелочно-земельные карбонаты реагируют с оксидами металлов с образованием ортокарбонатов состава M_2CO_4 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{M}'_4\text{CO}_4$ ($\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$).
4. При давлении выше 5–10 ГПа, карбонаты щелочно-земельных элементов, CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , реагируют с CO_2 с образованием пирокарбонатов состава MC_2O_5 , которые при дальнейшем сжатии трансформируются в структуры с $[\text{CO}_4]$ тетраэдрами, полимеризованными по различным мотивам. Наиболее полный тренд высокобарических превращений наблюдается в случае CaC_2O_5 ,

для которого по мере увеличения давления сначала реализуется переход от структуры с пирокарбонатными группами к структуре с комплексным тетраэдром, затем — к структуре с разорванным каркасом, и затем — к слоистой структуре.

Степень достоверности и апробация результатов Достоверность полученных теоретических результатов подтверждается их воспроизводимостью в экспериментах, поставленных как автором, так и сторонними научными группами, а также результатами сторонних теоретических исследований.

Результаты работы, изложенные в диссертации, докладывались на 17 конференциях в качестве стендовых, устных и приглашенных докладов:

- Первая Всероссийская конференция по компьютерному материаловедению (Сколково, 2023), постерный доклад;
- Workshop on Geochemistry and Mineralogy of Calcium Carbonate Polymorphs (Веспрем, Венгрия, 2022), приглашённый доклад;
- Национальная кристаллохимическая конференция (Суздаль, 2018; Приэльбрусье, 2021), устный доклад;
- III симпозиум Современное материаловедение (Москва, 2021), приглашённый доклад;
- IV Конференция и школа для молодых учёных Терморентгенография и рентгенография наноматериалов (Санкт-Петербург, 2020), устный доклад;
- XIX international meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals (Апатиты, 2019), устный доклад;
- Международная конференция Проблемы магматической и метаморфической петрологии, геодинамики и происхождения алмазов (Новосибирск, 2018), устный доклад;
- IX Сибирская конференция молодых ученых по наукам о Земле (Новосибирск, 2018), приглашённый доклад;
- 31st European Crystallographic Meeting (Овьедо, Испания, 2018), постерный доклад;
- 9th High Pressure Mineral Physics Seminar (Сан-Мало, Франция, 2017), постерный доклад;
- 30th European Crystallographic Meeting (Базель, Швейцария, 2016), устный доклад;
- The 8th International Siberian Early Career GeoScientists Conference (Новосибирск, 2016), приглашённый доклад;
- Second Balkan School on Fundamental Crystallography and Magnetic Symmetry (Стамбул, Турция 2015), постерный доклад;
- Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments (Хельсинки – Стокгольм, 2014), постерный доклад;

- 14th European Powder Diffraction Conference (Орхус, 2014), устный доклад;
- III Международная конференция Кристаллогенезис и Минералогия (Новосибирск, 2013), устный доклад.

Также результаты работы обсуждались на научных семинарах в российский и зарубежных организациях, среди которых Геологический институт КНЦ РАН (Апатиты), ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (Москва), Московский Физико-Технический Институт (МФТИ, Москва), Институт Неорганической Химии им. Николаева (ИНХ, Новосибирск), Институт Йозе Штефана (Любляна Словения), Университет Паннонии (Веспрем, Венгрия), Институт Геологических и Геохимических Исследований (Будапешт, Венгрия), Институт Высшей Королевской Технической Школы (КТН, Стокгольм, Швеция).

Личный вклад автора

Диссертационная работа обобщает результаты исследований, проведенных автором в сотрудничестве с коллегами в период с 2013 по 2023 гг. Результаты диссертационного исследования, связанные с проведением расчётов получены автором самостоятельно либо под его руководством аспирантами и магистрантами Н. Сагатовым, Д. Сагатовой и М. Банаевым.

В экспериментальном исследовании фазовых диаграмм Na_2CO_3 и K_2CO_3 автор непосредственно участвовал в экспериментах на источнике СИ Spring8 и проводил анализ снятых дифрактограмм. Эксперименты на источнике СИ Spring8 проводились совместно с д.г.-м.н. А.Ф. Шацким (ИГМ СО РАН¹), и д.г.-м.н. К.Д. Литасовым (ИГМ СО РАН). В аналогичных экспериментах на источнике СИ APS, автором были сформулированы цели и задачи, а также проведён анализ снятых дифрактограмм, эксперименты были поставлены к.г.-м.н. С.С. Лобановым (Институт Карнеги, США).

Эксперименты по синтезу sp^3 -гибридизованной фазы CaCO_3 были проведены к.г.-м.н. С.С. Лобановым (Институт Карнеги, США) и к.г.-м.н. Н.С. Мартиросян (ИГМ СО РАН), автором проводился анализ дифрактограмм на предварительном этапе этого исследования.

В экспериментах по синтезу ортокарбоната Mg автором диссертации осуществлялась постановка задачи, анализ дифрактограмм и КР-спектров и написание статьи; эксперименты на источнике СИ DESY были поставлены к.г.-м.н. С.В. Рашенко и к.г.-м.н. Н.С. Мартиросян (Потсдамский Центр им. Гельмгольца, Германия), анализ полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии был проведён проф. Р. Виртом (Потсдамский Центр им. Гельмгольца).

В исследованиях микроструктуры арагонита автор принимал участие на всех этапах работы; совместно с проф. А. Речником (Институт Йозе Штефана, Словения) и проф. Н. Даню (Институт Йозе Штефана,

¹аффилиации указаны на момент выполнения исследований

Словения) были проведены эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии, совместно с д.х.н. С.М. Аксёновым (КНЦ РАН), к.х.н. С.В. Волковым (КНЦ РАН) и к.г.-м.н. С.С. Ращенко (ИГМ СО РАН) – эксперименты по рентгеноструктурному анализу.

Публикации по теме диссертации Основные результаты по теме диссертации изложены в 30 печатных изданиях, в периодических научных журналах, индексируемых в базе данных Web of Science. Основные положения полностью представлены в опубликованных работах.

Соответствие паспорту научной специальности Диссертационная работа Гаврюшкина Павла Николаевича вносит существенный вклад в развитие современной кристаллохимии неорганических соединений и минералогии глубинных геосфер Земли. Материалы, изложенные в диссертационной работе, соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 1.6.4. Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых (химические науки):

п. 2 «Физика, химия и термодинамика минералов, современные физикохимические методы исследования минералов»,

п. 8 «Кристаллография и кристаллохимия минералов, их техногенных и синтетических аналогов»,

п. 9 «Проблемы теоретической и практической кристаллохимии; математическое моделирование и прогнозирование структур, свойств и условий образования кристаллов»,

п. 11 «Рентгеноструктурный анализ и другие методы изучения строения кристаллов».

Объем и структура работы Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и 2 приложений. Полный объем диссертации составляет 331 страницу текста, включая 202 рисунка и 45 таблиц. Список литературы содержит 247 наименований.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, излагается научная новизна и практическая значимость представляемой работы, сформулированы основные положения выносимые на защиту.

В первой главе приводится обзор текущего состояния исследований кристаллических структур карбонатов, как в области высоких давлений и температур, так и при нормальных условиях. Показан неоднозначный характер некоторых результатов и оценена степень их общности. Определены основные кристаллохимические явления, проявляющиеся в области высоких давлений и температур, среди которых переход структур в

динамически разупорядоченное состояние, переход углерода в тетраэдрическую координацию и появление промежуточных соединений в системах $\text{CaO}-\text{CO}_2$, $\text{M}_2\text{O}-\text{CO}_2$.

Во второй главе приводится описание теоретических и экспериментальных методов и моделей, использовавшихся в работе, среди которых метод построения фазовых P - T диаграмм, основанный на проведении расчётов по предсказанию структур с последующим расчётом энергий Гиббса в рамках квазигармонического приближения, метод молекулярной динамики, с помощью которого проводилось моделирование динамически разупорядоченных структур, а также метод автоматизированного поиска топологических аналогов, широко использовавшийся в работе для анализа предсказанных структур.

Для проверки корректности полученных теоретических результатов были проведены *in situ* эксперименты в многопуансонных аппаратах и алмазных ячейках с использованием источников СИ. В случае экспериментов в алмазных ячейках помимо записи порошковых дифрактограмм в большинстве случаев производилась также запись КР-спектров. Помимо экспериментов при высоких давлениях проводились и стандартные монокристалльные и порошковые рентгеноструктурные эксперименты при комнатной и при повышенных температурах. Для анализа продуктов экспериментов в алмазной ячейке и для изучения микроструктуры арагонита использовался метод просвечивающей электронной микроскопии.

В третьей главе рассматриваются структуры щелочноземельных и щелочных карбонатов, характеризующиеся sp^2 -гибридизацией углерода, т.е. такие структуры, в которых атом углерода находится в стандартной треугольной координации.

В *Разделе 3.1.1* рассматриваются стабильные и метастабильные структуры CaCO_3 , появляющиеся как при атмосферном, так и при повышенных давлениях. В области высоких давлений известно две основных структуры CaCO_3 , арагонит и пост-арагонит. Предсказания структур, проведённые К.Пикардом и Р.Нидсом [6] с использованием метода случайного поиска выявили дополнительную структуру CaCO_3 - $P2_1/c$ -1, поле стабильности которой находится между полями стабильности арагонита и пост-арагонита. В цитируемой работе, термодинамическая стабильность фазы CaCO_3 - $P2_1/c$ -1 была показана в приближении статических атомов и влияние температуры не рассматривалось. С целью проверки существования дополнительных высокобарических фаз нами были проведены расчёты по предсказанию структур и *in situ* эксперименты в алмазной ячейке, в которых был исследован интервал давлений 35–50 ГПа. В результате предсказаний была выявлена дополнительная структура, катионный массив которой топологически подобен таковому арагонита, в силу чего она была названа *арагонит-II*. Индексирование снятой в эксперименте дифрактограммы подтвердило существование фазы структурно близкой

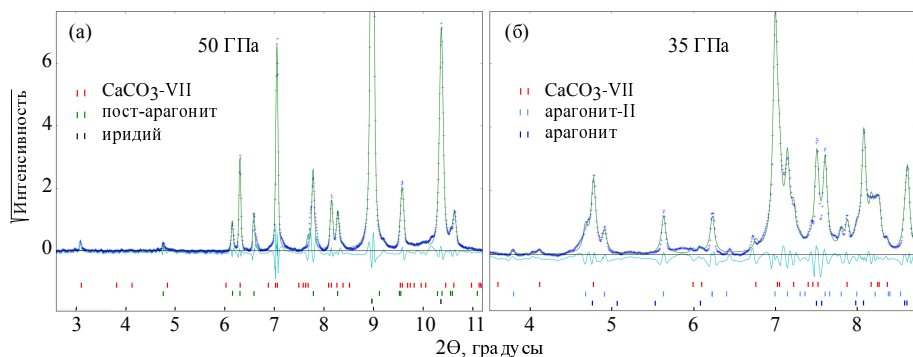


Рис. 1 — Результаты улучшения Паули после нагрева при 50 ГПа (а) и при 35 ГПа (б); синие крестики — точки экспериментальной дифрактограммы, зеленая линия — улучшение Паули, голубая линия — разностный график.

CaCO₃-*P*2₁/*c*-1, но с иными параметрами ячейки (Рис. 1а). Этой фазе было присвоено название CaCO₃-VII. Проведённый расчёт энергий Гиббса показал, что фаза CaCO₃-VII стабильна в широком диапазоне температур, вплоть до температуры плавления и что она является наиболее энергетически выгодной в интервале давлений ~30–50 ГПа (Рис. 2). Фаза арагонит-II стабильна в интервале давлений 30–40 ГПа, однако её верхняя граница устойчивости по температуре не превышает 300 К (Рис. 2). Согласно построенной фазовой *P*-*T* диаграмме экспериментальная точка при давлении 35 ГПа после закалки до комнатной температуры близка к метастабильной точке равновесия арагонита-II, CaCO₃-VII и арагонита. Это согласуется с результатами индифференцирования, согласно которым пики именно этих трёх фаз представлены на дифрактограмме, снятой при 35 ГПа (Рис. 1б).

В Разделе 3.1.2 представлены результаты расчёта энергий структур CaCO₃-II, III, IIIb, VI, проявляющихся при сжатии кальцита без нагрева. Эти структуры не имеют своего поля стабильности в *P*-*T* координатах и во всём интервале давлений их энергия выше энергии кальцита и/или арагонита. Топологии катионных массивов структур CaCO₃-II, III, IIIb, либо полностью аналогичны, либо близки топологии катионного массива кальцита, соответствующей типу B1, топология же структуры CaCO₃-VI близка к топологии катионного массива пост-арагонита, относящегося к типу B2 (Рис. 3). Проведённый поиск аналогов структур CaCO₃-IIIb, -VI показал, что катионный массив CaCO₃-IIIb с топологией сетки *tcj*/*hc* не имеет аналогов среди бинарных соединений, в то время как катионный массив CaCO₃-VI относится к широко распространённому типу B33, причём халькогениды Ge, Sn, Pb, Ca, Sr и Ba, подобно CaCO₃ при увлечении давления претерпевают переходы B1 → B33 → B2.

