МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

Гаврюшкин Павел Николаевич

Кристаллохимия карбонатов при экстремальных давлениях и температурах

Специальность 1.6.4. —
«Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Диссертация на соискание учёной степени
доктора химических наук

Москва — 2024

Оглавление

Стр.

Стр.

Стр.

Введение

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 K, 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 K;
3. Предсказние структур промежуточных соединений в системах MO–CO_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) и M'_2O–CO_2 (M'=Li, Na, K), ста-

билизирующихся 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 пирокарбонатных 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 $[O_3C\text{-}CO_3]$-группы, пирокарбонатные $[C_2O_5]$-группы, и тетраэдрические $[CO_4]$-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 закаливаемый характер ортокарбоната Mg, что обусловливает возможность его обнаружения в образцах мантийных ксенолитов;
4. Показана возможность образования пирокарбонатных структур CaC_2O_5, SrC_2O_5 и BaC_2O_5 в результате взаимодейтвия 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 монокристальных образцов, а также спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). В одном случае было проведено исследование продуктов синтеза методом просвечивающей электронной микроскопии, этот метод также использовался для изучении микросструктуры 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 сдвойникованной структуры арагонита ($CaCO_3$) несущественно отличается от энергии монокристалла, что приводит к появлению разупорядоченных серий двойниковых поверхностей на наноуровне. При повышении

давления сдвойникованная 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 $[CO_4]$-тетраэдров.
3. В интервале давлений 5–70 ГПа щелочные и щелочно-земельные карбонаты реагируют с оксидами металлов с образованием ортокарбонатов состава M_2CO_4 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) и M'_4CO_4 (M' = Li, Na, 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 $[CO_4]$ 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, геодинамии 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 Йоже Штефана (Любляна Словения), Университет Паннонии (Веспрем, Венгрия), Институт Геологических и Геохимических Исследований (Будапешт,

Венгрия), Институт Высшей Королевской Технической Школы (KTH, 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 РАН[1]), 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. Ращенко 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 Йоже Штефана, Словения) и проф. Н. Даню (Институт Йоже Штефана, 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)

[1]аффилиации указаны на момент выполнения исследований

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.

Список сокращений и условных обозначений

ГЦК – гранецентрированная кубическая (решётка),

КР – комбинационное рассеяние,

МД – молекулярная динамика,

СИ – синхротронное излучение,

СЦТИ – Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцевого Излучения,

УС – уравнение состояния,

ф.е. – формульная единица,

APS – Advanced photon source,

cc-I – $CaCO_3$-I, кальцит

cc-II,III,IIIb,IV,V,VI – $CaCO_3$-II,III,IIIb,IV,V,VI,

AIMD – *Ab initio* molecular dynamic (первопринципная молекулярная динамика),

DAC – Diamond anvill cell (Ячейка с алмазными наковальнями),

DFT – Density functional theory (теория функционала плотности),

ELF – Electron localization function (функция локализации электронов),

FIB – Forced ion beam,

HAADF – High-angle annular dark-field imaging,

HRTEM – High-resolution transmission electron microscopy (просвечивающая электронная микроскопия),

HT-XRPD – High-temperature X-ray powder diffraction (высокотемпературные порошковая рентгеновская дифракция),

MA – Multi-anvil apparatus,

SF – Stacking fault,

TEM – transmission electron microscopy,

TB – Twin boundary.

Глава 1. Анализ литературы

1.1 Общие сведения по кристаллохимии карбонатов

Структуры карбонатов, проявляющиеся в области низких давлений, характеризуются сравнительно простой кристаллохимией. Атом углерода в них находится в sp^2-гибридизованном состоянии и связан с тремя атомами кислорода ковалентными связями, находясь внутри правильного и в большинстве случаев плоского $[CO_3]$-треугольника. $[CO_3]$-треугольники в структурах карбонатов не имеют общих вершин, в результате всегда выдерживается строгое соотношение C:O равное 1:3. В этом отношении карбонаты отличаются от боратов, в структурах которых $[BO_3]$-треугольники могут соединяться через общие вершины, образуя, например, пироборатные группы $[B_2O_5]$ или трёхчленные кольца $[B_3O_6]$ [6; 7].

Последовательно рассмотрим структуры и особенности высокобарического поведения карбонатов щелочных, щелочно-земельных, *d*- и *p*-элементов. Карбонаты щелочно-земельных элементов при атмосферном давлении образуют структуры кальцита и/или арагонита [8]. $MgCO_3$ имеет структуру кальцита, для $CaCO_3$ характерен диморфизм — в природных процессах и при лабораторной кристаллизации он проявляется в форме кальцита и арагонита, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ представлены в структуре арагонита. Переход от структуры кальцита к структуре арагонита, по мере увеличения размера катиона от магния к барию — классический примеро морфотропии. В случае $CaCO_3$ арагонит является метастабильной модификацией и при нагреве выше 773 K быстро трансформируется в кальцит [9]. При сжатии, $MgCO_3$ сохраняется в структуре кальцита до давлений ∼50 ГПа [10]. $CaCO_3$ при давлении 0.5 ГПа претерпевает переход кальцит → арагонит, а затем при давлении ∼35 ГПа — переход арагонит → пост-арагонит [11—13]. $SrCO_3$ и $BaCO_3$ также претерпевают переходы от арагонита к пост-арагониту, реализующиеся при 15 и 10 ГПа, соответственно [12; 14; 15].

Карбонаты *d*-элементов состава M"CO_3 (M" = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) при атмосферном давлении, подобно $MgCO_3$, представлены в структуре кальцита. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют, что карбонаты железа [16—19], марганца [20—22], никеля [23] и цинка [24; 25] устойчивы в структуре

кальцита до давлений ~50 ГПа, структуры арагонита или пост-арагонита для них не реализуется. Для сидерита ($FeCO_3$) при давлении 45-50 ГПа фиксируется переход атомов железа из высоко-спинового в низко-спиновое состояние [19; 26; 27]. Этот переход сопровождается существенным сокращением объема, составляющим ~6.5%, расположение же атомов в результате перехода не изменятся [27].

Карбонат свинца $PbCO_3$, подобно $SrCO_3$ и $BaCO_3$, представлен в структуре арагонита. В отношении $PbCO_3$ практически отсутствуют данные высокобарических экспериментов, проводившихся с использованием нагрева. Можно отметить только одну такую работу [28], в которой был реализован нагрев до сравнительно невысоких температур, порядка 700 K. В этих экспериментах, в результате сжатия до 7.5 ГПа образовывалась некоторая новая фаза $PbCO_3$-II, которая при нагревании трансформировалась ещё в одну новую фазу $PbCO_3$-III. Структуры фаз $PbCO_3$-II и $PbCO_3$-III остаются неизвестными и неясно реализуется ли пост-арагонитовая фаза в случае $PbCO_3$.

Плодотворным оказалось рассмотрение топологий катионных подрешёток карбонатных структур, позволяющее провести структурную аналогию между карбонатами и бинарными соединениями и сравнить особенности их высокобарического поведения [29] При таком рассмотрении, производится упрощение структуры в результате которого [CO_3]-треугольники стягиваются в точку с сохранением их систем связей. В структурах кальцита и арагонита, атомы металла образуют плотнейшую кубическую и гексагональную упаковки, соответственно, а [CO_3]-треугольники находятся внутри октаэдрических пустот этих упаковок. Таким образом структура кальцита оказывается топологическим аналогом NaCl, а структура арагонита – топологическим аналогом NiAs [29]. В структуре арагонита [CO_3]-треугольники смещены из центров октаэдрических пустот и находятся на высоте 1/3 от расстояния между плотноупакованными слоями. Помимо чисто классификационного значения, описание структур карбонатов через катионные сетки может иметь и некоторую предсказательную силу. Например, подобно тому как при повышении давления поваренная соль приобретает структуру CsCl, кальцит при повышении давления приобретает сруктуру пост-арагонита, катионная подрешётка которого соответствует топологическому типу CsCl [29].

Структуры щелочных карбонатов Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 также удобно описать с позиций плотнейших упаковок. Однако в

этом случае приходится принять, что плотнейшую упаковку образуют не катионы, как это имело место в случае щелочно-земельных карбонатов, а $[CO_3]$-треугольники. В случае Li_2CO_3, $[CO_3]$-треугольники располагаются по принципу плотнейшей кубической упаковки, катионы же занимают все тетраэдрические пустоты, в результате получается структурный тип анти-флюорита [29]. В случае остальных щелочных карбонатов, $[CO_3]$-треугольники образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а катионы располагаются в центрах октаэдрических пустот и в центрах тригонально-бипирамидальных пустот, образованных двумя соединёнными по грани тетраэдрическими пустотами — в результате получается широко-распространённый среди бинарных соединений структурный тип Ni_2In. В области высоких давлений исследования проводились только для карбоната лития. В экспериментах с использованием лазерного нагрева был зафиксирован переход при давлении 10 ГПа к гексагональной фазе с симметрией $P6_3/mcm$, катионный массив которой соответствует типу AlB_2 [30].

Микроструктура кристаллов арагонита Рассматривая высокотемпературные и высокобарические модификации $CaCO_3$, необходимо также отметить характерную особенность микроструктуры кристаллов арагонита, заключающуюся в повсеместном развитии полисинтетических двойниковых плоскостей {110}. Как будет показано в диссертации, эта особенность определяет появление новой модификации $CaCO_3$ со статически разупорядоченными $[CO_3]$-треугольниками.

Двойникование арагонита прослеживается уже в его псевдогексагональной форме, которая обусловлена срастанием трёх кристаллов в двойниковой ориентировке [8]. Двойниковым элементом симметрии в данном случае являются плоскости простой формы {110}. Атомная модель такого двойника была предложена еще в пионерской работе У. Брэгга по расшифровке структуры арагонита [8]. Помимо миметического двойникования, обусловливающего псевдогексагональную форму кристаллов, также повсеместно фиксируется наноразмерное полисинетическое двойникование ростовой природы [31–34]. Наноразмерное двойникование отмечено как на образцах биогенного, так и на образцах геологического происхождения. Общепринятым на сегодняшний день можно считать утверждение, согласно которому абиогенные арагониты характеризуются только отдельными спорадическими двойниковыми плоскостями и

плотность двойникования в них существенно ниже, чем в биогенных образцах [35].

1.2 Динамически разупорядоченные фазы карбонатов

В области высоких температур карбонаты щелочно-земельных элементов разлагаются на смесь оксида металла и диоксида углерода. Температура разложения увеличивается в ряду $MgCO_3 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow SrCO_3 \rightarrow BaCO_3$. В случае карбоната кальция разложение начинается при температуре ~873 K. Однако, если эксперимент проводится при давлении CO_2 равном 2 4 атмосферы, то температуру разложения удаётся увеличить до 1273 K [36]. В открывающемся таким образом высокотемпературном интервале наблюдаются переходы к динамически разупорядоченным фазам, названным $CaCO_3$-IV и $CaCO_3$-V. Выбор индексов IV и V обусловлен тем, что на момент когда этим фазам присваивались названия [11] индексы I, II, III были закреплены за высокобарическими фазами, что создало некоторую путаницу, т.к. при увеличении давления высокобарическая фаза III переходит не в фазу IV, а в фазу VI. Переходы кальцит→$CaCO_3$-IV→$CaCO_3$-V является обратимыми и реализуются при температурах 985 и 1240 K, соответственно [37]. Структуры фаз IV и V подобны структуре кальцита и отличаются от неё распределением атомов кислорода [11]. В отличие от кальцита в структуре фазы V вокруг атома углерода расположены не три позиции атомов кислорода с полной занятостью, а шесть позиций, каждая из которых занята наполовину. Структура фазы IV является промежуточной между структурами фаз I (такое обозначение принято для структуры кальцита) и V, она может быть аппроксимирована моделью, в которой занятость трёх дополнительных позиций атомов кислорода, плавно изменяется с увеличением температуры от 0 до 1/2. В экспериментах по диффракции рентгеновских лучей [37] и нейтронов [38], это фиксируются по постепенному изменению интенсивностей рефлексов (113) и (221).

В виду того, что дифракционные методы дают структурные данные усреднённые по времени, долгое время существовал диспут относительного того в статическом или динамическом беспорядке находятся $[CO_3]$-треугольники в фазах IV и V. При статическом беспорядке, каждый $[CO_3]$-треугольник

имеет фиксированное положение, но в различных элементарных ячейках аналогичные $[CO_3]$-треугольники могут с некоторой вероятностью находиться в анти-параллельных ориентировках. Динамический же беспорядок подразумевает периодические перескоки $[CO_3]$-треугольника между двумя ориентировками, развёрнутыми на 180°. Проведённые молекулярно-динамические (МД) расчёты показали, что при достаточно высоких температурах $[CO_3]$-треугольники, действительно, преодолевают энергетический барьер и начинают время от времени перескакивать в анти-параллельную ориентировку. С увеличением температуры частота перескоков увеличивается и в результате образуется фаза, в которой $[CO_3]$-треугольники находятся в непрерывном вращении вокруг оси третьего порядка [38].

Имеющиеся данные экспериментов при высоких давлениях однозначно свидетельствуют, что динамически разупорядоченные фазы представлены в поле стабильности кальцита, т.е. прослеживаются до давлений порядка 3 ГПа [39]. Пересекают ли динамические разупорядоченные фазы, границу кальцит – арагонит непонятно. Согласно имеющимся экспериментальным данным при нагревании арагонита в интервале давлений от 3 до, по крайней мере, 10 ГПа он переходит в некоторую новую фазу. Относительно этой фазы К. Сюито (Suito) с соавторами [40] было сделано спекулятивное предположение, что она соответствует динамически разупорядоченному кальциту. В последующей работе М. Хоу (Hou) с соавторами в аналогичной $P-T$ области были получены дифрактограммы, характеризуются отсутствием пиков, на основании чего авторами было сделано заключение об образовании аморфного $CaCO_3$ [41] в области высоких давлений и температур.