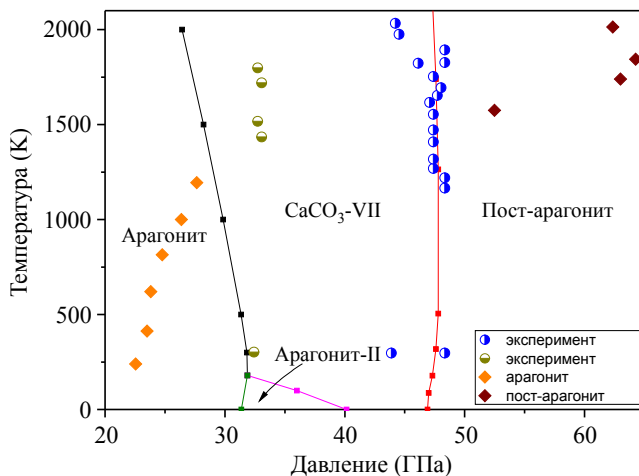


Рис. 2 — Рассчитанная фазовая диаграмма CaCO_3 с вынесенными экспериментальными точками и референсными точками арагонита [7] и пост-арагонита [8].

В *Разделах 3.1.3 – 3.1.5* излагаются результаты МД-моделирования, свидетельствующие об образовании модификации CaCO_3 , структурно близкой арагониту, но с гексагональной симметрией, которая была названа *гексараг* (сокращение от *гексагональный арагонит*). Согласно полученным результатам при температуре 800 К и атмосферном давлении после почти 6000 временных шагов расчёта, происходит поворот $[\text{CO}_3]$ треугольников на угол 30° и их смещение со своих первоначальных позиций в направлении $[001]$ (Рис. 4а), в результате чего симметрия арагонита увеличивается до гексагональной $P6_322$. Структура гексарага является промежуточной между структурами арагонита и кальцита. Как в структуре арагонита, расположение атомов Са в гексараге соответствует плотнейшей двухслойной упаковке, в то время как в структуре кальцита оно трёхслойное. Со структурой кальцита гексараг роднит характер расположения $[\text{CO}_3]$ -треугольников между плотно-упакованными слоями – в обеих структурах треугольники лежат в плоскости, разделяющей расстояние между плотно-упакованными слоями пополам (Рис. 4б), в то время как в структуре арагонита они расположены в плоскостях, разделяющих это расстояние на три равные части.

Существует множество изоструктурных аналогов арагонита. В качестве наиболее известных представителей можно отметить карбонаты MCO_3 ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Eu}$), бораты MBO_3 ($\text{M} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) и нитраты ($\alpha\text{-KNO}_3$) [9]. Однако существуют ли топологические аналоги гексарага? Для ответа на этот вопрос был выполнен автоматизированный поиск по базе данных ICSD. В результате была найдена только одна структура с

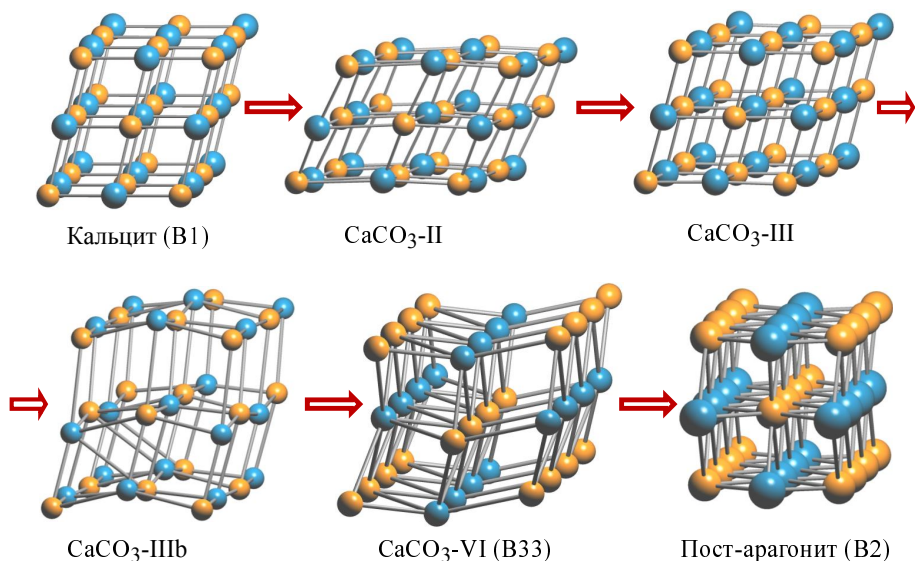


Рис. 3 — Упрощённые сетки полиморфных модификаций CaCO_3 ; атомы кальция показаны синими шарами, центры карбонатных групп – желтыми.

топологией гексарага – $\text{Pb}_{0.75}[\text{BO}_{2.25}]$. Аналогично гексарагу эта фаза появляется в области высоких температур, где она была зафиксирована с помощью порошкового рентгенодифракционного метода [10].

При атмосферном давлении, гесараг характеризуется более низкой энергией чем арагонит, но более высокой чем кальцит, в то время как при высоких давлениях энергия гексарага выше чем энергия арагонита, таким образом гексараг является полностью метастабильной фазой и не имеет своего P - T поля устойчивости. Метастабильный характер гексарага объясняет причину двухуровневого расположения $[\text{CO}_3]$ -треугольников между плотноупакованными слоями в структуре арагонита (Рис. 4а). Благодаря такому расположению координационное число атомов кальция по кислороду увеличивается с шести до девяти. Увеличение координационного числа обуславливает увеличение плотности, за счёт чего энергия арагонита оказывается ниже энергии кальцита и гексарага при повышенных давлениях. Если бы в структуре арагонита $[\text{CO}_3]$ -треугольники располагались на одном уровне, то такая структура была бы более симметричной и обладала бы более низкой энергией при атмосферном давлении, но не имела бы своего поля устойчивости. Таким образом, двухуровневое распределение, обычно опускающееся в шариково-стержневых моделях и зачастую не упоминающееся в учебниках по минералогии, имеет жизненно важное значение для структуры арагонита.

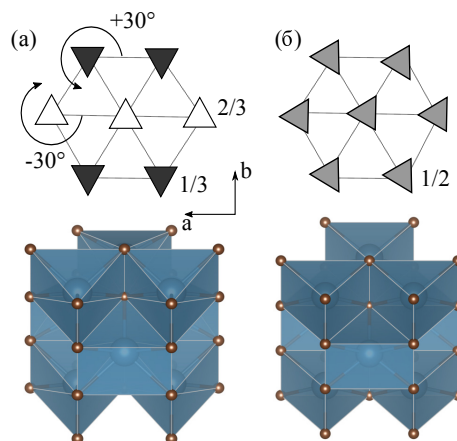


Рис. 4 — Массив $[\text{CO}_3]$ -треугольников (верхний ряд) и подрешетки атомов Са и С (нижний ряд) в структурах арагонита (а) и гексарага (б); цифры около треугольников – высота относительно слоя атомов Са, стрелки – направление вращения при превращении арагонита в гексараг.

На основании правила ступеней Оствальда можно предполагать возможность образования гексарага в качестве промежуточной фазы при превращении арагонита в кальцит. Проведённые нами порошковые рентгенодифракционные эксперименты показали, что превращение арагонита в кальцит начинается при 663 К и при 743 К весь образец переходит в кальцит. Никаких дополнительных дифракционных пиков кроме арагонита и кальцита в этом интервале температур зафиксировано не было, однако нельзя исключать возможность появления гексарага в форме наноразмерных прослоек на границах зёрен кальцита и арагонита. Такую возможность в частности подразумевают результаты МД-моделирования М.Бруно с соавторами [11], согласно которым при эпитаксиальном соединении структур кальцита и арагонита по плоскости (001), наблюдается образование прослойки гексарага.

Если кальцит рассматривать как трёхслойный политип, то гексараг является двухслойным политипом. Проведённые расчёты энергий политипов с различным количеством плотноупакованных слоёв N в периоде повторяемости показали, что энергия структуры уменьшается с увеличением количества слоёв, при этом энергии политипов с $N \geq 4$ близки друг другу. Структура с $N=3$ (кальцит) оказывается исключением из этой тенденции и характеризуется существенно меньшей энергией. В качестве самостоятельных фаз политипы с $N > 3$ ранее не фиксировались. В ходе экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии нами было обнаружено зерно арагонита с шестью дополнительными сверхструктурными рефлексами и диффузным рассеянием в направлении [001], что может

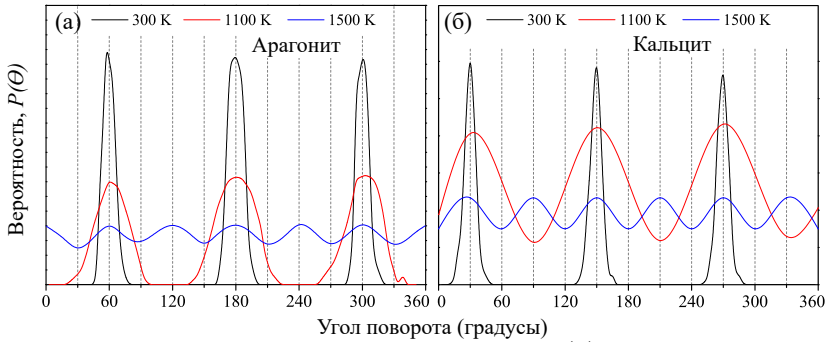


Рис. 5 — Функции распределения вероятностей $P(\theta)$, где θ — угол поворота $[\text{CO}_3]$ треугольника вокруг оси третьего порядка, при 1.5 ГПа и 300, 1100 и 1500 К для арагонита (а) и кальцита (б).

свидетельствовать о локальном образовании политипа с $N=6$ и частичным беспорядком в последовательности расположения слоёв.

На основании полученных структурных и энергетических соотношений можно предполагать следующий механизм превращения арагонита в кальцит. На первом этапе происходит смещение и поворот $[\text{CO}_3]$ -групп между слоями атомов Са, в результате чего образуется гексараг. На втором этапе перестраивается подрешётка атомов Са и реализуется переход от двухслойной к трёхслойной упаковке, возможно, через образование многослойных, частично разупорядоченных политипов.

В Разделе 3.1.6 представлены результаты МД-моделирования, свидетельствующие о том, что арагонит, при высоких температурах переходит в динамически разупорядоченное состояние, в котором $[\text{CO}_3]$ -треугольники совершают непрерывное вращение вокруг оси третьего порядка, подобное таковому, наблюдающемуся в фазе $\text{CaCO}_3\text{-V}$ (сс-V) со структурой кальцита. Динамически разупорядоченной фазе арагонита было присвоено название *дисараг*. Переход арагонита в дисараг сопровождается скачкообразным увеличением объема, составляющем $\sim 2\%$ при 4.5 ГПа. Фазы подобной $\text{CaCO}_3\text{-IV}$ (сс-IV), в которой $[\text{CO}_3]$ треугольники время от времени совершают перескоки на 30° , для арагонита обнаружено не было (Рис. 5).

Образование дисарага, наблюдалось во всем исследованном интервале давлений. При давлениях ниже 1.5 ГПа арагонит сначала переходил в гексараг, который при дальнейшем нагревании разупорядочивался; при давлении 1.5–10 ГПа арагонит переходил в дисараг при температурах 1500–2100 К (Рис. 6). При давлении выше ~ 10 ГПа, кривая перехода арагонит $\leftrightarrow$ дисараг пересекает кривую плавления CaCO_3 , построенную на основе экспериментальных данных (Рис. 6).

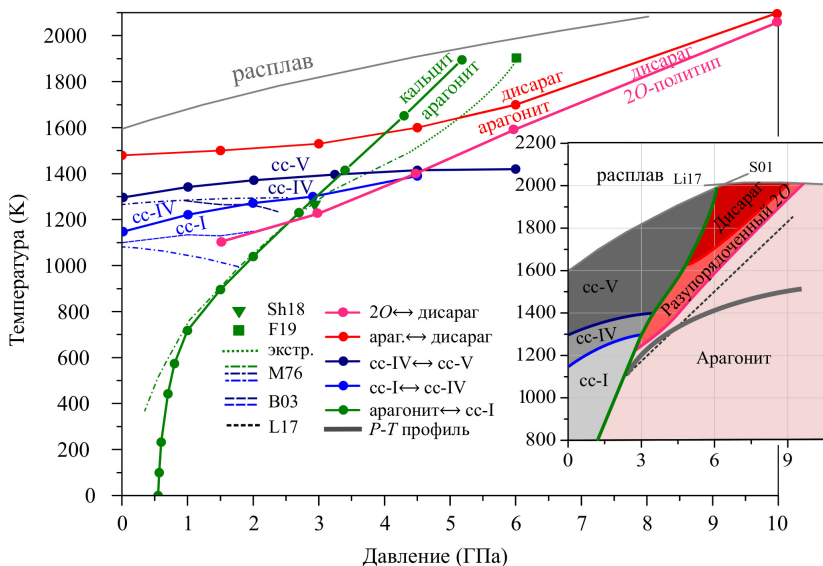


Рис. 6 — Фазовая P - T -диаграмма CaCO_3 с рассчитанными кривыми переходов cc-I (кальцит) $\leftrightarrow$ cc-IV , $\text{cc-IV} \leftrightarrow \text{cc-V}$, кальцит $\leftrightarrow$ арагонит, арагонит $\leftrightarrow$ дисараг и 2O -араконит $\leftrightarrow$ дисараг; Sh18, F19, M76, B03, L17, S01 и Li17 — референсные экспериментальные данные.