Переходы к динамически разупорядоченным фазам не фиксируются в случае $MgCO_3$ в силу его низкой температуры разложения. $SrCO_3$ и $BaCO_3$, наоборот, обладают более высокими температурами разложения, чем $CaCO_3$. В результате для них переходы к динамически разупорядоченным фазам удаётся фиксировать без использования атмосферы CO_2 [42]. Для $SrCO_3$ и $BaCO_3$ переходы к динамически фазам, подобным фазе V наблюдаются при температуре ~1100 К. Динамически разупорядоченные структуры $SrCO_3$ и $BaCO_3$ подобны таковым для кальцита, хотя при более низких температурах эти соединения представлены в структуре арагонита [43; 44]. В случае карбоната бария, при температуре 1233–1253 К наблюдается переход к кубической фазе $Fm\bar{3}m$ с ещё более высокой степенью беспорядка [42; 44; 45]. В этой фазе атомы кислорода

полностью делокализованы, т.е. характеризуются равномерным распределением в пределах некоторой сферы (точнее пространства между двумя сферами с различными радиусами), построенной вокруг атома углерода. Если не рассматривать позиции делокализованных атомов кислорода, то в таком виде фаза $Fm\bar{3}m$ оказывается изоструктурной NaCl. Проведённые на основе эмпирических потенциалов МД-расчёты карбоната кальция свидетельствуют, что при достаточно большом нагреве он также переходит в $Fm\bar{3}m$-фазу [46], однако в силу разложения образца, наблюдать эту фазу в эксперименте не возможно.

1.3 Кристаллохимия карбонатов при высоких давлениях

1.3.1 Фазовая диаграмма $CaCO_3$

Фазовая $P-T$ диаграмма $CaCO_3$ в силу своей актуальности для самых разных областей знания, среди которых геология, химия, физика и даже биология является, пожалуй, наиболее исследованной из всех фазовых диаграмм карбонатов. В отличие от остальных карбонатов щелочно-земельных элементов, карбонат кальция характеризуется большим набором как стабильных, так и метастабильных фаз. Уже при атмосферном давлении $CaCO_3$ встречается в форме трёх полиморфных модификаций, кальцита, арагонита и ватерита. Все три модификации обнаружены на поверхности Земли в форме минералов. В силу того, что кальцит является стабильной модификацией $CaCO_3$, его распространённость существенно превышает распространённость арагонита и ватерита. При этом арагонит нельзя назвать редкой модификацией $CaCO_3$, т.к. он является одним из основных биоминералов. Ватерит – единственная по-настоящему редкая и можно сказать экзотическая модификация $CaCO_3$. Ватерит характеризуется моноклинной симметрией и сравнительно сложной структурой. В его элементарной ячейке содержится 12 формульных единиц, и $[CO_3]$-треугольники представлены в ней в трёх не параллельных ориентировках. При этом катионный массив ватерита топологически подобен катионному массиву арагонита и относится к типу анти-никелина [29]. Генетически, ватерит встречается в достаточно специфических обстановках, например при биокристаллизации в

отолитах рыб или же в качестве фазы прекурсора, при гидротермальной кристаллизации $CaCO_3$. В качестве другой фазы прекурсора можно отметить фазу моноклинного арагонита mArа, зафиксированную с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии при кристаллизации растворов карстовых пещер [47].

Как уже отмечалось выше, сжатие кальцита с последующим нагревом приводит к образованию арагонита и пост-арагонита при давлениях 0.5 и 40 ГПа, соответственно. В 2015 г. К. Пикардом и Р. Нидсом была теоретически обнаружена новая структура $CaCO_3$-$P2_1/c$-l, характеризующаяся более низкой энергией чем арагонит и пост-арагонит в интервале давлений 30–40 ГПа при 0 K [48].

При сжатии кальцита без нагрева образования арагонита не наблюдается, даже при давлениях порядка 50 ГПа. Вместо пост-арагонита в этом случае образуются метастабильные фазы $CaCO_3$-II, -III, -IIIb и VI [49–51]. Некоторые из этих фаз, например $CaCO_3$-VI, изначально предполагались как стабильные и даже рассматривались как возможные фазы носители углерода в мантии Земли [49]. Однако, расчёты, проведённые в рамках теории функционала плотности, свидетельствуют, что энергия этих фаз ниже энергии арагонита и/или пост-арагонита [52]. Это согласуется с результатами экспериментов, согласно которым при нагревании эти фазы переходят в арагонит [53]. Структуры фаз $CaCO_3$-II, -III, -IIIb и VI до сих не подвергались кристаллохимическому анализу и остаётся неизвестно к какому топологическому типу относятся их катионные массивы и имеют ли они какие-то аналоги среди соединений подобного состава.

1.3.2 Фазы карбонатов с sp^3-гибридизованным углеродом

Карбонаты магния и кальция в силу участия их в глобальном цикле углерода были первыми исследованы до экстремально высоких давлений и для них впервые была показана возможность образования карбонатных структур, в которых атом углерода находится не в треугольной $[CO_3]$, а в тетраэдрической $[CO_4]$ координации, и соответственно не в sp^2-, а в sp^3-гибридизованном состоянии.

Впервые возможность образования карбонатных фаз с тетраэдрически координированным углеродом была рассмотрена Н. Скородумовой с соавторами [54] в 2005 г. В цитируемой работе было показано, что начиная с давления 113 ГПа, $MgCO_3$ в структуре энстатита ($MgSiO_3$) обладает более низкой энтальпией чем в структуре магнезита. Вскоре в 2006–2008 гг., А. Огановым с соавторами были обнаружены ещё более выгодные sp^3-гибридизованные структуры $MgCO_3$ [55], а также обнаружены sp^3-структуры $CaCO_3$ [13]. Для поиска структур авторами использовали эволюционные методы предсказания и разработанный на их основе программный пакет USPEX. Для $MgCO_3$ была выявлена структура с симметрией $C2/m$ в которой, в отличие от структуры пироксена, $[CO_4]$-тетраэдры образуют не цепочки, а трёхчленные кольца. Согласно проведённым расчётам магнезит должен переходить в $C2/m$-структуру при давлении 82 ГПа, а при давлении 138 ГПа, $C2/m$ структура будет трансформироваться в структуру с пироксено-подобными цепочками [55]. Для $CaCO_3$ было показано, что при давлении выше 137 ГПа структура пост-арагонита должна переходить в структуру $C222_1$ с цепочками $[CO_4]$-тетраэдров [13]. Спустя существенный промежуток времени, в 2015-м году, К. Пикардом и Р. Нидсом с помощью программного пакета AIRSS, основанного на генерации структур случайным образом, была обнаружена ещё более выгодная структура $MgCO_3$ с симметрией $P\bar{1}$, также характеризующаяся наличием трёхчленных колец из $[CO_4]$-тетраэдров и новая более энергетически выгодная структура $CaCO_3$-$P2_1/c$-h с цепочками тетраэдров [48]. Рассчитанные в этой работе давления переходов $MgCO_3$-магнезит $\rightarrow P\bar{1} \rightarrow C2/m$ равны 85 и 101 ГПа, соответственно. Для $CaCO_3$ давление перехода пост-арагонит $\rightarrow P2_1/c$-h равно 76 ГПа. Тут необходимо отметить, что в силу использования различных псевдопотенциалов в работах А. Оганова [55] и К. Пикарда [48], полученные значения давлений одних и тех же переходов могут несколько отличаться.

Ввиду того, что переходы к sp^3-гибридизованным карбонатам щелочноземельных элементов появляются при давлениях ~100 ГПа и для своей реализации требуют нагрева до 2000-3000 К их экспериментальное исследование стало технически возможным сравнительно недавно. Причём в силу того, что до недавнего времени в этой $P-T$ области было возможным получение лишь порошковых рентгенограмм и спектров комбинационного рассеяния (КР), интерпретация экспериментальных данных в большинстве случаев сводилась к проверке их соответствию ранее предсказанным структурам.

В силу трудностей в интерпретации порошковых дифрактограмм, снятых в области высоких давлений, окончательным экспериментальным доказательством наличия карбонатных фаз с атомами углерода в тетраэдрической координации является появление соответствующих мод на КР-спектрах, а также расшифровка структуры на основе монокристальных рентгеноструктурных данных. КР-спектры, характеризующиеся наличием мод колебаний, соответствующих $[CO_4]$-тетраэдру, подтвердили существование sp^3-гибридизованной фазы $MgCO_3$-$C2/m$ [10] при давлениях выше 80 ГПа.

Заключая обзор исследования высокобарической области щелочно-земельных карбонатов можно сделать заключение что методы предсказания структур, реализованные в программных пакетах USPEX и AIRSS показали свою эффективность для выявления высокобарических структур карбонатов. Как в случае $CaCO_3$, так и в случае $MgCO_3$, эксперименты полностью подтвердили проведённые теоретические предсказания.

Помимо $MgCO_3$ и $CaCO_3$, структуры с sp^3-гибридизованным углеродом были также теоретически предсказаны для $MnCO_3$ [20] и $ZnCO_3$ [25]. Согласно полученным результатам, $MnCO_3$ устойчив в структуре кальцита до давления 55 ГПа, выше которого переходит в фазу $MnCO_3$-II аналогичную метастабильной фазе $CaCO_3$-VI и далее при 65 ГПа — в sp^3-гибридизованную фазу $P2_1/c$ с трёхчленными кольцами $[CO_4]$-тетраэдров [20]. $ZnCO_3$ устойчив в структуре кальцита до давления 78 ГПа, и затем трансформируется в фазу $C2/m$ с трёхчленными кольцами $[CO_4]$-тетраэдров аналогичную таковой $MgCO_3$; при давлении выше 121 ГПа образуется фаза $P2_12_12_1$, в структуре которой также представлены трёхчленные кольца $[CO_4]$-тетраэдров.

Остаётся неоднозначной возможность появления sp^3-гибридизованных структур щелочных карбонатов. Для них были проведены расчёты по предсказанию структур методом моделированного отжига в широком диапазон давлений, до 160 ГПа [56]. Однако ни один из исследованных щелочных карбонатов Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, Rb_2CO_3 и Cs_2CO_3 не показал образования sp^3-структур. Неоднозначность этого результата заключается в том, что использовавшийся метод предсказания не прошёл достаточного тестирования и неясна степень его надёжности в выявление структур карбонатов.

1.3.3 Фазы промежуточного состава в системах MO-CO_2 и M'$_2$O-CO_2

Выше уже отмечалась консервативность состава карбонатов, обусловленная треугольной координацией углерода. До недавнего времени, в системах MO – CO_2 и M'$_2$O – CO_2 фаз промежуточного состава кроме фаз простых карбонатов MCO_3 и M'$_2CO_3$, соответствующих соотношению исходных компонентов 1:1, не предполагалось. При этом в аналогичных системах с кремнием, например в системе CaO-SiO_2, помимо фазы состава 1:1 ($CaSiO_3$) образуются также фазы состава 2:1 (Ca_2SiO_4), 3:1 (Ca_3SiO_5), 1:2 ($CaSi_2O_5$), 1:3 ($CaSi_3O_7$), в которых [SiO_4] тетраэдры полимеризованы по различным мотивам либо же имеются дополнительные, не связанные с кремнием атомы кислорода, как в случае Ca_3SiO_5.

Впервые возможность образования фаз промежуточного состава в системе MO – CO_2 была рассмотрена в работе К. Яо (Xie Yao) с соавторами [57], которыми с помощью эволюционных алгоритмов было проведено предсказание структур промежуточного состава в системах MgO – CO_2 и CaO – CO_2. В результате в области высоких давлений в системе CaO–CO_2 были выявлены стабильные структуры состава Ca_3CO_5 (3:1) и CaC_2O_5 (1:2). В структуре Ca_3CO_5 атомы углерода находятся в тетраэдрической координации и имеются дополнительные атомы кислорода, не связанные с атомом углерода. Для CaC_2O_5 стабильными оказались структуры с двумерными слоями и с разорванными каркасами [CO_4]-тетраэдров. Соединение Ca_3CO_5 оказалось стабильным, начиная с давления 11 ГПа, а CaC_2O_5 – начиная с давления 33 ГПа, что существенно ниже давления, при котором появляются sp^3-гибридизованные структуры $CaCO_3$. Отсутствие мнимых частот на фононных спектрах структур Ca_3CO_5 и CaC_2O_5 при атмосферном давлении свидетельствует о возможности их полной декомопрессии и извлечения из среды высокого давления.

Энергетически выгодные структуры состава 2:1, т.н. ортокарбонаты (соли гипотетической ортокарбоновой кислоты), были обнаружены в системах M'$_2$O–CO_2 (M'—Li, Na, K, Rb, Cs) на основе теоретических предсказаний методом моделированного отжига [58]. Обнаруженные структуры при высоких давлениях характеризовались более низкой энергией, чем механическая смесь

M_2'O+M_2'CO_3. Согласно проведённым расчётам, давление появления ортокарбонатов щелочных металлов варьирует в широких пределах 22 – 220 ГПа.

Фазы промежуточного состава были получены также в системе Fe–C–O. Структуры состава $Fe_4^{3+}C_3O_{12}$ и $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}C_4O_{13}$ образовывались при нагревании сидерита до температур выше 2500 K при давлении 50 ГПа [17]. Первое соединение соответствует соотношению компонентов 2:3 ($2Fe_2O_3$+$3CO_2$), состав второго соединения не может быть представлен в виде смеси оксидов железа и диоксида углерода, и требует добавления моно-оксида углерода или же аналогичного количества смеси углерода и кислорода: $2Fe_2O + 2Fe_2O_3 + 1CO_2 + 3C + 1.5O_2$. Проведённые монокристальные расшифровки структур, показали что в обоих соединениях углерод находится в sp^3-гибридизованном состоянии. В структуре $Fe_4^{3+}C_3O_{12}$, [CO_4]-тетраэдры изолированы, в структуру $Fe_2^{2+}Fe_2^{3+}C_4O_{13}$, [$CO_4$]-тетраэдры полимеризованы в оборванные, тетрасиликатные цепи $Si_4O_{13}]^{10-}$. Аналогичную структуру имеет ранее синтезированная фаза $Mg_2Fe_2[C_4O_{13}]$ [59], в которой атомы двухвалентного железа замещены атомами магния.

Глава 2. Методика расчётов и экспериментов

Основная часть настоящей диссертационной работы посвящена теоретическому определению новых фаз карбонатов, расчёту их P-T полей устойчивости и поиску структурных аналогов. Однако помимо теоретических проводились также и систематические экспериментальные исследования, нацеленные на проверку теоретических результатов.