Согласно полученным результатам, в диапазоне давлений 0–3 ГПа кривые переходов $\text{cc-I} \leftrightarrow \text{cc-IV}$ и $\text{cc-IV} \leftrightarrow \text{cc-V}$ субпараллельны и имеют небольшой положительный наклон в P - T -координатах, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными (Рис. 6). При давлении выше 3 ГПа наклон кривой перехода $\text{cc-I} \leftrightarrow \text{cc-IV}$ становится более крутым, чем наклон кривой $\text{cc-IV} \leftrightarrow \text{cc-V}$, в результате при давлении 4.5 ГПа кривые этих двух переходов пересекаются и при давлении выше 4.5 ГПа переход от cc-I к cc-V происходит напрямую, без образования промежуточной фазы cc-IV (Рис. 6). Однако, это точка лежит уже в поле стабильности арагонита.

В силу характерного для арагонита нано-размерного двойникования были также проведены МД-расчёты для его 2O -политипа, представляющего собой арагонит, в котором каждая вторая плоскость (110) является двойниковой. Температура перехода в динамически разупорядоченное состояние 2O -политипа ниже чем у арагонита. При давлении меньше 3 ГПа разница температур перехода в динамически разупорядоченное состояние для 2O -политипа и арагонита составляет ~ 400 К (Рис. 6). Эта разница температур уменьшается с ростом давления, и при 9 ГПа она равна 100 К.

Было установлено, что переход в динамически разупорядоченное состояние, как для кальцита, так и для арагонита реализуется, когда

амплитуда ортогональных либраций² достигает некоторого критического значения. Максимальная амплитуда ортогональных либраций в структуре арагонита при 300 К и 1.5 ГПа равна 10°, что в два раза превышает максимальную амплитуду вращательных колебаний при тех же P – T условиях. Нагрев до 1500 К увеличивает амплитуду либраций до 45°. Кальцит характеризуется еще более высокими значениями этой амплитуды, с максимальным значением 15° при 300 К и 1.5 ГПа, и 70° при 1500 К и 1.5 ГПа. При 1150 К, когда фаза cc -IV превращается в cc -V, максимальное значение амплитуды ортогональных либраций равно 45°. Аналогичное значение наблюдается для арагонита при его переходе в дисараг при температуре 1500 К и давлении 1.5 ГПа. Для проверки степени общности гипотезы о наличии критического угла либраций при переходе в динамически разупорядоченное состояния было проведено МД-моделирование стронцианита и виверита при атмосферном давлении. В результате, в обоих случаях было получено значение равное 45°.

В Разделе 3.1.7 представлены результаты исследования микроструктуры кристаллов арагонита инфильтрационно-осадочного и гидротермального генезисов из провинций Тазоута (Марокко), Куэенка (Испания), Молина-де-Арагон (Испания) и Коге-Дава (Россия). Проведённые эксперименты методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что для всех исследованных образцов характерно нано-размерное полисинтетическое двойникование различной плотности по плоскостям (110) и ($\bar{1}\bar{1}0$). Помимо двойниковых плоскостей были обнаружены также дефекты упаковки, представляющие собой не что иное, как две двойниковые плоскости, разделённые одним слоем (110) ($n = 1$), находящимся в двойниковой ориентировке (Рис. 7а,в). Были также обнаружены более длинные периоды таких двойниковых плоскостей, для которых $n = 2, 3, 5$ и т.д. (Рис. 7б).

Наличие нано-размерного двойникования высокой плотности приводит к появлению диффузного рассеяния в направлении [110] на монокристалльных рентгеновских дифрактограммах (Рис. 8). Диффузное рассеяние было зафиксировано только на образцах из м-я Тазоута, хотя локально на образцах из м-я Коге-Дава фиксировались более высокие плотности двойникования. Это может быть объяснено разными масштабами, на которых устойчиво воспроизводится двойникование, и свидетельствует о том, что в случае образцов из м-я Тазоута этот масштаб, по крайней мере, не меньше размера рентгеноструктурного образца, который составлял ~ 100 мкм. Линии диффузного рассеяния наиболее интенсивны в сечении $hk2$ обратного и практически не различимы в сечениях $hk0$ и $hk1$ (Рис. 8). В силу того, что, как правило, только сечение $hk0$ используется для предварительного визуального анализа дифрактограмм перед расшифровкой структуры, отсутствие диффузного рассеяния в этом сечении могло стать причиной

²колебания в направлении перпендикулярном плоскости треугольника

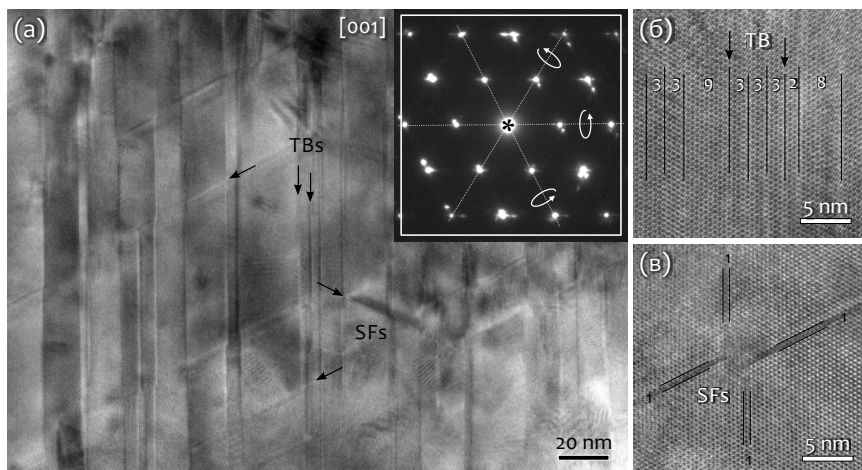


Рис. 7 — (а) Участок вблизи ядра циклического двойника арагонита из м-я Тазоута с высокой плотностью двойниковых границ (ТВ) и дефектов упаковки (SF), на врезке показана электронограмма с расщепленными за счёт двойникового рефлексомии; (б) последовательность параллельных двойниковых границ разделённых различным количеством слоёв (110) ($n = 2, 3, 8, 9$) в образце из Коге-Дава; (в) пересекающиеся дефекты упаковки (110) и $(1\bar{1}0)$.

отсутствия находок диффузного рассеяния арагонита в предыдущих исследованиях.

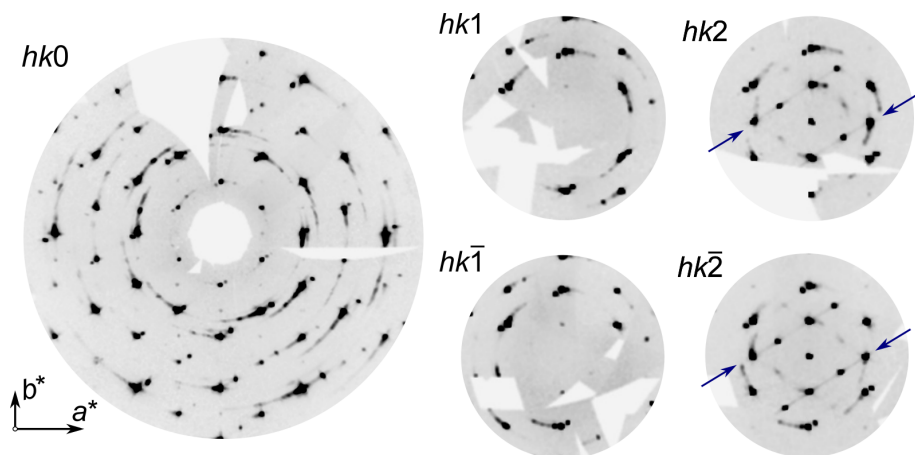


Рис. 8 — Сечения монокристалльной дифрактограммы образца из м-я Тазоута; синими стрелками отмечены линии диффузного рассеяния.

Второй особенностью рентгеновских дифрактограмм, характерной также только для кристаллов из м-я Тазоута, являлись дебаевские дуги, представленные с одной стороны от брэгговских отражений и характеризующиеся азимутальной протяженностью $\sim 30^\circ$ (Рис. 8). Как правило, дебаевские дуги имеют прерывистый характер, и внутри них четко выделяются отдельные отражения (Рис. 8). Обращает на себя внимание хиральный характер расположения дуг относительно рефлексов – на Рисунке 8 они проходят по часовой стрелке. Как и диффузное рассеяние, дебаевские дуги представлены локально; они были зафиксированы в 4 из 16 исследованных образцов, в то время как диффузное рассеяния – в 8 из 16 образцов.

В Разделе 3.2 представлены результаты проведённых предсказаний структур SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 в интервале давлений до 50 ГПа, позволившие выявить фазу с симметрией $R3m$. Подобно фазе CaCO_3 -VII, поля устойчивости $R3m$ -фаз SrCO_3 и PbCO_3 разделяют поля устойчивости фаз со структурой арагонита ($Pnma$) и пост-аргонита ($Pmmn$) (Рис. 9). Однако в случае PbCO_3 , $R3m$ фаза стабильна ниже 2000 К, а в случае SrCO_3 – выше 750 К.

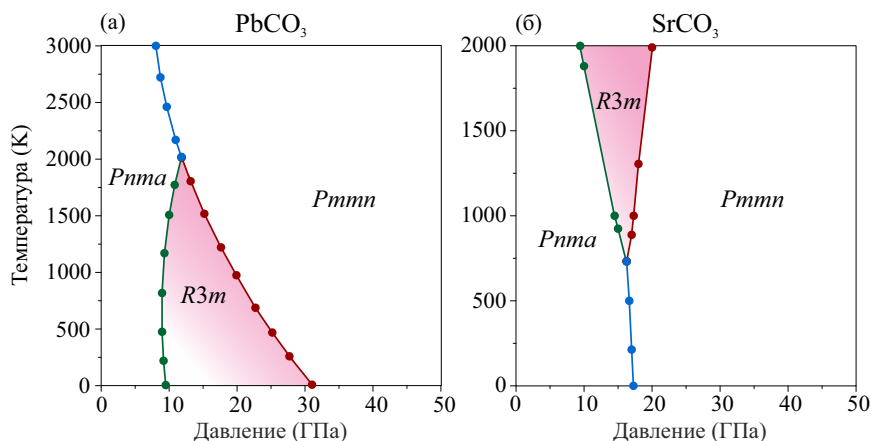


Рис. 9 — Фазовые P - T диаграммы PbCO_3 (а) и SrCO_3 (б).

В $R3m$ -фазе атомы металла расположены по принципу плотнейшей трёхслойной упаковки, а $[\text{CO}_3]$ -треугольники занимают октаэдрические пустоты. Отличие от структуры кальцита состоит в ориентировке $[\text{CO}_3]$ -треугольников и их относительном положении внутри октаэдрических пустот. $R3m$ -фаза характеризуется редкой для карбонатов структурой, в которой все $[\text{CO}_3]$ -треугольники имеют одинаковую ориентировку. В большинстве простых карбонатов, включая кальцит,

[CO₃]-треугольники находятся в двух антипараллельных ориентировках. Второе отличие заключается в смещении [CO₃]-треугольников из центров октаэдрических пустот. При давлении 30 ГПа, в *R3m*-фазе [CO₃]-треугольники находятся на относительной высоте равной $\sim 1/4$ расстояние между плотноупакованными слоями. С уменьшением давления эта высота увеличивается, что немного уменьшает различие между *R3m*-фазой и кальцитом. В качестве структурных аналогов *R3m*-фазы можно отметить KNO₃-*R3m* [12] и KBrO₃-*R3m* [13]. Существование фазы PbCO₃-*R3m* было подтверждено в последующих экспериментах В. Критчона с соавторами [14], в которых она была синтезирована при давлении 10.8 ГПа, что соответствует её полнотой стабильности на построенной фазовой *P-T* диаграмме (Рис. 9а) .

В *Разделе 3.3* представлены результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, в интервале давлений до 100 ГПа а также результаты экспериментов в многопуансонных аппаратах и алмазных ячейках, направленные на их проверку. Проведённые расчёты показали, что общий тренд изменения структур щелочных карбонатов заключается в переходе от структур с катионными массивами анти-флюоритового (Li₂CO₃) и Ni₂In (Na₂CO₃, K₂CO₃) типов к структурам с катионным массивом типа AlB₂, среди которых Li₂CO₃-*P6₃/mcm*, Na₂CO₃-*P6₃/mcm*, Na₂CO₃-*C2/m*, K₂CO₃-*P2₁/m*, K₂CO₃-*C2/c* (Рис. 10). В виду наличия мнимых частот на дисперсионных кривых фононов α и β фаз Na₂CO₃ и K₂CO₃, расчёта их моновариантных кривых не производилось. В проведённых *in situ* экспериментах в многопуансонных аппаратах были зафиксированы фазы *gam*-Na₂CO₃, Na₂CO₃-*P6₃/mcm*, *-P2₁/m* в соответствии с рассчитанной *P-T* диаграммой. Однозначного индексирования дифрактограмм K₂CO₃, полученных в экспериментах в алмазной ячейке с использованием лазерного нагрева, провести не удалось. Также в этом разделе рассматриваются результаты экспериментов в алмазной ячейке, проведённые без нагрева на источниках СИ APS и СЦТИ.