2.1 Детали расчётов

Общий план проведения исследований по теоретическому определению высокобарических структур и расчёта фазовых $P-T$ диаграмм был примерно одинаковым для всех объектов и включал проведение предсказания структур с целью выявления наиболее энергетически выгодных модификаций при 0 K, оценку их динамической стабильности и расчёт энергий Гиббса. Для модификаций, имеющих поле устойчивости на фазовой $P-T$ диаграмме в некоторых случаях также проводился расчёт спектров комбинационного рассеяния и автоматизированный поиск топологических аналогов по базе данных неорганических соединений.

2.1.1 Предсказание структур

Предсказание структур проводилось с помощью программного пакета USPEX (https://uspex-team.org/ru/uspex/) [60–62], основанного на эволюционных алгоритмах. В некотых случаях помимо пакета USPEX использовался также пакет AIRSS [48; 63] (https://www.mtg.msm.cam.ac.uk/Codes/AIRSS), основанный на генерации структур случайным методом. Использование двух программных пакетов, основанных на принципиально различных подходах, позволило более полно апробировать координатное пространство и увеличивало шансы обнаружения энергетически выгодных структур. При пред-

сказании структур, локальная оптимизация и расчёт энергии проводились в рамках теории функционала плотности, методом присоединённых плоских волн, имплементированном в програмнном пакете VASP 5.4.4 [64; 65] (https://www.vasp.at/). Обменно-корреляционные эффекты рассматривались в приближении обобщенного градиента (generalized gradient approximation, GGA) с использованием схемы Пердью-Бюрке-Эрнцерхофа (Perdew-Bürke-Ernzerhof) [66].

В расчетах по предсказанию кристаллических структур с использованием программного пакета USPEX рассматривались структуры, содержащие 1–4 формульных единицы в элементарной ячейке. Размер первого поколения составлял 50–70 структур. После локальной оптимизации, как правило, отбиралось 60% структур с наименьшими энтальпиями, которые были использованы для получения следующего поколения, в котором 35% всех структур генерировались путём наследственности, 20% – атомными мутациями, 10% – перестановками решетки и 35% — случайным образом. В среднем при каждом значении давления производился расчёт 40 поколений. В случае программного пакета AIRSS производилась генерация и оптимизация примерно 4000 структур для каждого значения давления. Наиболее энергетически выгодные из этих структур в некоторых случаях использовались в качестве затравок при проведении предсказаний с помощью USPEX.

Для локальной оптимизации и расчёта энрегии использовались псевдопотенциалы со следующими электронными конфигурациями Li ($1s^2 2s^1 2p^0$), Na ($3s^1 3p^0$), K ($4s^1 4p^0$), Mg ($2p^6 3s^2$), Ca ($3p^6 4s^2$), Sr ($4s^2 4p^6 5s^2$), Ba ($5s^2 5p^6 6s^2$), Fe ($3d^7 4s^1$), Pb ($5d^{10} 6s^2 6p^2$), C ($2s^2 2p^2$) и O ($2s^2 2p^4$). Во всех расчетах по предсказанию структур проводилась оптимизация среднего уровня точности с использованием сопряженного градиента. В большинстве случаев параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания плоских волны – 420 эВ; сетка Монкхорста-Пака с расстоянием между k-точками – 0,5 Å^{-1}; размытие по Гауссу с параметром σ = 0,2 эВ. Для наиболее энергетически выгодных структур производилась оптимизация в широком интервале давлений с более высокой точностью: энергия обрезания плоских волн – 600 эВ, сетка k точек с интервалом – 0,25 Å^{-1} и σ = 0,1 эВ.

2.1.2 Расчёт энергии Гиббса

Рассчитанные в рамках теории функционала плотности значения энтальпий соответствуют статическому положению атомов, т.е. не учитывают вклада в энергию атомных колебаний. Для учёта этого вклада, на третьем этапе исследований проводился расчёт фононных спектров с использованием программного пакета PHONOPY [67] (https://phonopy.github.io/phonopy/). Типичный размер суперячеек в расчётах фононных спектров составлял 2×2×2; в некоторых случаях также использовались ячейки 1×2×2 или 1×1×2. При расчёте фононных спектров точность была ещё более высокая, чем при предсказании структур и расчёте зависимости энтальпии от давления: энергия обрезания плоских волн обычно составляла 800 эВ, сетка k точек с интервалом – 0,2 Å^{-1} и $\sigma = 0{,}05$ эВ. Далее методом решёточной динамики в рамках квазигармонического приближения, на основе полученных фононных спектров, рассчитывались значения энергий Гиббса для предсказанных фаз и строились моновариантные кривые равновесия между ними в $P - T$ координатах. Силовые константы реального (прямого) пространства рассчитывались с использованием подхода конечных смещений атомов в суперячейке. Свободная энергия Гельмгольца в этом случае определялась как $F = U + F_{vib}$, где U — потенциальная энергия, рассчитанная методом теории функционала плотности, а F_{vib} — вибрационный вклад:

$$F_{vib} = \frac{1}{2}\sum_i \hbar\omega_i + k_B T \sum_i ln\Big(1 - exp\Big(-\frac{\hbar\omega_i}{k_B T}\Big)\Big)$$

ω_i — i-я частота колебаний кристалла, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Все колебательные спектры рассчитывались только в Г-точке методом конечных смещений. Для структурной оптимизации использовался метод сопряженных градиентов. В ходе оптимизации, форма ячейки могла изменяться, объем же сохранялся постоянным. Процедура оптимизации останавливалась, когда максимальная сила, действующая на атомы, не превышала 10^{-3} эВ/Å. Для получения силовых констант было использовано атомное смещение 0.015 Å. В квазигармоническом приближении свободная энергия кристалла имеет тот же вид, что и в гармоническом приближении, но структурные параметры при фиксированном объеме зависят от температуры. Эта зависимость определяется самосогласованно при расчете свободной энергии системы. Для получения уравнения состояния $P(V)$ при постоянной температуре использовалось выражение

$P = -(\partial F/\partial V)_T$. Термодинамическая устойчивость исследовалась с использованием свободной энергии Гиббса: $G = F + PV$.

Квазигармоническое приближение не учитывает наличие ангармонической составляющей атомных колебаний т.н. ангармонизмов, характерных для реальных атомных колебаний. Вклад этой составляющей увеличивается с увеличением температуры и традиционно считается, что квазигармоническое приближение даёт результаты близкие к экспериментальным при температурах далёких от температуры плавления. В случае карбонатов мы не наблюдали увеличение расхождения теоретических и экспериментальных значений и их близкое соответствие прослеживалось вплоть до температур плавления.

2.1.3 Расчёт КР-спектров

Во всех случаях кроме одного для расчёта КР-спектров использовался код VASP, тензоры поляризуемости в этом случае для каждой моды колебаний рассчитывались с помощью кода vasp_raman.py [68]. В единственном случае, при расчёте КР-спектра фазы $CaCO_3$-$P2_1/c$-h расчёт КР-спектра проищводился с помощью программного пакета Quantum ESPRESSO [69], который также основан на теории функционала плотности. В этом случае использовались псевдопотенциалы типа LDA (local density approximation – приближение локальной электронной плотности) с обменно-корреляционным функционалом Кеперли (Ceperley) и Адлера (Adler), в параметризации Пердью (Perdew) и Зунгера (Zunger) CA-PZ [70].

2.1.4 Молекулярная динамика

Помимо расчётов в рамках квазигармонического приближения проводились также МД-расчёты, с целью определения возможных фазовых переходов при высоких температурах. Для проведения этих расчётов использовался программный пакет VASP. Все расчёты по МД-моделированию проводились в изотермически-изобарическом ансамбле NPT (N – число частиц, P – давле-

ние и T – температура) с термостатом Ланжевена (Langevine). Интегрирование классических уравнений движения Ньютона проводилось с помощью алгоритма Верле (Verlet), а поиск основного состояния – в рамках эффективной итерационной схемы диагонализации матрицы и смесителя Пулая (Pulay) для каждого шага. При интегрировании временной шаг составлял одну фемтосекунду. Моделирование проводилось в диапазоне температур 300–2200 K с шагом 100 K. На каждом шаге, интегрирование зоны Бриллюэна проводилось только в Г-точке. Энергия обрезания плоских волн была равна 350 эВ, сходимость по электронной энергии – 10^{-2} эВ. Структурные свойства анализировались на основе картины усредненной в интервале времени не менее 10 пикосекунда. Арагонит, стронцианит и витерит аппроксимировались суперячейками $3 \times 3 \times 2$, содержащими 360 атомов. Для кальцита использовалась орто-гексагональная ячейка с 480 атомами, для Fe_2CO_4 – суперячейка с 255 атомами.

2.1.5 Топологический поиск

В большинстве случаев для структур, полученных в ходе предсказания проводился также поиск топологических аналогов, путём определния топологических индексов структур и их сравнения с топологическими индексами представителей ICSD (https://icsd.products.fiz-karlsruhe.de/) [71] и Кембриджской структурной базы данных (CSD, выпуск 2021) [72]. Определение топологических индексов в этом случае осуществлялось с помощью программного пакета TOPOSPro [73] (https://topospro.com/). Для обозначения топологических типов базовых сеток использовались трехбуквенные номенклатурные обозначения из источника Reticular Chemistry Structure Resource [74] или символы ToposPro $NDk - n$ [75]. Топология базовой сетки определялась в автоматическом режиме путем сравнения набора топологических индексов сетки с таковыми эталонных сетей из коллекции ToposPro TTD [76].

Для топологического анализа мы использовали только полностью расшифрованные кристаллические структуры без ошибок в определении межатомных связей или химического состава. Сетки межатомных связей определялись с помощью метода доменов с использованием программы AutoCN [77]. При построении сетки рассматривались только прочные межатомные связи с телес-

ными углами граней многогранника Вороного-Дирихле ($\Omega \geqslant 5$ от полного угла 4π). Структуры с большими значениями параметров элементарной ячейки были исключены из рассмотрения. Например, мы не рассматривали политипы ZnS с параметрами ячейки более 50 Å.

Мы проводили анализ топологий структур карбонатов не только в их полном представлении, но также анализировали топологию базовых сеток. Базовая сетка строилась между атомамии металлами и центрами лигандов, которыми в случае карбонатов являются $[CO_3]$-треугольники.

2.1.6 Эволюционная метадинамика

Для определения возможных промежуточных состояний, которые могут реализовываться в ходе превращения кальцита в арагонит использовался метод эволюционной метадинамики, реализованный в программном пакете USPEX [60; 61; 78]. Внешнее давление в этих расчётах задавалось равным 5 ГПа, критерий сходимости электронной энергии составлял 10^{-4} эВ, энергия обрезания плоских волн – 550 эВ, $\sigma = 0.2$ эВ, плотность k-точек – 0.1 Å^{-1}. Использовались псевдопотенциалы GGA с функционалом Пердью–Берка–Эрнцергофа Ca ($3p^6 4s^2$), C ($2s^2 2p^2$) и O ($2s^2 2p^4$) [66]. Для генерации структур использовалась кальцитовая суперячейка с 30 атомами, построенная на основе структурных данных работы [79]. Эта ячейка в три раза больше, чем стандартная ромбоэдрическая ячейка кальцита, и по количеству атомов аналогична гексагональной ячейке.

2.2 Детали экспериментов

Основным экспериментальным методом использовавшимся в работе являлась техника высокого давления *in situ* с использованием источников синхротронного излучения (СИ). Проводились эксперименты как в алмазной ячейке, так и в многопуансонных аппаратах на линиях высокого давления синхротронов Spring-8 (Япония), Advanced Photon Source (APS, США), DESY

(Германия).Рентгеноструктурные эксперименты в некоторых случаях дополнялись снятием КР-спектров при высоких давлениях, а также анализом продуктов реакции с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии. Помимо экспериментов при высоких давлениях проводились также порошковые рентгеноструктурные эксперименты при атмосферном давлении и высоких температурах и монокристальные рентгеноструктурные эксперименты при атмосферном давлении и комнатной температуре.

2.2.1 Эксперименты в многопуансонных аппаратах

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей *in situ* M964, M965, M967 и M1128 были проведены на установке синхротронного излучения Spring-8 (Япония) с использованием аппарата высокого давления типа Каваи (Kawai) "SPEED-MkII", установленного на линии пучка BL04B1 [80]. Для измерений *in situ* был использован метод энергодисперсионной рентгеновской дифракции. Падающий рентгеновский пучок коллимировался до размера 0.05 мм в горизонтальном направлении и 0.1 мм в вертикальном направлении с помощью прорезей WC и направлялся на образец через пирофиллитовую прокладку и рентгеновские окна в кювете. Использовался твердотельный детектор Ge с 4096-канальным анализатором, откалиброванный с использованием характеристического рентгеновского излучения Cu, Mo, Ag, La, Ta, Pt, Au и Pb. Диффракционный угол (2Θ) составлял $\sim$5.5°. Перед сжатием образца он калибровался с использованием известных значений межплоскостных расстояний золота. Погрешность калибровки составляла менее 0.0005°. Для получения дифракционных картин с достаточным количеством пиков использовалась специальная колебательная система, с помощью которой пресс совершал повороты на углы в интервале от -3° до +6° [80]. В экспериментах использовались сверхтвердые наковальни 26 мм из WC ("Fujilloy", TF-05) с длиной усеченного края 2.0 мм для сжатия среды давления в виде порошка MgO легированного кобальтом, имеющей форму октаэдра со шлифованными краями и углами с длиной кромки 6.2 мм. Для поддержки боковых сторон наковальни использовались пирофиллитовые прокладки (гаскеты) толщиной 2.0 мм и шириной 3.4 мм. Для нагрева образца использовался трубчатый нагреватель TiB_2 с на-

ружным/внутренним диаметром 1.7/1.1 мм и длиной 2.0 мм. Для контроля температуры использовалась термопара $WRe_{3\%/25\%}$ диаметром 0.05 мм, край которой размещался непосредственно над капсулой с образцом. Во избежание обрыва термопары в ходе сжатия, более толстая проволока термопары (0.15 + 0.10 мм) вводилась через гаскету в среду, находящуюся под давлением.