В *четвёртой главе* рассматриваются результаты предсказания и синтеза структур щелочных и щелочно-земельных карбонатов, характеризующиеся *sp*³-гибридизацией углерода и проявляющихся при давлениях выше 100 ГПа.

В *Разделе 4.1* представлены результаты высокобарических экспериментов, направленных на синтез *sp*³-гибридизованной фазы CaCO₃. Для получения убедительного доказательства присутствия углерода в *sp*³-гибридизованном состоянии нами была проведена запись, как рентгенодифракционных так и КР-спектров CaCO₃ при давлениях ~ 100 ГПа, где согласно имеющимся предсказаниям стабилизируются *sp*³-гибридизованные фазы [15] *C222₁* [16] и *P2₁/c-h* [6].

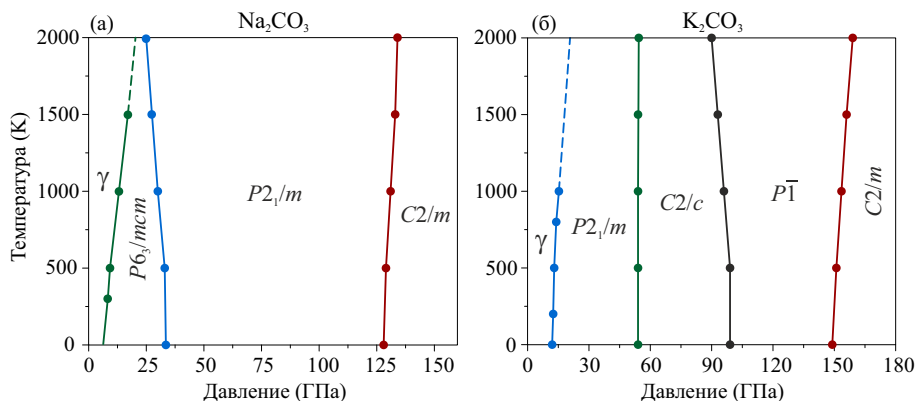


Рис. 10 — Фазовые P - T диаграммы Na_2CO_3 (а) и K_2CO_3 (б).

Сжатие образца кальцита при комнатной температуре до давления ~ 40 ГПа приводило к появлению дифрактограммы с несколькими диффузными пиками низкой интенсивности. После отжига образца при давлении 40–102 ГПа и температуре 1500–2000 К на дифрактограмме появлялись новые пики, которые могут быть отнесены к пост-арагониту ($Pm\bar{m}n$) CaCO_3 [8; 17]. При 105 ГПа основной продукт отжига характеризовался рентгеновскими дифрактограммами с пятнистым рисунком, который отличается от такового для пост-арагонита, при этом остаточные широкие рефлексы исходной фазы также присутствовали после нагрева. Модель структуры CaCO_3 - $P2_1/c$ -h согласуется со снятой дифрактограммой лучше чем модель структуры CaCO_3 - $C222_1$, позволяя индексировать расщепленные пики и некоторые слабые отражения.

КР-спектры, снятые с нагревавшейся лазером области свидетельствуют о наличии по крайней мере восьми новых пиков, и по-видимому, все они соответствуют нормальным модам колебаний структуры новой карбонатной фазы, поскольку частота и относительная интенсивность этих полос не зависят от длины волны лазерного излучения (Рис. 11а). Особенно важна интенсивная полоса при 1025 см^{-1} . Учитывая увеличение длины связи С-О в результате $sp^2 \rightarrow sp^3$ перехода, можно обоснованно предполагать, что эта высокочастотная полоса соответствует вибрации растяжения связи С-О в $[\text{CO}_4]$ -тетраэдре, что также подтверждается проведёнными расчётами КР-спектров на основе теории функционала плотности. Несмотря на сходство рассчитанных КР-спектров $C222_1$ и $P2_1/c$ -h, положение и интенсивности полос комбинационного рассеяния в диапазоне $600\text{--}850\text{ см}^{-1}$ демонстрируют хотя и тонкие, но важные различия между структурами $C222_1$ и $P2_1/c$ -h, причём структура $P2_1/c$ -h лучше согласуется с экспериментом, чем структура $C222_1$ (Рис. 11б). Это обеспечивает убедительное спектроскопическое доказательство существования фазы CaCO_3 - $P2_1/c$ -h с sp^3 -гибридизованным углеродом.

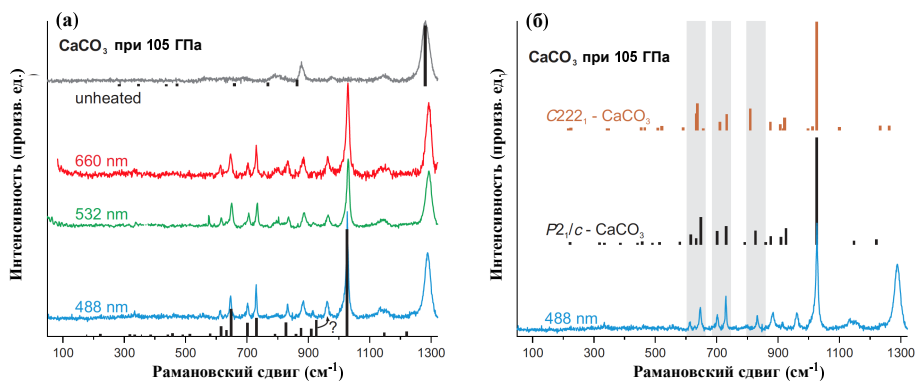


Рис. 11 — (а) КР-спектры CaCO_3 при 105 ГПа, снятые при возбуждении 488, 532 и 660 нм; серая кривая – спектр пост-арагонита, чёрные вертикальные полосы – рассчитанные моды КР-спектров CaCO_3 - P_{21}/c -h (внизу) и пост-арагонита (вверху); (б) КР-спектр образца CaCO_3 в сравнении с теоретическими спектрами фаз P_{21}/c -h и $C222_1$.

В Разделе 4.2 представлены результаты предсказания структур Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в интервале давлений 100–200 ГПа, показавшие что щелочные карбонаты при давлениях выше 100 ГПа, подобно CaCO_3 , дают структуры с sp^3 -гибридизованным углеродом. Структуры Na_2CO_3 - $C2/m$ и K_2CO_3 - $C2/m$, характеризующиеся sp^3 -гибридизованным углеродом, становятся термодинамически стабильными начиная с давления 125 и 150 ГПа, соответственно (Рис. 10). Для Li_2CO_3 , также как для SrCO_3 и BaCO_3 стабильных sp^3 -гибридизованных структур в интервале давлений до 200 ГПа обнаружено не было. В отличие от CaCO_3 и MgCO_3 , переход к $C2/m$ структурам Na_2CO_3 и K_2CO_3 носит не реконструктивный, а дисторсионный характер (Рис. 12). В структуре Na_2CO_3 - P_{21}/m при увеличении давления от 60 до 130 ГПа двугранный угол C-O-O-O, характеризующий отклонение $[\text{CO}_3]$ -треугольника от плоской формы плавно увеличивается от 5° до 15° , а затем при переходе к структуре $C2/m$ происходит его скачкообразное увеличения до 31° . Аналогичное изменение двугранного угла наблюдалось и для K_2CO_3 , что указывает на наличие существенного взаимодействия между атомом углерода и четвертым атомом кислорода, которое в конечном итоге приводит к образованию sp^3 -гибридизованной структуры. Небольшое отклонения $[\text{CO}_3]$ -групп от плоской формы фиксируются и при атмосферном давлении, однако, в этом случае оно не превышает 0.05° [18].

В пятой главе рассматриваются результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм ортокарбонатов M_2CO_4 и $\text{M}'_4\text{CO}_4$ ($\text{M}'=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и оксиортокарбонатов M_3CO_5 ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), характеризующихся изолированными $[\text{CO}_4]$ -тетраэдрами; также в этой главе

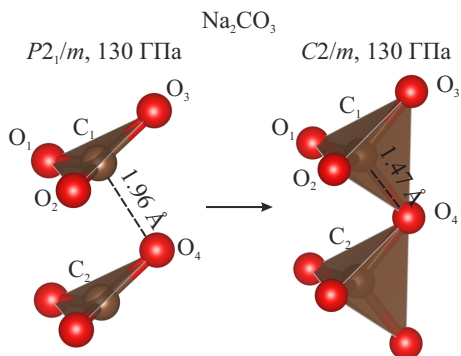


Рис. 12 — Трансформация изолированных $[\text{CO}_3]$ -треугольников в цепочки $[\text{CO}_4]$ -тетраэдров, реализующаяся при переходе Na_2CO_3 - $P2_1/m \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3$ - $C2/m$.

представлены результаты синтеза и анализа продуктов декомпрессии Mg_2CO_4 .

Впервые промежуточные соединения в системе $\text{CaO}-\text{CO}_2$ были отмечены в работе К.Яо с соавторами [19], в которой помимо карбонатов со стехиометрией 1:1 (CaCO_3), были обнаружены стабильные структуры с соотношением исходных компонентов 3:1 (Ca_3CO_5) и 1:2 (CaC_2O_5).

В Разделе 5.1 рассматриваются результаты предсказания структур состава 2:1 (M_2CO_4), 3:1 (M_3CO_5) и 3:2 ($\text{M}_3\text{C}_2\text{O}_7$), $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$. В интервале давлений до 50 ГПа, были выявлены структуры Ca_2CO_4 , Sr_2CO_4 , Ba_2CO_4 с симметрией $Pnma$, стабильные относительно разложения (Рис. 13). Ca_3CO_5 , Sr_3CO_5 , Ba_3CO_5 также стабильны относительно разложения и представлены в виде структур $Cmcm$ и (или) $I4/mcm$, ранее предсказанных для Ca_3CO_5 (Рис. 13). Стабильных структур $\text{Ca}_3\text{C}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_3\text{C}_2\text{O}_4$ и $\text{Ba}_3\text{C}_2\text{O}_7$ выявлено не было (Рис. 13).

Проведённые расчёты энергий Гиббса свидетельствуют, что Ca_2CO_4 стабилен во всём диапазоне температур, в то время как Sr_2CO_4 и Ba_2CO_4 при нагревании до температур 400–1800 К в интервале давлений 10–50 ГПа переходят в смесь $\text{M}_3\text{CO}_5 + \text{MCO}_3$ ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}$) (Рис. 14). Ca_3CO_5 , в свою очередь, при нагревании до 1000–2000 К в интервале давлений 10–40 ГПа разлагается на смесь ($\text{Ca}_2\text{CO}_4 + \text{CaO}$) (Рис. 14). Нижней предел термодинамической стабильности по давлению ортокарбонатов и оксиортокарбонатов варьирует в пределах 5–11 ГПа, что на порядок ниже аналогичных значений для sp^3 -гибридизованных фаз CaCO_3 и MgCO_3 . Расчёт фоновых спектров свидетельствует, что структуры Sr_2CO_4 - $Pnma$, Sr_3CO_5 - $Cmcm$ характеризуются динамической стабильностью при атмосферном давлении, что подразумевает возможность их извлечения из среды высокого давления после синтеза.

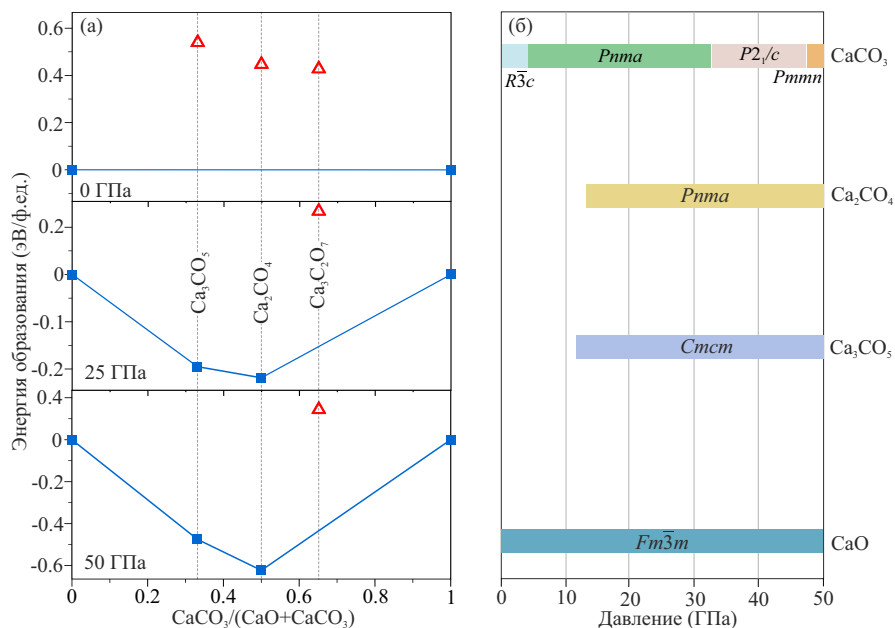


Рис. 13 — Термодинамические выпуклые оболочки для системы CaO-CaCO_3 (а) и схемы фазовых переходов соответствующих соединений (б) при 0 К; синие квадраты соответствуют стабильным структурам, красные треугольники – метастабильным.

Таблица 1 — Изоструктурные и изотипные ортокарбонаты и ортосиликаты; жирным шрифтом выделены различающиеся структуры.