В качестве исходных материалов использовались синтетические реагенты K_2CO_3 и Na_2CO_3 производства Wako Co Ltd (99,99%) и Fischer Scientific (> 99,5%). Образец, представлявший собой порошок реагента Na_2CO_3 или K_2CO_3, смешивался с порошком золота в соотношении 10:1 по массе в агатовой ступке с добавлением ацетона. Затем порошок спрессовывался в цилиндр высотой 0.5 мм и диаметром 0.9 мм, а затем сушился при температуре 573 K в течение двух часов. Образец помещался в капсулу из h-BN с толщиной стенки 0.15 мм. На пути прохождения рентгеновского луча использовались материалы с низким уровнем поглощения, а именно цилиндры MgO диаметром 1.0 мм и толщиной 0.5 мм и алмазный порошок с размером зерна порядка 5 мкм, загружавшийся в отверстие диаметром 0.7 мм и толщиной 1.0 мм. Сначала ячейка в сборе спрессовывалась почти до максимальной нагрузки пресса без использования нагрева. После этого проходился $P-T$-путь с несколькими циклами нагрева и снятием порошковых дифрактограмм в каждой точек. Значения давлений при высоких температурах рассчитывались исходя из объема элементарной ячейки золота с использованием уравнения состояния, приведенного в работе Соколовой с соавторами [81], с отклонением <0.05 ГПа. Как правило, для расчёта давления использовалось четыре дифракционные линии (111), (200), (220), и (311), 7–10 основных дифракционных линий использовались для расчета объема и параметров ячейки образца.

2.2.2 Рентгеноструктурные эксперименты в алмазной ячейке

Эксперименты на источнике СИ APS Для проведения экспериментов высокого давления использовалась линия 13ID-D ускорителя GeoSoilEnviroCARS, APS, Argonne National Laboratory (Чикаго, США); в этих экспериментах рентгеновский луч с длинной волны (λ) 0.3344 Åфокусировался до размера пятна $\sim 3 \times 5$ мкм. На источнике СИ APS всего было поставлено 4 эксперимента:

два с $CaCO_3$, один при давлениях 35–50 ГПа, другой при 40–105 ГПа с использованием системы нагрева в обоих случаях, один эксперимент с K_2CO_3 также с использованием сиситемы нагрева и один эксперимент с Na_2CO_3 при комнатной температуре.

Для нагревания до температур ∼2000–2500 K использовалась система двустороннего лазерного нагрева Nd:YLF-лазера со сфокусированным лазерным лучом диаметром 20 мкм [82]. Для реализации такого нагрева в образец добавлялся порошкок Pt. Температура измерялась спектрорадиометрически одновременно со снятием рентгеновских дифрактограмм. Полученные спектры аппроксимировались функцией излучения абсолютно черного тела с использованием программного обеспечения T-Rax. Предполагается, что погрешность измерения температуры типична для алмазной ячейки с лазерным нагревом и составляет ∼150 K. Общая продолжительность нагрева составляла около 10–20 мин. После закалки образцы картировались со снятием рентгеновских дифрактограмм. Каждый образец нагревался как минимум в двух зонах. Типичный цикл нагрева включал три стадии:
(1) нагрев до T ∼2000–2500 K со снятием дифрактограмм каждые 100–200 K;
(2) отжиг при T ∼2000–2500 K, после чего обычно наблюдалось появление новых пиков на дифрактограмме;
(3) закалка и картирование области нагрева, с целью обнаружения области с меньшим содержанием Pt и большим количеством $CaCO_3$.

Рентгеновские данные записывались при каждом увеличении давления до, во время и после нагрева, чтобы определить реализовывались ли какие-либо фазовые превращения. Типичное время экспозиции составляло ∼10 секунд. Расстояние от образца до детектора и ориентиация IP-датчика калибровались с помощью LaB_6. Программа Dioptas [83] использовалась для интегрирования двумерных изображений. Характерной особенностью карбонатов является быстрый рост зерен при лазерном нагреве. Это проявляется по двумерным дифракционным изображениям, на которых сплошные линии дебаевских колец превращаются в пятнистые (точечные) линии сразу после начала нагрева (Рис. 2.1). На дифрактограммах видны дифракционные пятна от незначительного количества зёерн, которого явно недостаточно для получения достоверных интенсивностей рефлексов. В силу этого, вместо традиционной процедуры улучшения Ритвельда для анализа данных было использовано бесструктурное уточнение Паули (Pawley) [84] или Ле Байла (Le Bail)[85]. Исходные парамет-

ры элементарной ячейки, использовавшиеся для уточнения, определялись на основе оптимизации структур в рамках теории функционала плотности при заданном давлении.

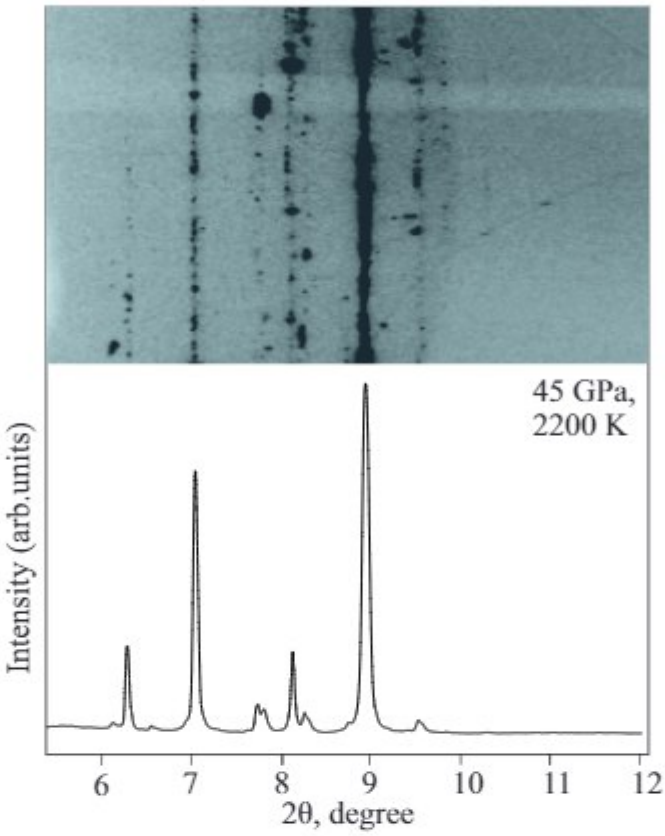


Рисунок 2.1 — Характерное двумерное дифракционное изображение, полученное после начала нагрева $CaCO_3$ при 45 ГПа.

Для создания высокого давления использовались ячейки с алмазными наковальнями, оснащенные плоскими кулетами (cullets) диаметром 200–300 мкм. Рениевые прокладки толщиной ~200 мкм индентировались наковальнями на глубину ~30–40 мкм и затем просверливались лазером в центре углубления, чтобы подготовить камеру для образца диаметром 70–120 мкм.

Для предотвращения образования гидратированных фаз, реагенты Na_2CO_3 или K_2CO_3 отжигались при температуре 523 K в течение 30 часов. В экспериментах со щелочными карбонатами использовались реактивы Fischer Scientific (> 99,5%), в экспериментах с $CaCO_3$ — Alfa Aesar (99.9%) Затем образцы герметизировались и транспортировались в аргоновый перчаточный бокс, в котором и производилась загрузка алмазной ячейки. В случае $CaCO_3$ эти меры предосторожности не предпринимались и загрузка проводилась на воздухе. В процессе загрузки к образцу K_2CO_3 или Na_2CO_3 добавлялось небольшое количество порошка Pt или Au в качестве поглотителя лазерного излучения.

В экспериментах с $CaCO_3$ при давлении 35 и 50 ГПа для аналогичной цели использовалась ирридиевая муфта с несколькими отверстиями диаметром порядка 10 мкм, помещавшаяся в центр камеры между двумя предварительно подготовленными пластинами $CaCO_3$. Отверстия в этой муфте заполнялись карбонатом кальция при сжатии. В этих экспериментах не использовалась специальная среда, передающая давление, или изолятор, т.к. ирридиевая муфта была изолирована от алмазных наковален слоем образца $CaCO_3$. В экспериментах со щелочными карбонатами в ячейку загружался также неон (при давлении 0.2 ГПа), служивший средой передающей давление.

Эксперименты на источнике СИ PETRA Исследование проводились на линии P02.2 синхротрона Petra-III (DESY, Гамбург, Германия) с использованием сфокусированного монохромного пучка с длинной волны 0.29 Å.

Смесь природного магнезита состава $Mg_{0.99}Fe_{0.003}Ca_{0.004}CO_3$ (месторождение Bahia, Бразилия) и химически чистый MgO (99,9 %, Merck) измельчались в мелкий порошок, тщательно перемешивались и помещались внутрь камеры для образцов вместе с небольшим количесвом порошка Pt (99,9 %, Alfa Aesar), использовавшейся в качестве поглотителя лазерного излучения и маркера давления [86].

Эксперименты проводились в симметричных ячейках с алмазными наковальнями с размерами калеты 200 мкм. Рениевые гаскеты обжимались до толщины 30–35 мкм и просверливались лазером в центре, чтобы сформировать камеру для образцов. Алмазные ячейки, использовавшиеся в первом и третьем экспериментах (EXP1, EXP3) имели меньший угол раскрытия и давали возможность снимать только порошковые дифрактограммы.

Все эксперименты проводились следующим образом. Сначала давление повышалось до желаемого значения при комнатной температуре. Затем образец нагревался с использованием техники двухстороннего лазерного нагрева лазером YLR-100-AC (производитель IPG Photonics, мощность 100 Вт, длина волны 1070 нм) в режиме непрерывной генерации с диаметром области однородного нагрева около 10 мкм [87]. Температура измерялась одновременно с обеих сторон алмазной ячейки с использованием спектральной радиометрии; спектры теплового излучения были сопоставлены с функцией излучения Планка серого тела с помощью программного обеспечения T-Rax, разработанного Клеменсом Прешером (C. Prescher).

Полученные дифракционные картины интегрировались в программе Dioptase [83] с целью получения одномерных дифракционных рентгенограмм. Во второй серии экспериментов (EXP2) для сбора монокристальных дифрактограмм использовалась алмазная ячейка с углом раскрытия ±30°. Пошаговое сканирование выполнялось с шагом 0.5°. Обработка полученных данных в программном обеспечении CrysAlisPro (включая программу CrysAlisTabbiner К. Глазырина [https://github.com/DESY-Petra-III/CrysalisTabbiner]) была выполнена с использованием протокола ЭСПЕРАНТО [https:// doi.org/ 10.1107/ S0909049513018621].

2.2.3 Рентгеноструктурные эксперименты при атмосферном давлении

Высокотемпературные порошковые эксперименты Идентификация карбонатных фаз, характеризующихся наличием углерода в sp^3-гибридизованном состоянии, лишь с помощью порошкового рентгеноструктурного метода, в большинстве случаев оказывается затруднительной, в виду сравнительно низкого качества рентгеноструктурных данных, получаемых при высоком давлении. Большинство опубликованных ранее результатов по синтезу sp^3-гибридизованных фаз[1] карбонатов в системах $MgCO_3$ и $FeCO_3$ основывались на сопоставлении теоретически предсказанных структур с экспериментально наблюдаемыми порошковыми дифрактограммами. Например, в работе [88] сообщается о синтезе sp^3-структуры $MgCO_3$ при давлении $\sim$ 80 ГПа и T $\sim$2000 K на основании соответствия её порошковой дифрактограммы теоретическим предсказанной структуре [55].

В отличие от рентгеновской дифракции, КР-спектроскопия даёт непосредственную информацию о имеющихся химических связях и особенно чувствительна к гибридизации углерода (например, [89]). Таким образом, КР-спектроскопия предоставляет независимое доказательство наличия углерода в тетраэдрической координации и должна использоваться вместе с рентгеноструктурным методом для надежной идентификации sp^3-гибридизованных фаз карбонатов. Именно с этой целью в эксперимен-

[1] Далее для краткости мы будем их называть просто sp^3-фазами или sp^3-структурами

тах по синтезу sp^3-гибридизованных фаз $CaCO_3$ и Mg_2CO_4 производилась запись как порошковых рентгеновских дифрактограмм так и КР-спектров.

In situ эксперименты по порошковой дифракции рентгеновских лучей при высоких температурах (HT XRPD) и атмосферном давлении были проведены для кристаллов арагонита с целью оценки возможности появления промежуточных фаз при превращении арагонит→кальцит. Эксперименты проводились на воздухе с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV, с высокотемпературной насадкой Rigaku HT 1500 Использовалось Co$K\alpha_{1+2}$-излучение, $\lambda = 1.7902$ Å, 40кВ/30 мА, геометрия Брэгга–Брентано, датчик PSD D-Tex Ultra.

Тонкий образец порошкообразного арагонита наносился на платиновый держатель размером $20 \times 12 \times 2$ мм^3 с помощью гептановой суспензии. Был исследовн интервал температур 300–873 K с шагом 10 K, средняя скорость нагрева составляла 2.7 K/мин; время накопления на каждом температурном шаге – ~20 мин. Параметры элементарной ячейки арагонита уточнялись методом улучшения Паули с использованием программного пакета Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009) [90] на основе стандартной структурной модели арагонита: пространственная группа $Pmcn$, параметры элементарной ячейки $a = 4.96062, b = 7{,}97006, c = 5{,}74181$ Å и $V = 227{,}011$ Å^3 [91]. Для улучшения использовались отражения, лежащие в области углов 2Θ 10–85°. Улучшения производилось с использованием фиксированных координат атома и параметров изотропного смещения. Фон аппроксимировался полиномом Чебышева 18го порядка. Уточнение параметров элементарной ячейки арагонита проводилось до температуры 713 K, поскольку при более высоких температурах основная часть образца представлена кальцитом и количества арагонита недостаточно для проведения надежного уточнения. Основные коэффициенты тензора теплового расширения были определены с помощью программного обеспечения TEV [92].

Монокристальные эксперименты при комнатной температуре Исследование дифракции рентгеновских лучей монокристаллов и двойников арагонита производилось с использованием четырехкружного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S с излучением MoKα.

2.2.4 КР-спектроскопия в алмазной ячейке

Идентификация карбонатных фаз, характеризующихся наличием углерода в sp^3-гибридизованном состоянии, лишь с помощью порошкового рентгеноструктурного метода, в большинстве случаев оказывается затруднительной, в виду сравнительно низкого качества рентгеноструктурных данных, получаемых при высоком давлении. Большинство опубликованных ранее результатов по синтезу sp^3-гибридизованных фаз[2] карбонатов в системах $MgCO_3$ и $FeCO_3$ основывались на сопоставлении теоретически предсказанных структур с экспериментально наблюдаемыми порошковыми дифрактограммами. Например, в работе [88] сообщается о синтезе sp^3-структуры $MgCO_3$ при давлении $\sim$ 80 ГПа и T $\sim$2000 K на основании соответствия её порошковой дифрактограммы теоретическим предсказанной структуре [55].

В отличие от рентгеновской дифракции, колебательная спектроскопия даёт непосредственную информацию о имеющихся химических связях и особенно чувствительна к гибридизации углерода (например, [89]). Таким образом, спектроскопия комбинационного рассеяния предоставляет независимое доказательство наличия углерода в тетраэдрической координации и должна использоваться вместе с рентгеноструктурным методом для надежной идентификации sp^3-гибридизованных фаз карбонатов. По этой причине в экспериментах по синтезу sp^3-гибридизованных фаз $CaCO_3$ и Mg_2CO_4 производилась запись как порошковых рентеноструктурных, так и КР-спектров.

КР-спектры Mg_2CO_4 измерялись до и после каждого цикла нагрева с помощью спектрометра HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800 VIS (GFZ, Потсдам), оснащенного зеленым (532 нм) Nd:YAG лазером. Для анализа данных использовалось программное обеспечение Fityk [93]. В случае $CaCO_3$, после синтеза и снятия дифрактограмм КР-спектры записывались с использованием лазерного излучения с длиной волны 488 нм (Spectra-Physics), 532 нм (Laser Quantum GEM) и 660 нм (Laser Quantum Ignis), фокусировавшегося на пятне размером 3–4 мкм. Использование трех длин волн позволило однозначно идентифицировать полосы, появляющиеся в результате комбинационного рассеяния. Данное исследование проводилось в Геофизической Лаборатории Института Карнеги (США).

[2]Далее для краткости мы будем их называть просто sp^3-фазами или sp^3-структурами

2.2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование микроструктуры арагонита Исследования проводились в отделе наноструктурированных материалов Института Йоже Стефана (Department for Nanostructured Materials, Jožef Stefan Institute) в Любляне (Словения). Были исследованы как порошкообразные, так и монокристаллические образцы. В поледнем случае исследовались тонкие срезы (001); ориентировка задавалась на основании морфологии кристаллов, огранённых гранями призмы {110} и пинакоида {001}. Тонкие срезы кристаллов с ориентацией (001) размером 2×2 мм вырезались проволочной пилой, монтировались в латунные кольца диаметром 3 мм и фиксировались с помощью эпоксидной смолы. Диски отполировывались до толщины $\sim$ 100 мкм, с углублением до 20 мкм в центре диска. Затем производилось ионное утонению до перфорации с использованием ионов Ar^+ напряжением 4 кВ (Pips Model 691, Gatan Inc., Pleasanton, CA) . Чтобы предотвратить зарядку во время наблюдений, на образцы напылялся тонкий слой углерода.

Исследование проводилось с использованием просвечивающего автоэмиссионного электронного микроскопа с напряжением 200 кВ (JEM 2010F, Jeol Ltd., Токио, Япония) с полюсным наконечником объектива сверхвысокого разрешения. Предел разрешения объектива составляет 1.1 Å, что позволяет получать изображения кристаллической решетки. Изображения высокого разрешения (HRTEM) записывались вблизи первой полосы обратного пропускания, где атомные колонны разрешаются как белые точки в режиме визуализации объектов в слабой фазе. Энергодисперсионная рентгеновская спектрометрия (Link ISIS 300, Oxford Instruments, Оксфордшир, Великобритания) использовалась для проверки локального химического состава образцов. При высоких дозах электронов наблюдалось медленное разложение образца $CaCO_3$.

Анализ продуктов синтеза Mg_2CO_4 При выскокбарическом синтезе Mg_2CO_4 в алмазной ячейке продукты синтеза извлекались из ячейки и подвергались исследованию с помощью метода просвечивающей электронной микроскпии (TEM), с целью подтверждения закаливаемого характера получаемых фаз. Исследование проводилось в Потсдамском Центре им. Гельмгольца

(Helmholtz-Zentrum Potsdam – Deutsches GeoForschungsZentrum, (GFZ), Германия).

Образцы электронно-прозрачной фольги размером 15×10×0.15 мкм изготавливались методом сфокусированного ионного пучка (FIB) (FEI FIB 200 TEM, GFZ Potsdam) примерно из срединных частей областей, подвергавшихся лазерному нагреву в ходе высокобарического эксперимента [94]. Исследования проводились с помощью электронного микроскопа Tecnai G2 F20 X-Twin transmission с электронной пушкой (field emission gun) в качестве источника электронов. Просвечивающий электронный микроскоп был оснащен энергетическим фильтром Gatan Tridiem ™, рентгеновским анализатором EDAX Genesis ™ и высокоугольным кольцевым детектором темного поля Fishione (HAADF) для спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (EELS) и получения изображений с фильтрацией по энергии. Были получены изображения ярких и темных полей, а также изображения высокого разрешения. Электронные структуры каждого элемента были исследованы с использованием спектров характеристических потерь энергии электронами (EELS), собранных на K-краях (K-edge) углерода и кислорода с дисперсией по энергии 0.1 эВ/канал. Дифракционные картины, рассчитанные с помощью быстрого преобразования Фурье (FFT) по изображениям высокого разрешения, использовались для измерения межплоскостных расстояний и углов между плоскими сетками пространственной решетки. Обработка спектров, включающая вычитание фона, устранение многократного рассеяния и деконволюция отношения Фурье, осуществлялись с использованием программного пакета Digital Micrograph.

2.2.6 Сканирующая электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ

Наличие примесей в кристаллах арагонита определялось методами энергодисперсионной сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) и методом электронного микрозондового анализа с дисперсией рентгеновских лучей по длине волны (WDS) в аналитическом центре Института геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук (Новосибирск).

Микрозондовый анализ арагонита проводился на микроскопе CAMECA Camebax Micro, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 30-50 нА и размере электронного пучка 2 мкм. Время накопления для каждого элемента обычно составляло 30 с (15 с для пиков и 15 с для фона с обеих сторон), за исключением Ca (10 с на пике и ± 5 с для фона) и K (20 с на пике с ±10 с для фона). Аналитические данные микрозонда обрабатывались с использованием стандартной процедуры коррекции ZAF-матрицы. Пределы обнаружения (критерий 3σ) находятся в пределах 0.01–0.03 % при типичных аналитических условиях.

Микрозондовый анализ в экспериментах по синтезу Mg_2CO_4 проводился с использованием микроскопа JEOL Hyperprobe JXA-8500F EMP с эмиссионным катодом. Ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, ток пучка – 10 нА, размер пучка 0.5–10 мкм. В качестве стандартов использовались доломит, кальцит и сидерит с известными составами.

Исследования образцов методом сканирующей электронной микроскопии проводилось с использованием системы микроанализа Oxford Instruments INCA Energy 350 с не содержащим жидкого азота кремниевым дрейфовым детектором большой площади EDS X-Max-80, установленным на SEM JEOL JSM-6510LV. Время накопления при записи EDS спектров составляло 30 с, при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 1 нА и диаметре пучка – 2–3 мкм. Спектры EDS оптимизировались для количественной оценки с использованием стандартной XPP процедуры, включенной в программное обеспечение INCA Energy 350.

Глава 3. Структуры карбонатов с sp^2-гибридизованным углеродом

Автором диссертации были проведены теоретические исследования высокобарических переходов карбонатов $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $FeCO_3$, $PbCO_3$, Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3. Новые структуры были обнаружены для всех перечисленных соединений. Наиболее богатым в отношении новых структур, как стабильных, так и метастабильных, оказался карбонат кальция, в силу чего ему посвящена большая часть настоящей главы.

С целью проверки теоретических результатов были поставлены высокобарические эксперименты с $CaCO_3$, Na_2CO_3 и K_2CO_3. В отношении $CaCO_3$ было также проведено исследование микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии.

3.1 $CaCO_3$

3.1.1 $CaCO_3$-VII и арагонит-II

Предсказания структур, выявившие дополнительную фазу, появляющуюся на фазовой $P-T$ диаграмме между полями арагонита и пост-арагонита $CaCO_3$ [48], послужили для нас стимулом к проведению экспериментальных и теоретических исследований в этом интервале давлений. В силу симметрии новая фаза была обозначена $CaCO_3$-$P2_1/c$-l. Здесь нужно отметить, что обозначение теоретически предсказанных фаз стабильных в области высоких давлений их пространственными группами является общепринятым, и в диссертации также будет использоваться этот способ обозначения. Дополнение $-l$ в названии фазы, обусловлено, тем что в области давлений выше 75 ГПа была обнаружены структура с аналогичной симметрией, обозначенная $CaCO_3$-$P2_1/c$-h [48].

Необходимо отметить, что в цитируемой работе [48] для новой фазы $CaCO_3$-$P2_1/c$-l были проведены расчёты энтальпии в приближении статических атомов, т.е. без учёта влияния температуры. Как будет показано на примере

$CaCO_3$, в некоторых случаях верхняя граница стабильности предсказанных фаз может ограничиваться температурой в 100–200 K, несмотря на широкий интервал стабильности по давлению. По этой причине, нами были проведены расчёты фононных спектров и энергии Гиббса для этой и других известных фаз $CaCO_3$.

Предсказание структур В качестве теста используемой методики были проведены расчеты по предсказанию структур при атмосферном давлении с числом формульных единиц, равным двум, трем, четырем, пяти и шести. Эти расчёты выявили структуру кальцита в качестве наиболее выгодной при 0 ГПа, что соответствует действительности.

Помимо структуры арагонита, пост-арагонита и структуры *Pnma*, ранее обнаруженной в работе [48], расчеты при давлениях 20, 40 и 60 ГПа выявили новую структуру, катионный массив которой, подобно арагониту, характеризуется топологическим типом NiAs и пространственной группой $P2_1/c$ (Рис. 3.1). В силу структурной аналогии с арагонитом этой модификации было присвоено название *арагонит-II*. Структурные данные арагонита-II представлены в Таблице 1.

Арагонит-II является наиболее энергетически выгодной модификацией $CaCO_3$ в интервале давлений 32–46 ГПа в приближении статических атомов (Рис.3.2). Дисперсионные кривые фононов арагонита-II и $P2_1/c$-I характеризуются отсутствием мнимых частот, что свидетельствует о их динамической стабильности (Рис. 3.3). Несмотря на одинаковую симметрию и близкие значения энтальпий арагонита-II и $P2_1/c$-I, эти две структуры существенно различны (Рис. 3.4).

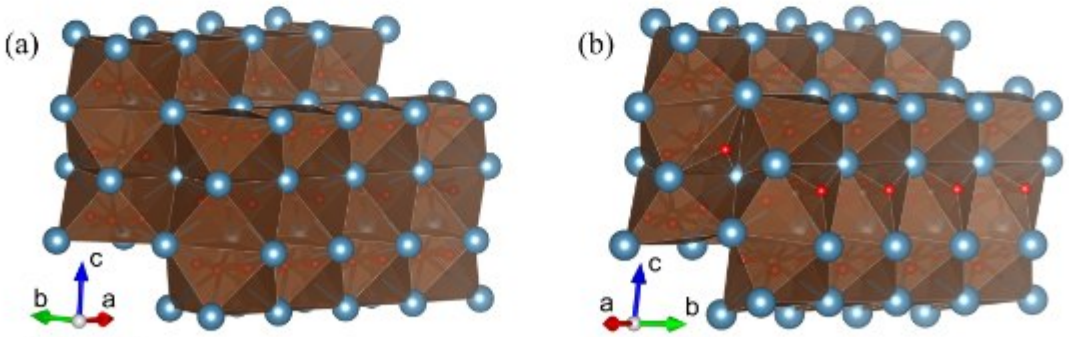


Рисунок 3.1 — Катионное окружения вокруг $[CO_3]$-треугольников в структурах арагонита (a) и арагонита-II (b).

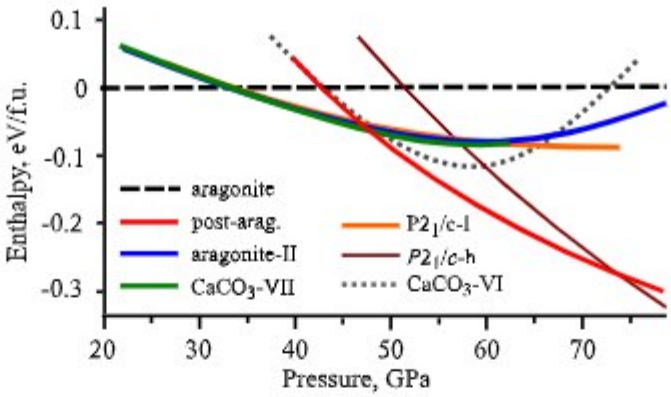


Рисунок 3.2 — Зависимости энтальпий от давления для полиморфных модификаций $CaCO_3$; значения энтальпий нормализованны на энтальпию арагонита; f.u. – formula unit

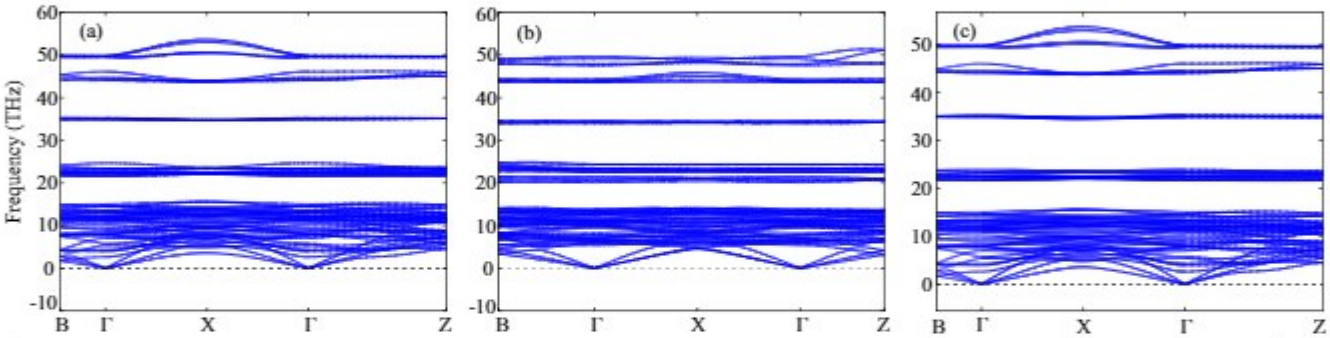


Рисунок 3.3 — Дисперсионные кривые фононов арагонита-II при 40 ГПа (a), $CaCO_3$-VII при 50 ГПа (b) и $CaCO_3$-$P2_1/c$-I при 50 ГПа (c).