Элемент	Карбонат	Силикат
M_2XO_4		
Ca	Ca_2CO_4 - <i>Pnma</i>	Ca_2SiO_4 - <i>Pnma</i> (α'_H)
Sr	Sr_2CO_4 - <i>Pnma</i>	Sr_2SiO_4 - <i>Pnma</i>
Ba	Ba_2CO_4 - <i>Pnma</i>	Ba_2SiO_4 - <i>Pnma</i>
M_3XO_5		
Ca	Ca_3CO_5-<i>I4/mcm</i>	Ca_3SiO_5-<i>9R</i>
Sr	Sr_3CO_5 - <i>I4/mcm</i>	Sr_3SiO_5 - <i>P4/ncc</i>
Ba	Ba_3CO_5 - <i>I4/mcm</i>	Ba_3SiO_5 - <i>I4/mcm</i>

Все обнаруженные структуры ортокарбонатов и оксиортокарбонатов, за исключение Ca_3CO_5 -*I4/mcm*, имеют изоструктурные или изотипные аналоги среди силикатов того же металла (Табл. 1), причём плотность ортокарбонатов M_2CO_4 ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) на 3.6-5.5% выше плотности ортосиликатов.

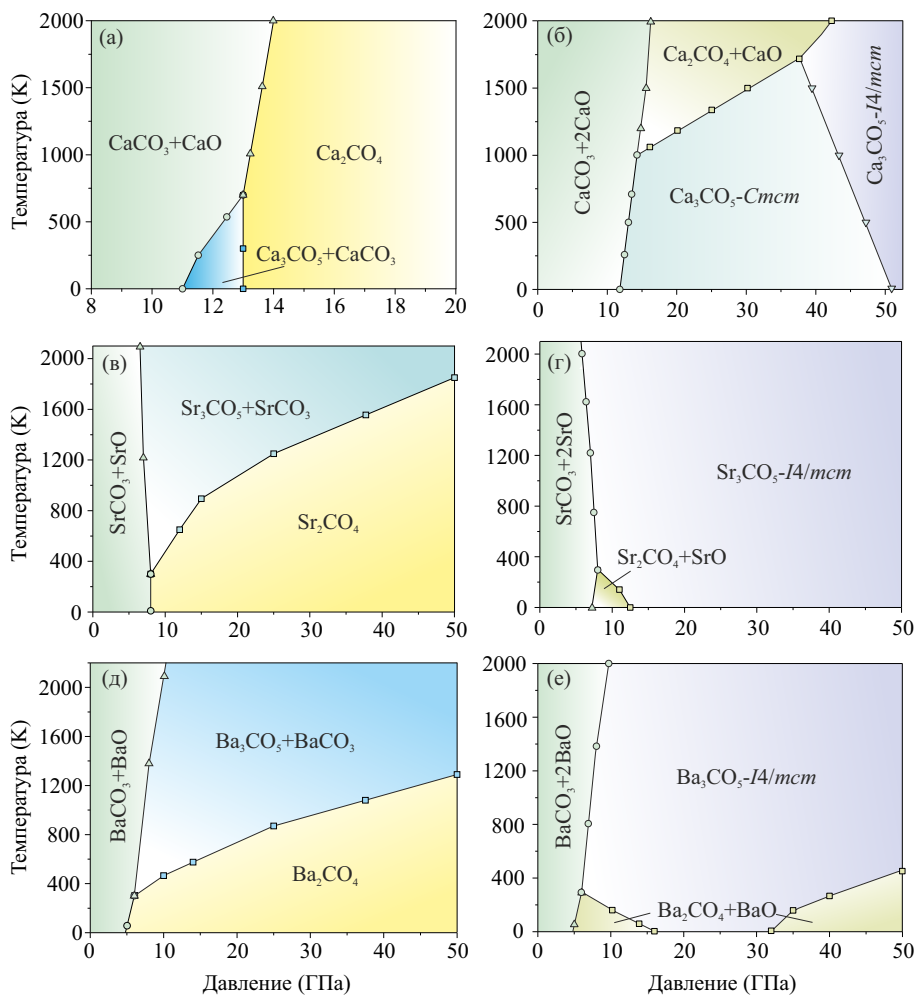


Рис. 14 — Фазовые P - T -диаграммы Ca_2CO_4 (а), Ca_3CO_5 (б), Sr_2CO_4 (в), Sr_3CO_5 (г), Ba_2CO_4 (д), Ba_3CO_5 (е).

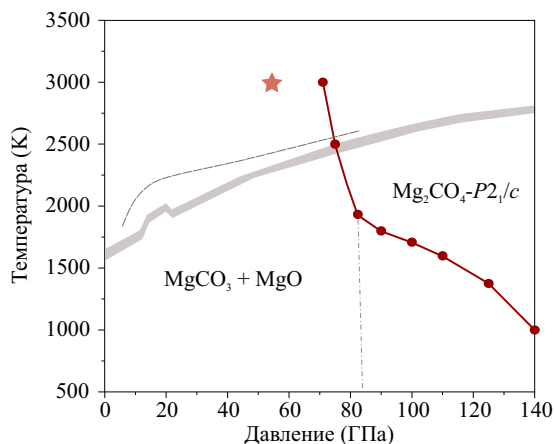


Рис. 15 — Фазовая P – T диаграмма Mg_2CO_4 . Оранжевой звездой отмечены P – T параметры, при которых проводились наши эксперименты; серая сплошная линия — мантийная адиабата [24], серая пунктирная линия — кривая плавления магнезита (MgCO_3 – $R\bar{3}c$) [25], серая штрих-пунктирная линия — граница фазового перехода MgCO_3 – $R\bar{3}c \leftrightarrow \text{MgCO}_3$ – $C2/m$.

Последующие эксперименты подтвердили существование предсказанных фаз Ca_2CO_4 – $Pnma$, Sr_2CO_4 – $Pnma$ и Sr_3CO_5 – $I4/mcm$ при давлениях 20–30 ГПа и температурах ~ 2000 – 3000 К [20–22], причём фаза Sr_3CO_5 – $I4/mcm$ была синтезирована путём двукратного лазерного нагрева смеси $\text{SrCO}_3 + \text{SrO}$. В соответствии с предсказанной реакцией, в ходе первого нагрева проходил синтез Sr_2CO_4 , в ходе второго — его взаимодействие с непрореагировавшим SrCO_3 с образованием Sr_3CO_5 . В отношении Sr_2CO_4 также была экспериментально показана стабильность sp^3 -гибридизованной фазы $Pnma$ при атмосферном давлении [23].

Раздел 5.2 посвящён предсказанию и синтезу ортокарбоната Mg_2CO_4 . В Разделе 5.2.1 представлены результаты расчёта фазовой диаграммы Mg_2CO_4 . Проведённые расчёты по предсказанию структур выявили структуру Mg_2CO_4 – $P2_1/c$, стабильную относительно разложения на смесь $\text{MgCO}_3 + \text{MgO}$ при давлении выше 70 ГПа. В интервале давлений 70–140 ГПа, после стабильности фазы Mg_2CO_4 – $P2_1/c$ лежит в высокотемпературной области, однако температура образования ортокарбоната понижается с увеличением давления (Рис. 15). Если при давлении 70 ГПа, фаза Mg_2CO_4 – $P2_1/c$ должна образовываться из смеси $\text{MgCO}_3 + \text{MgO}$ при температурах выше ~ 2500 К, то при давлении 140 ГПа, её образование может быть реализовано уже при 1000 К.

Проведённые расчёты фононных спектров Mg_2CO_4 – $P2_1/c$ показали, что эта фаза динамически стабильна не только в области высоких давлений, но и при 0 ГПа (Рис. 16), следовательно она может быть извлечена из

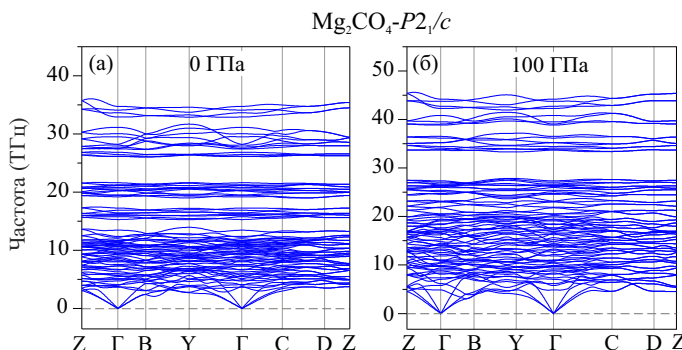


Рис. 16 — Кривые дисперсии фононов $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ при 0 (а) и при 100 (б) ГПа.

камеры высокого давления без разложения или аморфизации, что согласуется с результатами проведённых нами экспериментов.

В Разделе 5.2.2 представлены результаты *in situ* экспериментов по синтезу фазы $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ в алмазной ячейке с использованием лазерного нагрева. Всего было поставлено три эксперимента, давление в которых составляло 50 и 55 ГПа, а температура достигала $\sim 2700\text{--}3600$ К.

Спектры, снятые перед нагревом, характеризуются тремя полосами высокой интенсивности при 1225 , 824 , 539 см^{-1} и широкой полосой низкой интенсивности при 348 см^{-1} , что указывает на присутствие магнезита (Рис. 17). Высокочастотные полосы в диапазоне $800\text{--}1300$ см^{-1} связаны с внутренними колебаниями $[\text{CO}_3]$ -групп, симметричным растяжением (ν_1) и изгибом в плоскости (ν_4). Симметричная вибрация растяжения магнезита остается преобладающей особенностью КР-спектров в высокочастотной области даже после нагрева до 3600 К. Колебания решетки, расположенные в области низких частот при 539 и 348 см^{-1} , усиливаются и становятся более резкими при нагревании до 2700 К.

На КР-спектрах, снятых при 2500 К, появляются новые полосы в диапазоне $100\text{--}800$ см^{-1} , и их интенсивность увеличивается с температурой. При 2500 К различаются по крайней мере три новых моды колебаний, при 285 , 565 и 644 см^{-1} (Рис. 17). Кроме того, на низкочастотной стороне полосы магнезита ν_4 при 825 см^{-1} появляется плечо. Область высоких частот не изменяется до 2700 К и характеризуется наличием полосы магнезита ν_1 . Дальнейшая эволюция спектров после нагрева при 2700 К отмечена увеличением интенсивности полос 565 и 644 см^{-1} и новыми особенностями при 250 и 1040 , 1100 см^{-1} . КР-спектры, снятые после нагрева до 3600 К, показывают тот же набор полос, однако со значительно уменьшенной относительной интенсивностью исходных полос магнезита и преобладанием новых пиков ниже 900 см^{-1} .

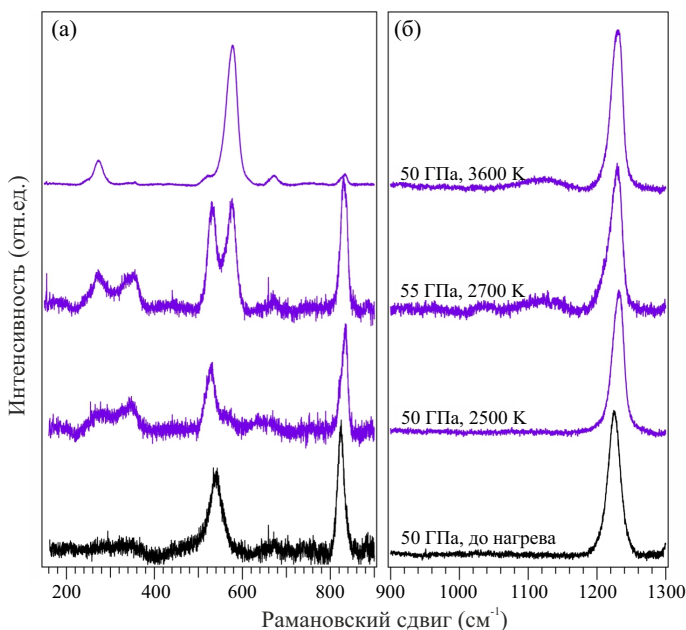


Рис. 17 — КР-спектры, снятые до и после нагрева при 50 и 55 ГПа.

Появление новых полос свидетельствует об образовании фаз отличных от магнезита. Для идентификации этих фаз были рассмотрены все известные соединения в системе Mg-C-O . Высоочастотные моды при 1040 и 1100 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям растяжения-сжатия связи O-O в пероксидной группе. Для пероксида магния известно две полиморфных модификации высокого давления, кубическая ($P\bar{a}3$) и тетрагональная ($I4/mcm$). Для обеих модификаций колебания растяжения-сжатия связи O-O являются основным характеристическим признаком, поскольку соответствующие им полосы обладают наиболее высокой интенсивностью [26]. Моды этих колебаний появляются в спектре закаленного образца только после нагрева при 2700 К. Из-за перекрытия пиков нельзя однозначно заключить, какая из модификаций появилась в эксперименте.

Полосы в низкочастотной области спектров не могут быть полностью объяснены смесью магнезита и пероксида и указывают на присутствие дополнительной фазы, которая образуется уже при 2500 К. Сравнение экспериментальных и рассчитанных КР-спектров $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ свидетельствует, что новые пики в низкочастотной области могут быть удовлетворительно объяснены комбинацией магнезита и $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$. Снятые порошковые рентгеновские дифрактограммы также подтверждают образование новой фазы при давлении ~ 50 ГПа, однако результаты их индиферирования не однозначны.