Экспериментальные результаты Дифрактограммы $CaCO_3$, снятые при давлении 35 и 50 ГПа, до, во время и после нагрева, показаны на Рисунке 3.5. Рентгенограммы до нагрева характеризуются наличием отчетливых симметричных пиков иридия, помимо которых на дифрактограммах представлено лишь несколько дополнительных пиков (Рис. 3.5a,d). Идентификация карбонатной фазы в этом случае затруднена из-за уширения пиков, которое, по-видимому, вызвано наличием сильных напряжений в образце, накопившихся в результате сжатия при комнатной температуре или даже частичной аморфизацией образца. После первых минут нагрева при температуре 1400–2200 K дифракционная картина изменяется и появляются новые пики, интенсивность которых увеличивается в ходе нагрева (Рис. 3.5b,e). Число и положение пиков на рентгенограммах существенно не изменялось ни в процессе нагрева, ни после закалки образца до комнатной температуры (Рис. 3.5b-f). При комнатной температуре дифракционные данные копились под разными углами при вращении алмазной ячейки на угол, достигавший 10°. Для экспериментов при 35 и 50 ГПа три

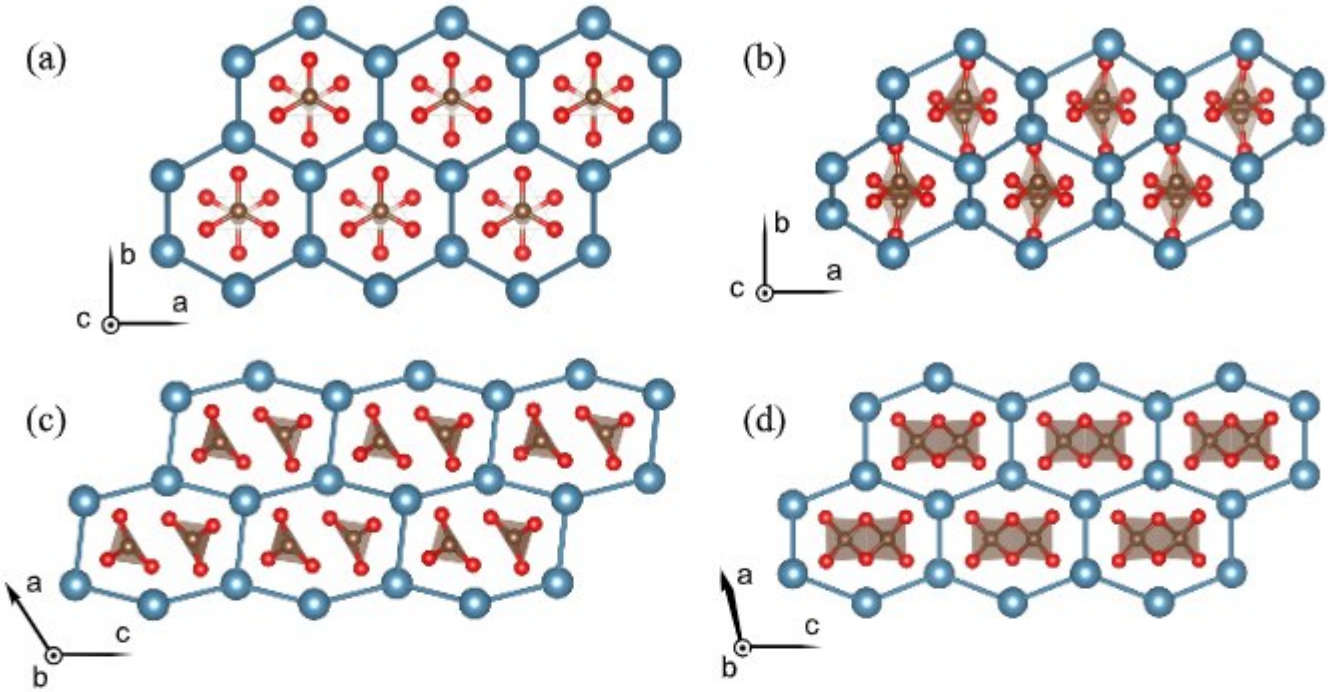


Рисунок 3.4 — Сравнение кристаллических структур арагонита (a), арагонита-II (b), $P2_1/c$-l (c) и $P2_1/c$-h (d).

Таблица 1 — Структурные данные модификаций арагонит-II и $CaCO_3$-VII

Фаза пр.гр.	P (ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
арагонит-II	35	$a = 5.13$	$b = 6.16$	$c = 5.45$	Ca1	0.721	0.885	0.798
$P2_1/c$		$\alpha = 90.00$	$\beta = 101.23$	$\gamma = 90.00$	C	0.77	0.193	0.414
					O1	0.417	0.689	0.527
					O2	0.74	0.509	0.896
					O3	0.031	0.799	0.14
$CaCO_3$-VII	50	$a = 4.807(2)$	$b = 3.354(0)$	$c = 10.405(6)$	Ca1	0.302	0.668	0.601
$P2_1/c$		$\alpha = 90.00,$	$\beta = 105.06(1)$	$\gamma = 90.00$	C1	0.180	0.563	0.863
					O1	-0.082	0.682	0.833
					O2	0.385	0.789	0.846
					O3	0.196	0.285	-0.049

дифрактограммы, снятые после закалки при углах ω равных −10°, 0°, 10° суммировались с целью получения большего количества видимых пиков.

Полученные дифрактограммы были проанализированы с помощью бесструктурного уточнения Паули, результаты которого представлены на Рисунке 3.6. Параметры элементарной ячейки, использовавшиеся для улучшения, предварительно оптимизировались в рамках теории функционала плотности.

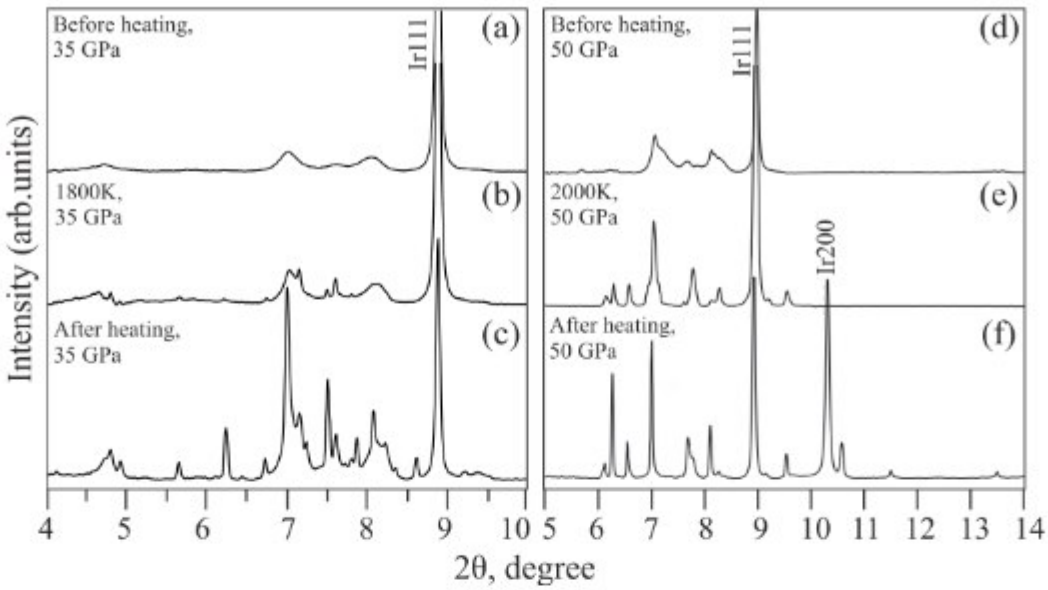


Рисунок 3.5 — Дифрактограммы $CaCO_3$, снятые при давлениях 35 и 50 ГПа: (a,d) – до; (b,e) – во время, (c,f) – после нагрева.

50 ГПа Результаты индицирования дифрактограммы, снятой при давлении 50 ГПа (Рис. 3.6a), однозначно свидетельствует о наличии пиков пост-арагонита и некоторой дополнительной фазы, а возможно и нескольких фаз. Все попытки индицирования этой дифрактограммы на основе структурных данных полиморфных модификаций $CaCO_3$ стабильных при давлении ~50 ГПа, среди которых $CaCO_3$-VI, арагонит-II, $P2_1/c$-l, $P2_1/c$-h не увенчались успехом. Неожиданно, приемлемое соответствие показала структура с параметрами решётки $P2_1/c$-h, а координатами атомов $P2_1/c$-l, которая была случайно сгенерирована в ходе нашего анализа (Таблица 1). Результаты улучшения Паули показаны на Рисунке 3.6a, параметры решётки, полученные на основе улучшений – в Таблице 15 (Приложение A). Данной полиморфной модификации нами было присвоено название $CaCO_3$-VII. В следующем разделе будут приведены результаты термодинамических расчётов, подтверждающие стабильность $CaCO_3$-VII при давлении 50 ГПа.

35 ГПа Как и для дифрактограммы, снятой при 50 ГПа, все попытки индексации дифрактограммы при 35 ГПа на основе единственной полиморфной модификации $CaCO_3$ не увенчались успехом. Ни одна из возможных комбинаций двух полиморфных модификаций также не дала приемлемого соответствия. Среди комбинаций трех модификаций наилучшее соответствие показала смесь $CaCO_3$-VII + арагонит-II + арагонит (Рис. 3.6b). Наличие

нескольких низко-симметричных фаз в смеси делает индексацию дифрактограммы неоднозначной, однако, образование в эксперименте именно этих трёх фаз подтверждается результатами расчётов энергии Гиббса, которые будут представлены в следующем разделе.

Подводя итог анализа экспериментальных данных, можно заключить что присутствие фазы $CaCO_3$-VII фиксируется и при 50 ГПа, и при 35 ГПа, в то время как арагонит-II был отмечен лишь при 35 ГПа, из чего следует, что поле стабильности арагонита-II лежит при более низких давлениях по сравнению с $CaCO_3$-VII.

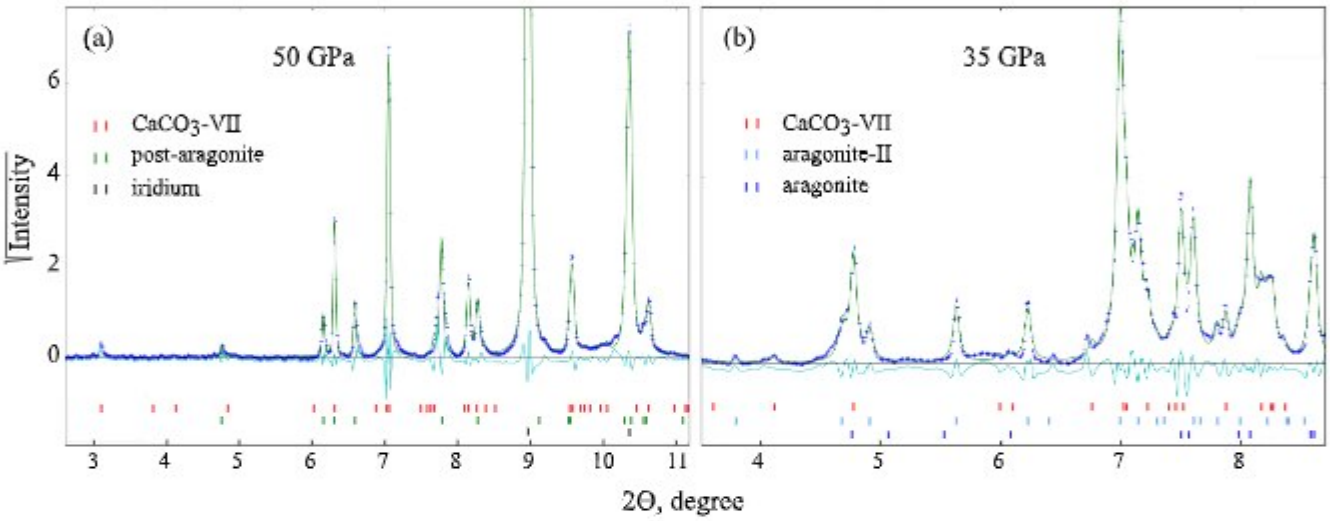


Рисунок 3.6 — Результаты улучшения Паули после нагрева при 50 ГПа (a) и при 35 ГПа (b); синие крестики — экспериментальная дифрактограмма, зеленая линия — улучшение Паули, голубая линия — разностный график; красными, зелеными, черными, синими и голубыми штрихами показаны положения пиков $CaCO_3$-VII, пост-арагонита, иридия, арагонита-II и арагонита, соответственно.

Расчёты энергии Гиббса Фазовая диаграмма $CaCO_3$, построенная на основе расчёта энергий Гиббса в рамках квазигармонического приближения, представлена на Рисунке 3.7. Согласно этой диаграмме поле стабильности $CaCO_3$-VII простирается от 30 ГПа до 45–50 ГПа; арагонит-II является низкотемпературной модификацией, стабильной при температурах не выше 250 K, и в интервале давлений 30–40 ГПа. Данные фазовые соотношения согласуются с наблюдаемыми в эксперименте .

В $P-T$-координатах экспериментальные точки при 50 ГПа попадают на моновариантную кривую равновесия фаз $CaCO_3$-VII и пост-арагонит (Рис. 3.7), и действительно на этих дифрактограммах нами было отмечено присутствие

этих двух фаз. Экспериментальные точки при 35 ГПа после закалки близки к нонвариантной точке равновесия арагонита, $CaCO_3$-VII и арагонита-II (Рис. 3.7), что также согласуется с результатами индицирования.

Последующие работы, среди которых можно отметить [95; 96], подтвердили корректность проведённого нами определения структуры фазы $CaCO_3$-VII и её поля устойчивости.