Проведённый анализ продуктов реакции методом просвечивающей электронной микроскопии показал, что образующаяся фаза является стабильной при атмосферном давлении и её электронные дифрактограммы соответствуют фазе $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$, которая согласно нашим предсказаниям также динамически стабильна при атмосферном давлении. Характеристические спектры потери энергии электронов (EELS) $C\text{-}K$ края Mg -карбоната показывают сдвиг основного пика нового карбоната до значения 292.7 эВ, в то время как пик магнезита находится на уровне 290.5 эВ. Полученные спектры $O\text{-}K$ краев новой карбонатной фазы также отличаются от спектров магнезита с основными пиками, наблюдающимися выше по энергии на 1–2 эВ.

В Разделе 5.3 рассматриваются результаты предсказания структур щелочных ортокарбонатов $\text{M}'_4\text{CO}_4$ и оксидов $\text{M}'_2\text{O}$ ($\text{M}'=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) при давлениях 0, 25, 50 ГПа. Проведённый поиск выявил структуру Li_4CO_4 с симметрией $C2/c$, которая становится стабильной относительно распада, начиная с давления 29 ГПа. Для Na_4CO_4 была обнаружена структура $C2/c$ стабилизирующаяся относительно распада, начиная с давления 25 ГПа; для K_4CO_4 – структура $P2_1/c$, стабилизирующаяся с давления 23 ГПа.

Структуры $\text{Li}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$, $\text{Na}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$ и $\text{K}_4\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ являются более энергетически выгодными по сравнению со структурами предсказанными ранее в работе З. Канкаревича с соавторами [27]. Рассчитанные дисперсионные кривые фононов структур $\text{Li}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$, $\text{Na}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$ и $\text{K}_4\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ свидетельствуют о их динамической стабильности. Как и в структурах щелочно-земельных ортокарбонатов, в структурах щелочных карбонатов атом углерода находится в тетраэдрической координации и проведённые расчёты распределения электронной плотности подтвердили ковалентную природу всех четырёх связей $\text{C}\text{--}\text{O}$ в пределах $[\text{CO}_4]$ -тетраэдра.

Предсказанные структуры ортокарбонатов являются архетипами структур ортосиликатов того же металла с более симметричным расположением катионов и тетраэдрических групп. В частности, $\text{Na}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$ архетипичен для $\text{Na}_4\text{SiO}_4\text{-}P\bar{1}$, $\text{Li}_4\text{CO}_4\text{-}C2/c$ – для $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-}P\bar{1}$, а $\text{K}_4\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ изоструктурен $\text{K}_4\text{SiO}_4\text{-}P2_1/c$. Таким образом, обнаруженная для щелочноземельных металлов закономерность, касающаяся изоструктурного/изотипного характера ортокарбонатов и ортосиликатов, оказывается справедливой также и для щелочных металлов.

С учетом энергии нулевых колебаний давление стабилизации Li_4CO_4 , Na_4CO_4 и K_4CO_4 относительно распада на смесь карбоната и оксида равно 25, 23 и 21 ГПа, соответственно (Рис. 18). Как и ортокарбонаты щелочноземельных металлов, ортокарбонаты щелочных металлов показывают уменьшение давления стабилизации с увеличением размера катиона. Однако, при увеличении размера катиона от Ca^{2+} (1.14 Å) до Ba^{2+} (1.32 Å) давление стабилизации снижается более чем в два раза, с 13 до 5 ГПа, в то

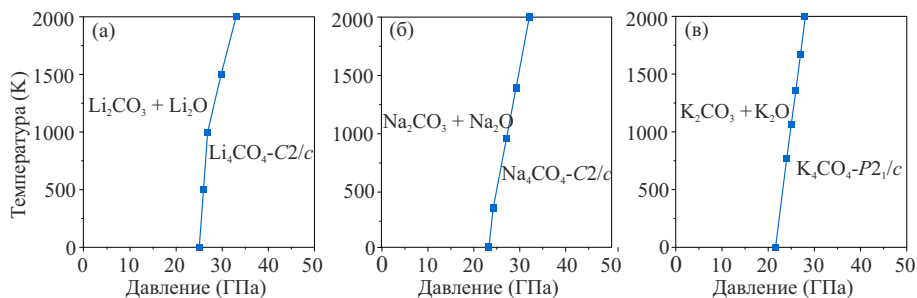


Рис. 18 — Фазовые P - T диаграммы Li_4CO_4 (а), Na_4CO_4 (б) и K_4CO_4 (в).

время как увеличение размера катиона от Li^+ ($0.9 \text{ \AA}$) до K^+ ($1.52 \text{ \AA}$) снижает давление стабилизации составляет менее чем на 20%, с 25 до 21 ГПа.

В шестой главе рассматриваются результаты предсказания структур Fe_2CO_4 при давлениях 25, 50, 75, 100 ГПа и FeCO_3 при давлениях 100, 200 и 300 ГПа.

В качестве наиболее выгодной структуры Fe_2CO_4 была обнаружена структура с симметрией $P\bar{1}$. Структура Fe_2CO_4 - $P\bar{1}$ динамически стабильна и является наиболее энергетически выгодной в исследованном диапазоне давлений. В зависимости от выбора поправки Хаббарда энтальпия реакции $\text{FeCO}_3 + \text{FeO} \leftrightarrow \text{Fe}_2\text{CO}_4$ становится отрицательной при давлениях выше 40–100 ГПа.

Кристаллическая структура Fe_2CO_4 - $P\bar{1}$ характеризуется наличием уникальных $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ групп, не встречающихся в других неорганических соединениях. Как и структуру сидерита, структуру Fe_2CO_4 - $P\bar{1}$ можно описать с позиции плотнейших упаковок. В этом случае, массив атомов кислорода соответствует слегка искаженной гексагональной плотнейшей упаковке. В структуре могут быть выделены слои А и В, характеризующиеся различным заполнением октаэдрических пустот и слои А' и В' аналогичные им, но сдвинутые на одну октаэдрическую пустоту (Рис. 19а). Проведённый расчёт функции локализации электронов подтвердил ковалентную природу связей С-С и С-О в $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ группах (Рис. 19б,в).

МД-моделирование при давлении 50 ГПа показало, что при температуре выше 2000 К в структуре Fe_2CO_4 - $P\bar{1}$ начинается непрерывная самодиффузия атомов железа, в результате которой они перемещаются из одного слоя октаэдров в другой. Подобная самодиффузия атомов наблюдается, например, в объемноцентрированной структуре железа при давлениях и температурах внутреннего ядра Земли [28], однако, для карбонатов это уникальное явление.

Для FeCO_3 также была выявлена структура с $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ группами, которая становится энергетически более выгодной чем структура сидерита при давлениях выше 275 ГПа.

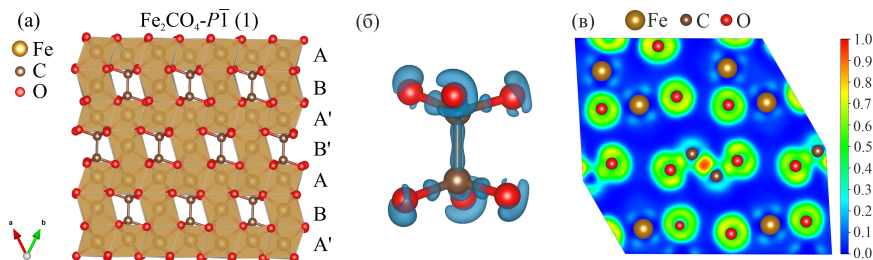


Рис. 19 — Структура $\text{Fe}_2\text{CO}_4\text{-}P\bar{1}$ (а), разностная карта электронной плотности $[\text{O}_3\text{C-CO}_3]$ -группы (б) и функция локализации электронов (в) при 50 ГПа

В седьмой главе рассматриваются результаты предсказания структур и расчёта фазовых диаграмм соединений состава MC_2O_5 ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr , Ba) при давлениях 0, 15, 25, 50, 75 и 100 ГПа.

Как уже отмечалось, стабильные структуры состава CaC_2O_5 впервые были обнаружены К. Яо с соавторами [19]. Проведённый ими поиск с использованием программного пакета USPEX обнаружил структуру $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Pc$ стабильную при давлении выше 33 ГПа. При давлениях 38, 72 и 82 ГПа были предсказаны фазовые переходы $Pc \rightarrow Fdd2 \rightarrow Pc \rightarrow C2$ [19]. В работе была показана термодинамическая стабильность обнаруженных структур CaC_2O_5 при 0 и при 2000 К, но расчёта моновариантных кривых равновесия не производилось. Во всех обнаруженных модификациях CaC_2O_5 , углерод находится в тетраэдрической координации, но в отличие от структур Ca_3CO_5 и Ca_2CO_4 , $[\text{CO}_4]$ -тетраэдры полимеризованы в двумерные слои (в структурах Pc и $C2$) или в разорванный трёхмерный каркас, в котором часть атомов кислорода является мостиковыми, а часть – концевыми (в структуре $Fdd2$).

Совместно с коллективом проф. Б. Винклера (Университет Гёте, Гамбург, Германия) автором диссертации были проведены эксперименты по синтезу соединения CaC_2O_5 из смеси $\text{CaCO}_3+\text{CO}_2$ при давлениях 34 и 45 ГПа и температурах 2000–3000 К [29]. В этих экспериментах была синтезирована новая фаза $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}I\bar{4}2d$, характеризующаяся наличием групп из четырёх $[\text{CO}_4]$ тетраэдров, связанных через общие вершины в так называемый *комплексный тетраэдр*.

В Разделе 7.1 рассмотрены результаты предсказания структур состава CaC_2O_5 . В этих расчётах была выявлена новая пирокарбонатная структура Cc с $[\text{C}_2\text{O}_5]$ -группами, представляющими собой два $[\text{CO}_3]$ -треугольника, связанных через общую вершину. Это второй пример обнаружения пирокарбонатной структуры, ранее был синтезирован пирокарбонат $\text{SrC}_2\text{O}_5\text{-}P2_1/c$ [30]. Также в наших расчётах была выявлена структура $C2$ с комплексным тетраэдром $[\text{C}_4\text{O}_{10}]$. С целью отличия её от ранее известной структуры $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}C2$ со слоями $[\text{CO}_4]$ -тетраэдров, она

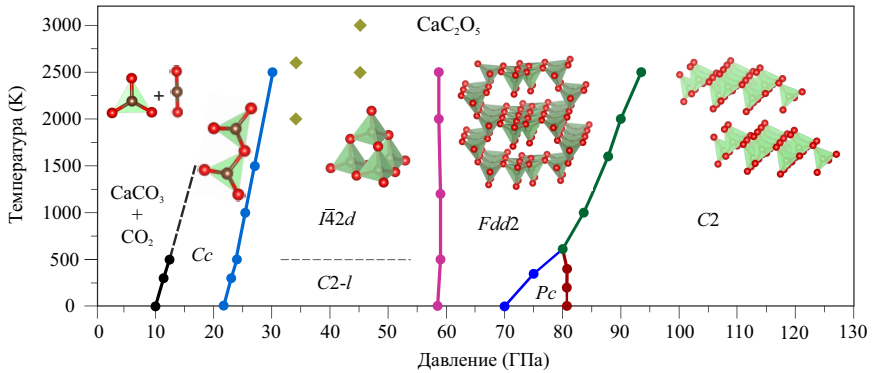


Рис. 20 — Фазовая P - T диаграмма CaC_2O_5 с вынесенными анионными группами; ромбики оливкового цвета соответствуют условиям синтеза фазы $I42d$ в работе [29].

была обозначена $C2-l$. Проведённые расчёты энергий Гиббса показали, что пирокarbonатная структура CaC_2O_5 стабильна в диапазоне давлений ~ 10 - 20 ГПа (Рис. 20). При комнатной температуре, энергия Гиббса $I42d$ ниже энергии $C2-l$ на ~ 1 мэВ/ф.е, что находится в пределах погрешности метода. С увеличением температуры разница энергий увеличивается и достигает 10 мэВ/ф.е. при 2000 К. В эксперименте, фаза $I42d$ была синтезирована при давлениях 34 и 45 ГПа с лазерным нагревом достигавшем 2000–3000 К [29] (Рис. 20). Можно предполагать, что при меньшей температуре или же при более медленной закалке возможно появление фазы $C2-l$. Для упрощения идентификации в эксперименте новых фаз CaC_2O_5 , был проведён расчёт КР-спектров для структур Cc , $-Fdd2$, $-Pc$, $-C2$.

В Разделе 7.2 рассмотрены результаты предсказания структур MgC_2O_5 , SrC_2O_5 и BaC_2O_5 . Проведённые расчёты показали, что пирокarbonатные структуры стабильны также для SrC_2O_5 и BaC_2O_5 , причём в последнем случае они появляются начиная с относительно невысокого давления 5 ГПа (Рис. 21). Для SrC_2O_5 стабильны также структуры $Fdd2$ и $C2$. Для BaC_2O_5 никаких стабильных структур кроме пирокarbonатной выявлено не было, причём выше давления ~ 35 ГПа энергия пирокarbonатной структуры выше энергии смеси $\text{BaCO}_3 + \text{CO}_2$, что свидетельствует о нестабильности BaC_2O_5 при высоких давлениях. Нельзя также исключать, что некоторые из предсказанных структур MgC_2O_5 , обладающих при 0 К сравнительно высокой энергией, могут оказаться термодинамически стабильными при высоких температурах, как это имело место в отношении структуры Mg_2CO_4 - $P2_1/c$.

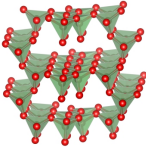
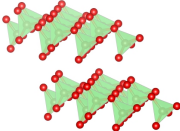
	Пиро-группа	Комплексный тетраэдр	Каркас	Слой
				
MgC_2O_5	—	—	—	—
CaC_2O_5	<i>Cc</i> (10-21 ГПа)	$\bar{1}42d$ (21-59 ГПа)	<i>Fdd2</i> (59-80 ГПа)	<i>Pc, C2</i> (> 80 ГПа)
SrC_2O_5	? (~10 ГПа)	—	<i>Fdd2</i> (32-90 ГПа)	<i>C2</i> (> 90 ГПа)
	$P2_1/c$ (10-40 ГПа)			
BaC_2O_5	$P2_1/c$ (5-34 ГПа)	—	—	—

Рис. 21 — Фазовые переходы соединений MC_2O_5 , где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ при давлениях до 100 ГПа.

В заключении приведены основные результаты и выводы, вытекающие их проведённых исследований.

1. Показано повсеместное развитие наноразмерного двойникования кристаллов арагонита геологического происхождения.
2. Показано, что плотности двойникования геологических и биогенных арагонитов сопоставимы.
3. Обнаружено локальное, микроскопическое скручивание кристаллов арагонита из м-я Тазоута (Марокко).
4. Обнаружено существование дефектов упаковки в виде повторяющихся двойниковых плоскостей $\{110\}$.
5. Теоретически и экспериментально обосновано существование новых фаз CaCO_3 -VII и арагонит-II поля устойчивости которых в P - T координатах находятся между полями устойчивости арагонита и пост-арагонита.
6. Теоретически предсказан переход арагонита в модификацию с гексагональной симметрией $P6_3/22$ при температуре, соответствующей температуре превращения арагонита в кальцит.
7. Теоретически предсказан переход арагонита в динамически разупорядоченную фазу в области высоких давлений и температур.
8. Теоретически показано существование при высоких давлениях новых фаз, SrCO_3 - $R3m$ и PbCO_3 - $R3m$, подтвердившееся последующими экспериментами.

9. Предсказано, что при высоких давлениях структуры щелочных карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 трансформируются в новые модификации, катионные массивы которых топологически соответствует типу AlB_2 .
10. В соответствии с теоретическими предсказаниями проведён синтез фаз $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P6_3/mcm$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$.
11. Экспериментально подтверждён переход пост-арагонит $\rightarrow \text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c-h$ при давлении ~ 100 ГПа и обоснована sp^3 -гибридизация углерода в структуре $\text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c-h$.
12. Предсказан переход от структуры сидерита к структуре $\text{FeCO}_3\text{-}P\bar{1}$ с $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ группами, реализующийся при давлении ~ 300 ГПа.
13. Теоретически показана стабильность ортокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов Mg_2CO_4 , Ca_2CO_4 , Sr_2CO_4 , Li_4CO_4 , Na_4CO_4 , K_4CO_4 , характеризующихся наличием углерода в sp^3 -гибридизованном состоянии; последующие экспериментальные исследования подтвердили существование Ca_2CO_4 и Sr_2CO_4 .
14. Проведён синтез ортокарбоната $\text{Mg}_2\text{CO}_4\text{-}P2_1/c$ при давлении ~ 50 ГПа и показана его стабильность при декомпрессии и извлечении из ячейки высокого давления.
15. Предсказано образование оксиортокарбонатов из ортокарбонатов по реакции $2\text{M}_2\text{CO}_4 = \text{M}_3\text{CO}_5 + \text{MCO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), в последствии подтвердившееся экспериментально.
16. Показано, что обнаруженные ортокарбонатные и оксиортокарбонатные структуры имеют прямые изоструктурные аналоги среди силикатов.
17. Показана термодинамическая стабильность структуры Fe_2CO_4 с $[\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3]$ группами, начиная с давления 100 ГПа.
18. Обнаружена новая пирокарбонатная фаза $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$, термодинамически стабильная в интервале давлений $\sim 10\text{--}20$ ГПа.
19. Обнаружена новая фаза $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}I\bar{4}2d$ термодинамически стабильная в интервале давлений $\sim 20\text{--}60$ ГПа, в последствии синтезированная в эксперименте.
20. Впервые показана термодинамическая стабильность пирокарбонатной фазы $\text{BaC}_2\text{O}_5\text{-}P2_1/c$, появляющейся в интервале давлений $5\text{--}34$ ГПа.

Список литературы

1. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle / F. E. Brenker [и др.] // Earth and Planetary Science Letters. — 2007. — Т. 260, № 1/2. — С. 1—9.

2. Seismic detection of folded, subducted lithosphere at the core–mantle boundary / A. R. Hutko [и др.] // *Nature*. — 2006. — Т. 441, № 7091. — С. 333–336.
3. *Plank T., Manning C. E.* Subducting carbon // *Nature*. — 2019. — Т. 574, № 7778. — С. 343–352.
4. Crystal structure of natrite, γ - Na_2CO_3 / N. Zubkova [и др.] // *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte*. — 2002. — Т. 2002, № 2. — С. 85–96.
5. *De Villiers J. P.* Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. — 1971. — Т. 56, № 5/6. — С. 758–767.
6. *Pickard C. J., Needs R. J.* Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures // *Physical Review B*. — 2015. — Т. 91, № 10. — С. 104101.
7. PVT equation of state of CaCO_3 aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study / K. D. Litasov [et al.] // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2017. — Vol. 265. — P. 82–91.
8. Post-aragonite phase transformation in CaCO_3 at 40 GPa / S. Ono [и др.] // *American Mineralogist*. — 2005. — Т. 90, № 4. — С. 667–671.
9. *Blatov V. A.* Crystal structures of inorganic oxoacid salts perceived as cation array: a periodic-graph approach // *Inorganic 3D Structures*. — Springer, 2011. — С. 31–66.
10. New oxygen- and lead-deficient lead borate $\text{Pb}_{0.9}\text{Pb}_{0.6}^{(III)}[\text{BO}_{2.25}]_2 = 2\text{Pb}_{0.75}[\text{BO}_{2.25}]$ and its relation to aragonite and calcite structures / E. Belokoneva [и др.] // *Crystallography Reports*. — 2002. — Т. 47, № 1. — С. 17–23.
11. Calcite/Aragonite Epitaxy: A Computational Study for Understanding Mollusk Shell Formation / M. Bruno [и др.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2022. — Т. 126, № 14. — С. 6472–6481.
12. Growth and single-crystal refinement of phase-III potassium nitrate, KNO_3 / E. J. Freney [и др.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. — 2009. — Т. 65, № 6. — С. 659–663.
13. Crystal behavior of potassium bromate under compression / D. Santamaria-Perez [и др.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2015. — Т. 71, № 6. — С. 798–804.
14. Synthesis, Structure, and Properties of BaCO_3 -(*hR5*)-Type PbCO_3 / W. A. Crichton [и др.] // *Crystal Growth & Design*. — 2024. — Т. 24, № 3. — С. 1075–1083.

15. *Pushcharovsky D. Y., Oganov A.* Structural transformations of minerals in deep geospheres: A review // *Crystallography Reports*. — 2006. — T. 51. — C. 767–777.
16. Novel high-pressure structures of MgCO_3 , CaCO_3 and CO_2 and their role in Earth's lower mantle / A. R. Oganov [и др.] // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2008. — T. 273, № 1. — C. 38–47.
17. *Oganov A. R., Glass C. W., Ono S.* High-pressure phases of CaCO_3 : crystal structure prediction and experiment // *Earth and Planetary Science Letters*. — 2006. — T. 241, № 1. — C. 95–103.
18. *Pushcharovsky D. Y.* Mineralogical Crystallography: X. Carbonates // *Crystallography Reports*. — 2023. — T. 68, Suppl 1. — S229–S238.
19. Novel high-pressure calcium carbonates / X. Yao [и др.] // *Physical Review B*. — 2018. — T. 98, № 1. — C. 014108.
20. Synthesis of calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4 -*Pnma* at *P-T* conditions of Earth's transition zone and lower mantle / J. Binck [и др.] // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. — 2022. — T. 107, № 3. — C. 336–342.
21. Synthesis, crystal structure and structure–property relations of strontium orthocarbonate, Sr_2CO_4 / D. Laniel [и др.] // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. — 2021. — T. 77, № 1. — C. 131–137.
22. $\text{Sr}_3[\text{CO}_4]\text{O}$ antiperovskite with tetrahedrally coordinated sp^3 -hybridized carbon and OSr_6 octahedra / D. Spahr [et al.] // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — Vol. 60, no. 19. — P. 14504–14508. — (Scopus, WoS).
23. Tetrahedrally Coordinated sp^3 -hybridized carbon in Sr_2CO_4 orthocarbonate at ambient conditions / D. Spahr [и др.] // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — T. 60, № 8. — C. 5419–5422.
24. Adiabatic temperature profile in the mantle / T. Katsura [и др.] // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. — 2010. — T. 183, № 1. — C. 212–218. — Special Issue on Deep Slab and Mantle Dynamics.
25. Melting and decomposition of MgCO_3 at pressures up to 84 GPa / N. Solopova [и др.] // *Physics and Chemistry of Minerals*. — 2015. — T. 42, № 1. — C. 73–81.
26. Stable magnesium peroxide at high pressure / S. S. Lobanov [и др.] // *Scientific Reports*. — 2015. — T. 5, № 1. — C. 13582.
27. Čančarević Ž. P., Schön J. C., Jansen M. Possible existence of alkali metal orthocarbonates at high pressure // *Chemistry—A European Journal*. — 2007. — T. 13, № 26. — C. 7330–7348.

28. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions / A. B. Belonoshko [и др.] // Nature Geoscience. — 2017. — Т. 10, № 4. — С. 312—316.
29. Novel Calcium sp^3 Carbonate CaC_2O_5 -*I42d* May Be a Carbon Host in Earth's Lower Mantle / J. König [et al.] // ACS Earth and Space Chemistry. — 2022. — Vol. 6, no. 1. — P. 73—80.
30. $\text{Sr}[\text{C}_2\text{O}_5]$ is an Inorganic Pyrocarbonate Salt with $[\text{C}_2\text{O}_5]^{2-}$ Complex Anions / D. Spahr [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2022. — Т. 144, № 7. — С. 2899—2904.

Научное содержание работы опубликовано в следующих статьях, индексируемых в базе данных Web of Science

1. **Pavel N. Gavryushkin**, Aleksander Rečnik, Katerina G. Donskikh, Maksim V. Banaev, Nursultan E. Sagatov, Sergey Rashchenko, Sergey Volkov, Sergey Aksenov, Denis Mikhailenko, Andrey Korsakov, Nina Daneu, Konstantin D. Litasov. The intrinsic twinning and enigmatic twisting of aragonite crystals // *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2024, 121, 6, e2311738121. DOI: 10.1073/pnas.2311738121. IF 11.1 (WoS). Доля участия 40%.
2. Nursultan E. Sagatov, Dinara N. Sagatova, **Pavel N. Gavryushkin**, Konstantin D. Litasov. New High-Pressure Structures of Transition Metal Carbonates with $\text{O}_3\text{C}-\text{CO}_3$ Orthooxalate Groups // *Symmetry*, 2023, 15, 2, 421. DOI: 10.3390/sym15020421, IF 2.7 (WoS). Доля участия 30%.
3. **Pavel N. Gavryushkin**, Maksim V. Banaev, Nursultan E. Sagatov, Dinara N. Sagatova. $R\bar{3}m$: A New High-Pressure and/or High-Temperature Phase of PbCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , and Possibly of CaCO_3 // *Crystal Growth & Design*, 2023, 23, 9, 6474–6483. DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00449. IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.
4. **Pavel N. Gavryushkin**, Nursultan E. Sagatov, Dinara N. Sagatova, Altyna Bekhtenova, Maksim V. Banaev, Eugeny V. Alexandrov, Konstantin D. Litasov. First Finding of High-Pressure Modifications of Na_2CO_3 and K_2CO_3 with sp^3 -Hybridized Carbon Atoms // *Crystal Growth & Design*, 2023, 23, 9, 6589–6596, DOI: 10.1021/acs.cgd.3c00507. IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.
5. Dinara N. Sagatova, **Pavel N. Gavryushkin**, Nursultan E. Sagatov, Maksim V. Banaev, Crystal structures and P–T phase diagrams of SrC_2O_5 and BaC_2O_5 // *Journal of Computational Chemistry*, 24, 23578–23586. DOI:10.1002/jcc.27210. IF 3.672 (WoS). Доля участия 30%.
6. Maksim V. Banaev, Nursultan E. Sagatov, Dinara N. Sagatova, **Pavel N. Gavryushkin**. High-Pressure Crystal Structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with Tetrahedral $[\text{CO}_4]$ and Pyrocarbonate $[\text{C}_2\text{O}_5]$ atomic groups // *ChemistrySelect*, 2022, 7, 32, e202201940. DOI:10.1002/slct.202201940. IF 2.307 (WoS). Доля участия 20%.
7. Jannes König, Dominik Spahr, Lkhamsuren Bayarjargal, **Pavel N. Gavryushkin**, Dinara Sagatova, Nursultan Sagatov, Victor Milman, Hanns-Peter Liermann, Winkler Björn. Novel calcium sp^3 carbonate CaC_2O_5 -I42d may be a carbon host in Earth's lower mantle // *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6, 1, 73–80. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.1c00284, IF 3.475 (WoS). Доля участия 15%.
8. Dinara N. Sagatova, **Pavel N. Gavryushkin**, Nursultan E. Sagatov, Maksim V. Banaev. High-pressure transformations of CaC_2O_5 —a full structural

trend from double [CO₃] triangles through the isolated group of [CO₄] tetrahedra to framework and layered structures // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24, 38, 23578–23586. DOI:10.1039/D2CP01748B. IF 3.676 (WoS). Доля участия 30%.