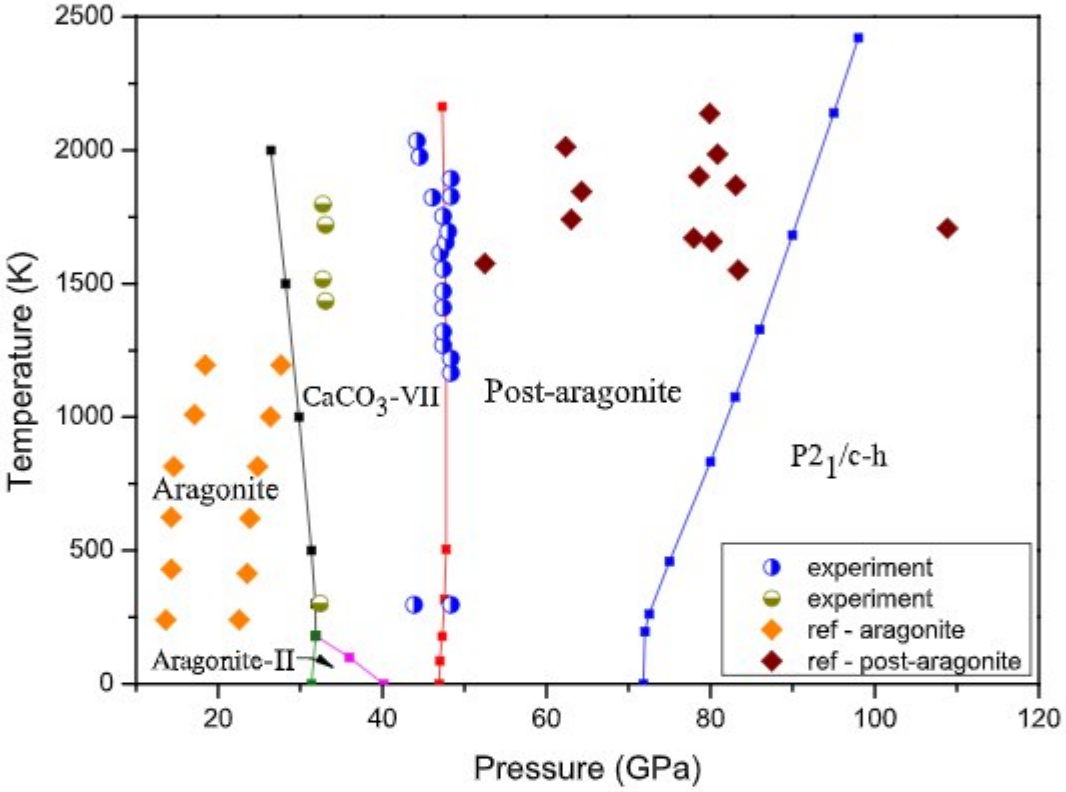


Рисунок 3.7 — Рассчитанная фазовая диаграмма $CaCO_3$ с вынесенными экспериментальными точками и референсными точками арагонита и пост-арагонита из работ [16] и [12; 97], соответственно.

Структурная эволюция $CaCO_3$ при увеличении давления Как уже отмечалось, катионный массив кальцита относится к топологическому типу NaCl (B1), а катионный массив арагонита — к типу NiAs (B8) [8]. Катионный массив пост-арагонита относится к топологическому типу CsCl (B2) [29], таким образом переход кальцит→пост-арагонит соответствует переходу B1→B2, который реализуется для широкого круга бинарных соединений [98]. Уникальность полиморфизма $CaCO_3$ заключается в большом количестве промежуточных

структур, реализующихся на пути этого перехода. С учётом арагонита-II и $CaCO_3$-VII, таких структур насчитывается семь. На Рисунке 3.8 суммированы данные относительно переходов между ними.

При переходе от кальцита к пост-арагониту координационное число (КЧ) углерода по кальцию в промежуточных структурах увеличиваются от 6 до 8:

КЧ	6	6,7	7	8
фаза	I, II, араг.	III, IIIb	VI, VII, араг.-II	п.-араг.

Среди структур, занимающих промежуточное место между кальцитом и пост-арагонитом, только арагонит характеризуется широко распространённой топологией катионного массива с многочисленными примерами среди бинарных соединений. Топологии других промежуточных структур весьма специфичны, и нам не удалось отыскать их аналогов. С целью ответа на вопрос, насколько уникальны эти структуры нами был проведён автоматизированный поиск их топологических аналогов среди представителей базы данных ICSD, результаты которого представлены в следующем Разделе.

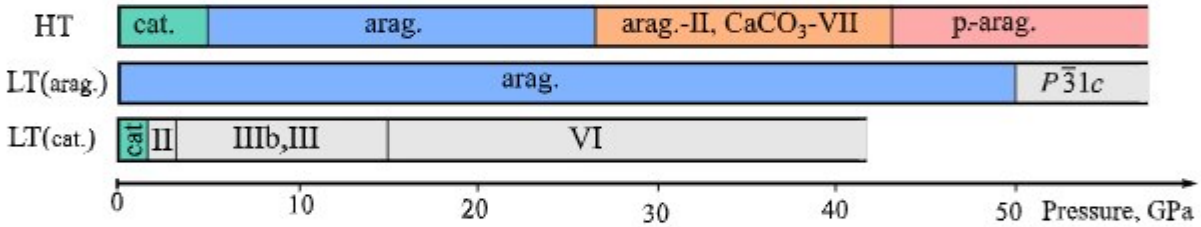


Рисунок 3.8 — Схема фазовых переходов $CaCO_3$; стабильные фазы показаны цветом, метастабильные — выделены серым; cat., arag., p.-arag — кальцит, арагонит и пост-арагонит, соответственно; HT, LT(cat.), LT(arag.) — результаты высокотемпературных экспериментов и экспериментов при комнатной температуре для кальцита [49; 50; 52] и арагонита [18], соответственно.

3.1.2 Метастабильные модификации $CaCO_3$-II, III, IIIb, VI

Метастабильный характер фаз $CaCO_3$-II, III, IIIb и VI [49; 50; 99; 100] подтверждается проведёнными расчётами энтальпий (Рис. 3.9). При атмосферном давлении и температуре 0 K кальцит является наиболее энергетически выгодной полиморфной модификацией $CaCO_3$, арагонит же — наименее выгодной.

Энтальпии остальных модификаций имеют промежуточные значения и увеличиваются в следующем ряду: H(кальцит) $<$ H($CaCO_3$-II) $<$ H($CaCO_3$-IIIb) $<$ H($CaCO_3$-VI) $<$ H($CaCO_3$-III) $<$ H(арагонит).

При давлении 2 ГПа, $CaCO_3$-VI и $CaCO_3$-III становятся менее выгодными, чем арагонит, а при давлении выше 4 ГПа арагонит становится наиболее выгодной модификацией (Рис. 3.9). $CaCO_3$-II, -IIIb, -III, -VI не имеют интервалов давления, в которых их энергия была бы ниже энергии кальцита или арагонита, однако, в диапазоне давлений 3–5 ГПа энтальпии кальцита, $CaCO_3$-II, IIIb, III и арагонита различаются не значительно, не более чем на 0.025 эВ/ф.е. Столь несущественная малая разница энергий обусловливает появление метастабильных модификаций $CaCO_3$-II, III и IIIb при давлениях выше 2 ГПа в экспериментах без нагрева.

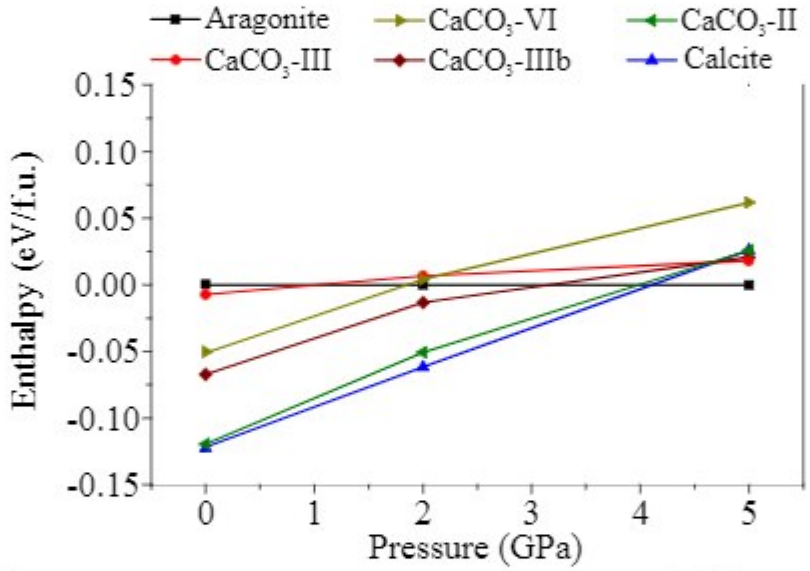


Рисунок 3.9 — Зависимость энтальпий модификаций $CaCO_3$ от давления, нормированные на энтальпию арагонита.

Помимо термодинамической существует и структурная причина, определяющая появление метастабильных модификаций $CaCO_3$. Проведенный топологический анализ показал, что катионные массивы структур $CaCO_3$-II, -III относятся к тому же топологическому типу B1[1], к которому относится кальцит (Рис. 3.10), что объясняет их образование в экспериментах, при комнатной температуре. В отсутствии нагрева амплитуды колебаний атомов не достаточно

[1]Данное выражение является не совсем строгим, т.к. конечно, B1 — это обозначение структурного типа по Strukturberich, а не обозначение топологического типа. Однако, в виду того, что обозначения Strukturberich знакомы широкому кругу читателей, и особенно распространены в работах, посвященных фазовым переходам при высоких давлениях, мы будем пользоваться ими, в тех случаях когда топологический тип соответствует хорошо известной структуре

высоки, чтобы обеспечить трансформацию кальцита в арагонит, в результате система скатывается не в глобальный (наиболее глубокий), а в локальный энергетический минимум, который может быть достигнут при имеющихся амплитудах колебаний. Необходимо отметить, что в случае сжатия арагонита при комнатной температуре образования структур $CaCO_3$-II и $CaCO_3$-III не наблюдается (Рис. 3.8). Это объясняется тем, что их локальные минимумы достаточно далеки от минимума арагонита, чтобы быть достигнутыми при комнатной температуре.

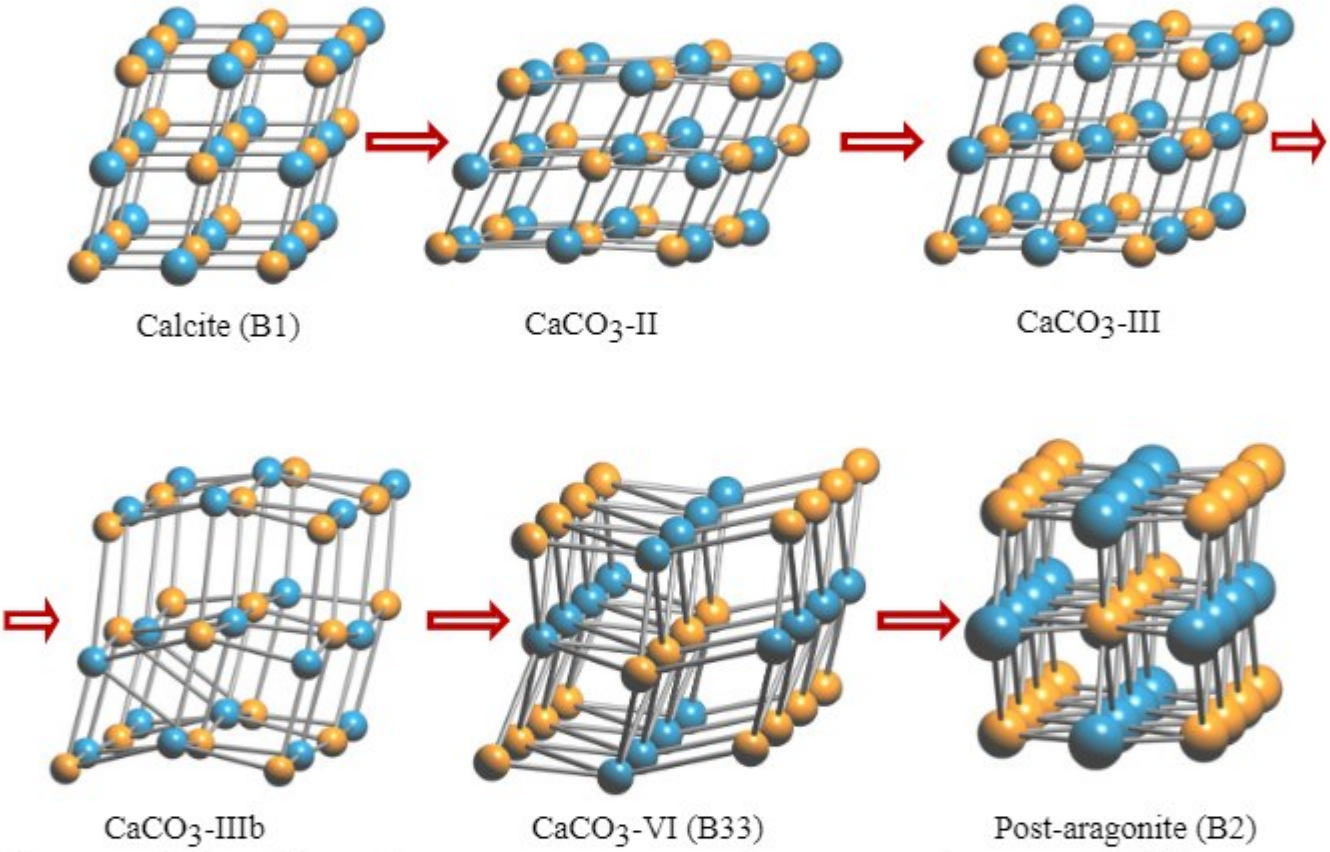


Рисунок 3.10 — Упрощённые сетки полиморфных модификаций $CaCO_3$; атомы кальция показаны синими шарами, центры карбонатных групп — желтыми.