9. Nursultan E. Sagatov, **Pavel N. Gavryushkin**, Tatyana B. Bekker, Konstantin D. Litasov. Ba₃(BO₃)₂: the first example of dynamic disorder in a borate crystal // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2022, 24, 27, 16437–16441. DOI: 10.1039/D2CP01846B. IF 3.676 (WoS). Доля участия 30%.

10. Dinara N. Sagatova, Nursultan E. Sagatov, **Pavel N. Gavryushkin**, Maksim V. Banaev, Konstantin D. Litasov. Alkali metal (Li, Na, and K) orthocarbonates: stabilization of *sp*³-bonded carbon at pressures above 20 GPa // *Crystal Growth & Design*, 2021 21, 12, 6744–6751. DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00652. IF 3.8 (WoS). Доля участия 20%.

11. Dinara N. Sagatova, Anton F. Shatskiy, **Pavel N. Gavryushkin**, Nursultan E. Sagatov, Konstantin D. Litasov. Stability of Ca₂CO₄-*Pnma* against the main mantle minerals from ab initio computations // *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021 5, 7, 1709–1715. DOI:10.1021/acsearthspacechem.1c00065. IF 3.475 (WoS). Доля участия 30%.

12. **Pavel N. Gavryushkin**, Dinara N. Sagatova, Nursultan Sagatov, Konstantin D. Litasov. Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba—the appearance of *sp*³-hybridized carbon at a low pressure of 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure // *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5, 8, 1948–1957. DOI:10.1021/acsearthspacechem.1c00084. IF 3.475 (WoS). Доля участия 50%.

13. **Pavel N. Gavryushkin**, Dinara N. Sagatova, Nursultan Sagatov, Konstantin D. Litasov. Formation of Mg-orthocarbonate through the reaction MgCO₃+ MgO= Mg₂CO₄ at Earth’s lower mantle *P–T* Conditions // *Crystal Growth & Design*, 2021 21, 5, 2986–2992. DOI:10.1021/acs.cgd.1c00140. IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.

14. Dominik Spahr, Jannes König, Lkhamsuren Bayarjargal, **Pavel N. Gavryushkin**, Victor Milman, Hanns-Peter Liermann, Björn Winkler. Sr₃[CO₄]O antiperovskite with tetrahedrally coordinated *sp*³-hybridized carbon and OSr₆ octahedra // *Inorganic Chemistry*, 2021 60, 19, 14504–14508. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c01900. IF 5.436 (WoS). Доля участия 15%.

15. Dinara Sagatova, Anton Shatskiy, Nursultan Sagatov, **Pavel N. Gavryushkin**, Konstantin D. Litasov. Calcium orthocarbonate, Ca₂CO₄-*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle // *Lithos*, 2020, 370, 105637. DOI: 0.1016/j.lithos.2020.105637. IF 4.02 (WoS). Доля участия 20%.

16. **Pavel N. Gavryushkin**, Anatoly B. Belonoshko, Nursultan Sagatov, Dinara Sagatova, Elena Zhitova, Maria G. Krzhizhanovskaya, Aleksander Rečnik, Eugeny V. Alexandrov, Inna V. Medrish, Zakhar I. Popov, Konstantin D. Litasov. Metastable structures of CaCO_3 and their role in transformation of calcite to aragonite and postaragonite // *Crystal Growth & Design*, 2021, 21, 1 65–74, DOI:10.1021/acs.cgd.0c00589. IF 3.8 (WoS). Доля участия 40%.
17. **Pavel N. Gavryushkin**, Nursultan Sagatov, Anatoly B. Belonoshko, Maksim V. Banaev, Konstantin D. Litasov. Disordered aragonite: The new high-pressure, high-temperature phase of CaCO_3 // *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124, 48, 26467–26473. DOI:10.1021/acs.jpcc.0c08309. IF 3.7 (WoS). Доля участия 50%.
18. **Pavel N. Gavryushkin**, Aleksander Rečnik, Nina Daneu, Nursultan Sagatov, Anatoly B. Belonoshko, Zakhar I. Popov, Vesna Ribić, Konstantin D. Litasov. Temperature induced twinning in aragonite: Transmission electron microscopy experiments and ab initio calculations // 2019, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 234, 2, 79–84. DOI: 10.1515/zkri-2018-2109. IF 1.2 (WoS). Доля участия 40%.
19. **Pavel N. Gavryushkin**, Altyna Bekhtenova, Sergey S. Lobanov, Anton Shatskiy, Anna Yu. Likhacheva, Dinara Sagatova, Nursultan Sagatov, Sergey V. Rashchenko, Konstantin D. Litasov, Igor S. Sharygin, Alexander F. Goncharov, Vitali B. Prakapenka, Yuji Higo. High-pressure phase diagrams of Na_2CO_3 and K_2CO_3 // 2019, *Minerals*, 9, 10, 599. DOI: 10.3390/min9100599. IF 2.5 (WoS). Доля участия 40%.
20. Sergey S. Lobanov, Xiao Dong, Naira S. Martirosyan, Artem I. Samtsevich, Vladan Stevanovic, **Pavel N. Gavryushkin**, Konstantin D. Litasov, Eran Greenberg, Vitali B. Prakapenka, Artem R. Oganov, Alexander F. Goncharov. Raman spectroscopy and X-ray diffraction of sp^3 CaCO_3 at lower mantle pressures // *Physical Review B*, 2017 96, 10, 104101. DOI: 10.1103/PhysRevB.96.104101. IF 3.7 (WoS). Доля участия 10%.
21. **Pavel N. Gavryushkin**, Naira S. Martirosyan, Talgat M. Inerbaev, Zakhar I. Popov, Sergey V. Rashchenko, Anna Yu. Likhacheva, Sergey S. Lobanov, Alexander F. Goncharov, Vitali B. Prakapenka, Konstantin D. Litasov. Aragonite-II and CaCO_3 -VII: New high-pressure, high-temperature polymorphs of CaCO_3 // *Crystal Growth & Design*, 2017, 17, 12, 6291–6296. DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00977. IF 3.8 (WoS). Доля участия 40%.
22. Konstantin D. Litasov, Anton Shatskiy, **Pavel N. Gavryushkin**, Altyna E. Bekhtenova, Peter I. Dorogokupets, Boris S. Danilov, Yuji Higo, Abdirash T. Akilbekov, Talgat M. Inerbaev. PVT equation of state of CaCO_3 aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study // *Physics of the Earth*

and *Planetary Interiors*, 2017, 265, 82–91. DOI:10.1016/j.pepi.2017.02.006, IF 2.3 (WoS). Доля участия 25%.

23. Nadezhda B. Bolotina, **Pavel N. Gavryushkin**, Andrey V. Korsakov, Sergey V. Rashchenko, Yurii V. Seryotkin, Alexander V. Golovin, Bertrand N. Moine, Anatoly N. Zaitsev, Konstantin D. Litasov. Incommensurately modulated twin structure of nyerereite $\text{Na}_{1.64}\text{K}_{0.36}\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2017 73, 2, 276–284. DOI: 10.1107/S2052520616020680, IF 2.1 (WoS). Доля участия 30%.

24. **Pavel N. Gavryushkin**, Victor G. Thomas, Nadezhda B. Bolotina, Vladimir V. Bakakin, Alexander V. Golovin, Yurii V. Seryotkin, Dmitry A. Fursenko, Konstantin D. Litasov. Hydrothermal synthesis and structure solution of $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$: “synthetic analogue” of mineral nyerereite // *Crystal Growth & Design*, 2016 16, 4, 1893–1902. DOI:10.1021/acs.cgd.5b01398 IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.

25. **Pavel N. Gavryushkin**, Altyna Behtenova, Zakhar I. Popov, Vladimir V. Bakakin, Anna Y. Likhacheva, Konstantin D. Litasov, Alex Gavryushkin. Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: prediction of high-pressure structures of Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , and K_2CO_3 // *Crystal Growth & Design*, 2016 16, 10, 5612–5617, 2016. DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01793, IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.

26. **Павел Н. Гаврюшкин**, Сергей В. Ращенко, Антон Ф. Шацкий, Константин Д. Литасов, Алексей И. Анчаров. Сжимаемость и фазовые переходы карбоната калия в интервале давления до 30 кбар // *Журнал структурной химии*, 2016, 57, 7, 1566–1569. DOI:10.15372/JSC20160725, IF 0.8 (WoS). Доля участия 50%.

27. Anton Shatskiy, **Pavel N. Gavryushkin**, Konstantin D. Litasov, Olga N. Koroleva, Igor N. Kupriyanov, Yuri M. Borzdov, Igor S. Sharygin, Kenichi Funakoshi, Yuri N. Palyanov, Eiji Ohtani. Na-Ca carbonates synthesized under upper-mantle conditions: Raman spectroscopic and X-ray diffraction studies// *European Journal of Mineralogy*, 2015, 27, 2, 175–184. DOI: 10.1127/ejm/2015/0027-2426, IF 1.2 (WoS). Доля участия 15%.

28. **Pavel N. Gavryushkin**, Vladimir V. Bakakin, Nadezhda B. Bolotina, Anton F. Shatskiy, Yurii V. Seryotkin, Konstantin D. Litasov. 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) // 2014, *Crystal Growth & Design*, 14, 9, 4610–4616. DOI:10.1021/cg500718y. IF 3.8 (WoS). Доля участия 50%.

29. Anton Shatskiy, **Pavel N. Gavryushkin**, Igor S. Sharygin, Konstantin D. Litasov, Igor N. Kupriyanov, Yuji Higo, Yuri M. Borzdov, Ken-ichi Funakoshi,

Yuri N. Palyanov, Eiji Ohtani. Melting and subsolidus phase relations in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3\pm\text{H}_2\text{O}$ at 6 GPa and the stability of $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ in the upper mantle // 2013, *American Mineralogist*, 98, 11-12, 2172–2182. DOI: 10.2138/am.2013.4418, IF 3.1 (WoS). Доля участия 20%.

30. Konstantin D. Litasov, Anton Shatskiy, **Pavel N. Gavryushkin**, Igor S. Sharygin, Peter I. Dorogokupets, Anna M. Dymshits, Eiji Ohtani, Yuji Higo, Kenichi Funakoshi. P–V–T equation of state of siderite to 33 GPa and 1673 K // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 2013, 224, 83–87. DOI:10.1016/j.pepi.2013.07.011, IF 2.3 (WoS). Доля участия 30%.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность своим коллегам из Института Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, сейчас работающим в других организациях, прежде всего д.г.-м.н. Литасову К.Д. (ИФВД) и д.г.-м.н. Шацкому А.Ф. (Геохи РАН), а также своим защитившимся аспирантам Сагатову Н. и Сагатовой Д., без которых данная работа не могла состояться.

Существенное влияние, содействие и помощь на разных этапах выполнения работы оказали д.г.-м.н. Томас В.Г. (ИГМ СО РАН), к.г.-м.н. Бакакин В.В. (ИНХ СО РФН), д.ф.-м.н. Болотина Н.Б. (ФНИИ "Кристаллография и фотоника"), к.ф.-м.н. Попов З.И. (ИБХФРАН) и проф. Белоножко А.Б. (РЭШ).

Автор также благодарен коллегам и соавторам, совместно с которыми проводились исследования к.х.н. Медриш И.В. (МНИЦТМ), к.г.-м.н. Ращенко С.В. (ИГМ СО РАН), к.г.-м.н. Лихачёвой А.Ю. (ИГМ СО РАН), к.г.-м.н. Житовой Е.С. (ИВС ДВО РАН), д.х.н. Александрову Е.В. (СамГМУ), проф. Лобанову С.С. (GFZ, Германия), к.г.-м.н. Мартиросян Н.С. (GFZ, Германия), проф. Речнику А. (JSI, Словения), Банаеву М.В. (ИГМ СО РАН), д.г.-м.н. Аксенову С.М. (КНЦ РАН), к.х.н. Волкову С.В. (КНЦ РАН), а также руководству Института Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГМ СО РАН, а также при финансовой поддержке грантов Совета по грантам Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых №№ МК-3766.2015.5, МК-3417.2017.5, грантов Российского фонда фундаментальных исследований №№ 14-05-31051-мол-а, 20-03-00774-а и Российского научного фонда № 22-23-00925.

Гаврюшкин Павел Николаевич

Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температурах

Автореф. дис. на соискание ученой степени д. х. н.

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____