Структура $CaCO_3$-IIIb характеризуется уникальной для бинарных соединений топологией упрощённой сеткой **tcj/hc**. Эта сетка имеет сходство с сеткой структуры B1, но координационные числа некоторых узлов увеличены с шести до семи (Рис. 3.10). Структурное сходство вместе с близкими значениями энтальпий позволяет объяснить совместное появление фаз $CaCO_3$-III и -IIIb в эксперименте [99]. Здесь можно отметить, что согласно имеющимся экспериментальным данным, в зависимости от скорости сжатия в эксперименте может реализовываться либо смесь фаз $CaCO_3$-III+$CaCO_3$-IIIb либо же одна фаза $CaCO_3$-III [101].

Катионный массив следующей по давлению метастабильной модификации $CaCO_3$-VI соответствует типу B33 (Таблица 16 - Приложение A), в котором все узлы характеризуются координационными числами равным семи. Сетка структуры B33 занимает промежуточное положение между сетками структур B1 и B2 и многие бинарные соединения, например, халькогениды Ge, Sn, Pb, Ca, Sr и Ba при сжатии претерпевают переходы B1→B33→B2 [102]. Имеющиеся результаты МД-моделирования свидетельствуют также о локальном образовании фазы B33, на границе зерен фаз B1 и B2 [103].

На основе проведённого рассмотрения может быть записан полный тренд изменения структуры при увеличении давления:

$$\text{B1} \rightarrow \mathbf{tcj/hc} \rightarrow \text{B33} \rightarrow \text{B2}.$$

Графически изображение этого тренда представлено на Рисунке 3.10.

Теперь рассмотрим топологию обнаруженной в эксперименте фазы $CaCO_3$-VII и её соотношение со структурой $CaCO_3$-$P2_1/c$-l (Табл. 16 – Приложение A). Две этих структурно близких модификации характеризуются различными топологиями упрощенных сеток. Катионный массив структуры $CaCO_3$-$P2_1/c$-l характеризуется тем же топологическим типом, что и катионный массив метастабильной модификации $CaCO_3$-VI . Таким образом модификацию $CaCO_3$-VI можно рассматривать как некоторый аналог стабильной фазы $CaCO_3$-VII и в виду этой структурной близости можно предполагать, что переход от фазы VI к фазе VII может быть реализован при сравнительно невысоких температурах. Топологические индексы катионного массива структуры $CaCO_3$-VII – 77TS (Табл. 16 – Приложение A). Аналогичными индексами характеризуются полные или упрощенные сетки монацита (Ce, La, Nd, Th)[PO_4], RhSi, высокобарической модификация $CaSO_4$, $BaSO_4$, FeB, CoB и низкотемпературной модификации $HaAlO_4$.

3.1.3 Предсказание структур гексагонального арагонита и гексагонального кальцита

В этом и последующем Разделе будет рассмотрено ещё две метастабильные модификации $CaCO_3$, структуры которых были полученных в наших

расчётах и которым были присвоены название *гексараг* (гексагональный арагонит) и *гексит* (гексагональный кальцит).

Гексараг был обнаружен при МД-моделировании арагонита. В этих расчётах арагонит оставался стабилен до температур 700–800 К, усреднённые параметры элементарной ячейки арагонита приведены в Таблице 17 - Приложение А. При температуре 800 К, после почти 6000 временных шагов, наблюдался поворот $[CO_3]$ треугольников на 30° и их смещение со своих первоначальных позиций в направлении [001][2], в результате чего симметрия структуры увеличилась до гексагональной $P6_322$. Новая фаза оставалось стабильной в МД-расчётах до температуры 1000 К. При более высоких температурах наблюдался переход в динамически разупорядоченное состояние.

Новая фаза была закалена с температуры 800 К до 0 К с шагом 100 К. Изменение параметров ячеек при закалке, приведены в Таблице 17 - Приложение А. Никаких структурных изменений при закалке не наблюдалось; кривые дисперсии фононов подтверждают динамическую стабильность новой фазы в области низких температурах (Рис. 3.11а). В силу структурного сходства новой фазы с арагонитом и ее гексагональной симметрии ей было присвоено названа *гексараг*. Структурные параметры гексарага представлены в Таблице 18 - Приложение А.

В силу повсеместного развития наноразмерного двойникования в образцах арагонита, которое будет подробно рассмотрено в Разделе 3.1.7, нами также было проведено МД-моделирование $2O$-политипа арагонита, который представляет собой арагонит, сдвойникованный по каждой второй плоскости (110). Переход сдвойникованного политипа в структуру гексарага наблюдался при существенно более низких температурах ∼300–400 К.

Обнаруженная структура гексарага не является новой, ранее она была зафиксирована в расчётах по МД-моделированию на основе эмпирических потенциалов арагонита [104; 105]. В зависимости от используемого потенциала фазовый переход от арагонита к гексарагу наблюдался при 500 К [104] и 1706 К [105]; первая величина значительно ниже, вторая значительно выше температуры превращения арагонита в кальцит. Температура перехода, полученная в наших расчётах равна 800 К, что точно соответствует температуре, при которой согласно экспериментальным данным наблюдается превращение арагонита

[2]Здесь и далее под направлением [001] арагонита подразумевается направление, перпендикулярное плоскости плотно-упакованных слоёв

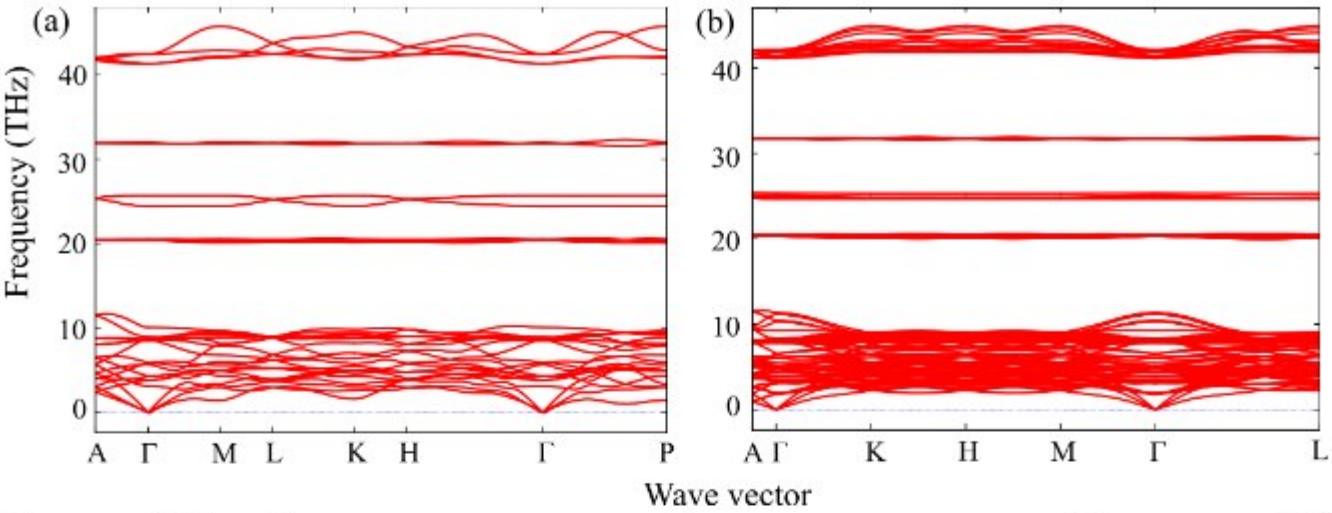


Рисунок 3.11 — Дисперсионные кривые фононов для гексарага (a) и гексита (b) при давлении 0 ГПа.

в кальцит [9]. На основе близкого соответствия температур двух этих переходов, можно предполагать образование гексарага в качестве промежуточной короткоживущей фазы, появляющейся в ходе превращении арагонита в кальцит. Здесь можно отметить, что это предположение нашло косвенное подтверждение в последующей работе М. Бруно с соавторами [106], в которой было проведено МД-моделирование эпитаксического срастания кальцита и арагонита и было показано образование нано-размерной прослойки гексарага вдоль плоскости эпитаксии (001).

Структура гексарага является промежуточной между структурами арагонита и кальцита. Как в структуре арагонита, расположение атомов Ca в структуре гексарага соответствует плотнейшей двухслойной упаковке (Рис. 3.12a). Со структурой кальцита структуру гексарага роднит расположение $[CO_3]$-треугольников относительно плотно-упакованных слоёв; в обоих структурах $[CO_3]$-треугольники расположены на середине расстояния между соседними слоями атомов Ca (Рис. 3.12b), в то время как в структуре арагонита они расположены на 1/3 этого расстояния. Структуру арагонита можно превратить в структуру гексарага повернув $[CO_3]$ треугольники на 30° и сдвинув их в направлении [001] на высоту равную 1/6 расстояния между плотно-упакованными слоями (Рис. 3.13).

Продолжая анализ возможного расположения $[CO_3]$ треугольников между плотноупакованными слоями, рассмотрим минерал паральстонит — $CaBa(CO_3)_2$ [107]. В структуре этого минерала, атомы Ca и Ba образуют двухслойную плотнейшую упаковку, $[CO_3]$-треугольники находятся на трёх

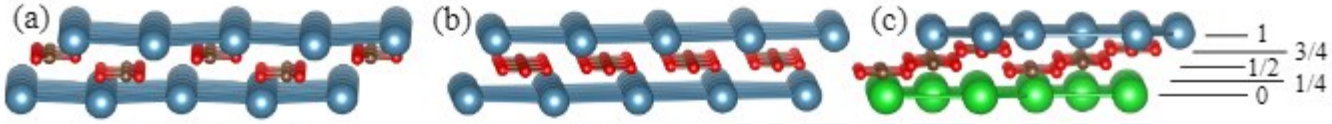


Рисунок 3.12 — Расположение $[CO_3]$ треугольников между соседними плотноупакованными слоями атомов Ca в кристаллических структурах арагонита (a), гексараґа (b) и паральстонита (c); атомы Ca показаны синим цветом, Ba — зеленым, O — красным и C — коричневым; цифры справа — высота в относительных единицах.

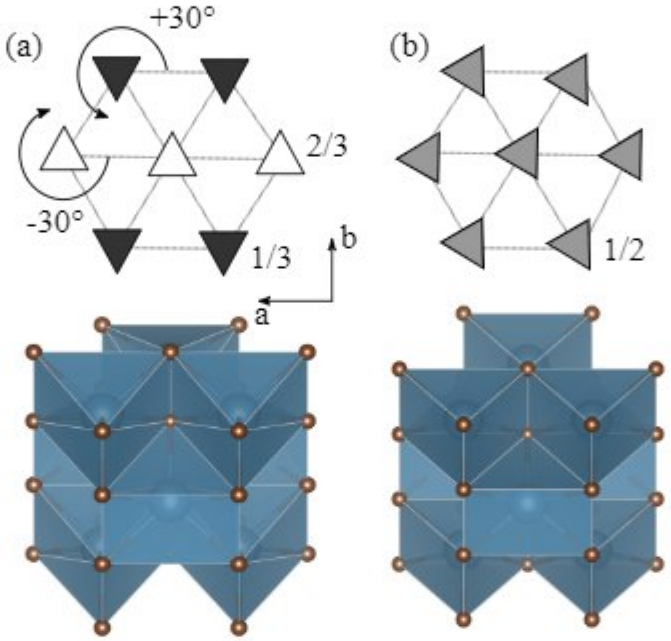


Рисунок 3.13 — Кристаллические структуры арагонита (a) и гексараґа (b); верхний ряд — массив $[CO_3]$-треугольников, нижний ряд — подрешетки Ca и C с обведёнными координационными полиэдрами; цвета и цифры около треугольников отражают их высоту относительно плотноупакованного слоя атомов Ca, стрелки — направление вращения $[CO_3]$-треугольника при превращении арагонита в гексараґ.

различных высотах: 1/2, 1/4 и 3/4 (за единицу принято расстояние между плотноупакованными слоями). Энергетическая оптимизация структуры $CaCO_3$, построенной на основе структуры паральстонита путём замены всех атомов Ba на атомы Ca, преобразует ее в структуру гексараґа.

Энергетические соотношения гексараґа, арагонита и кальцита Выше было отмечено, что расположение атомов в структуре гексараґа является промежуточным между таковым в структуре кальцита и арагонита. Аналогичным оказывается и соотношение плотностей и энергий этих трёх фаз.

Во всём диапазоне температур при при 0 ГПа имеет место соотношение:
ρ(кальцит)<ρ(гексараг)<ρ(арагонит),
H(кальцит)<H(гексараг)<H(арагонит) (Таблица 2).
G(кальцит)<G(гексараг)<G(арагонит) (Рис. 3.14).

При 0.5 ГПа гексараг становится менее энергетически выгоден чем арагонит и во всем интервале температур наблюдается соотношение:
G(кальцит)<G(арагонит)<G(гексараг).

При 1 ГПа наиболее энергетический выгодной фазой становится арагонит:
G(арагонит)<G(кальцит)<G(гексараг) (Рис. 3.14).

Таким образом, гексараг не имеет $P-T$ поля устойчивости и в отличие от арагонита является метастастабильной фазой во всём интервале давлений и температур (Рис. 3.15).

Таблица 2 — Плотности (ρ) и энтальпии (H) политипов арагонита при 0 ГПа и 0 К.

	арагонит	кальцит ($3R$)	гексараг ($2H$)	$4T$	$5T$	гексит ($6H$)
ρ, кг/м^3	2836	2614	2583	2599	2601	2606
H, эВ/ф.е.	-37.36	-37.48	-37.41	-37.44	-37.45	-37.451

Полученные результаты объясняют причину двухуровневого расположения [CO_3]-треугольников между плотноупакованными слоями в структуре арагонита (Рис. 3.13a). Благодаря такому расположению координационное число атомов кальция по кислороду оказывается равным девяти, в то время как в структурах гексарага и кальцита оно равно шести. Увеличение координационного числа обусловливает увеличение плотности, за счёт чего арагонит оказывается более энергетически выгодной фазой чем кальцита при повышенных давлениях. Пример гексарага показывает, что если бы в структуре арагонита [CO_3]-треугольники располагались на одном уровне (Рис. 3.13b), то такая структура была бы более симметричной и более энергетически выгодной чем арагонит при атмосферном давлении, однако она не имела бы своего поля устойчивости в $P-T$ координатах. Таким образом, двухуровневое распределение, обычно опускающееся в шариково-стержневых университетских моделях

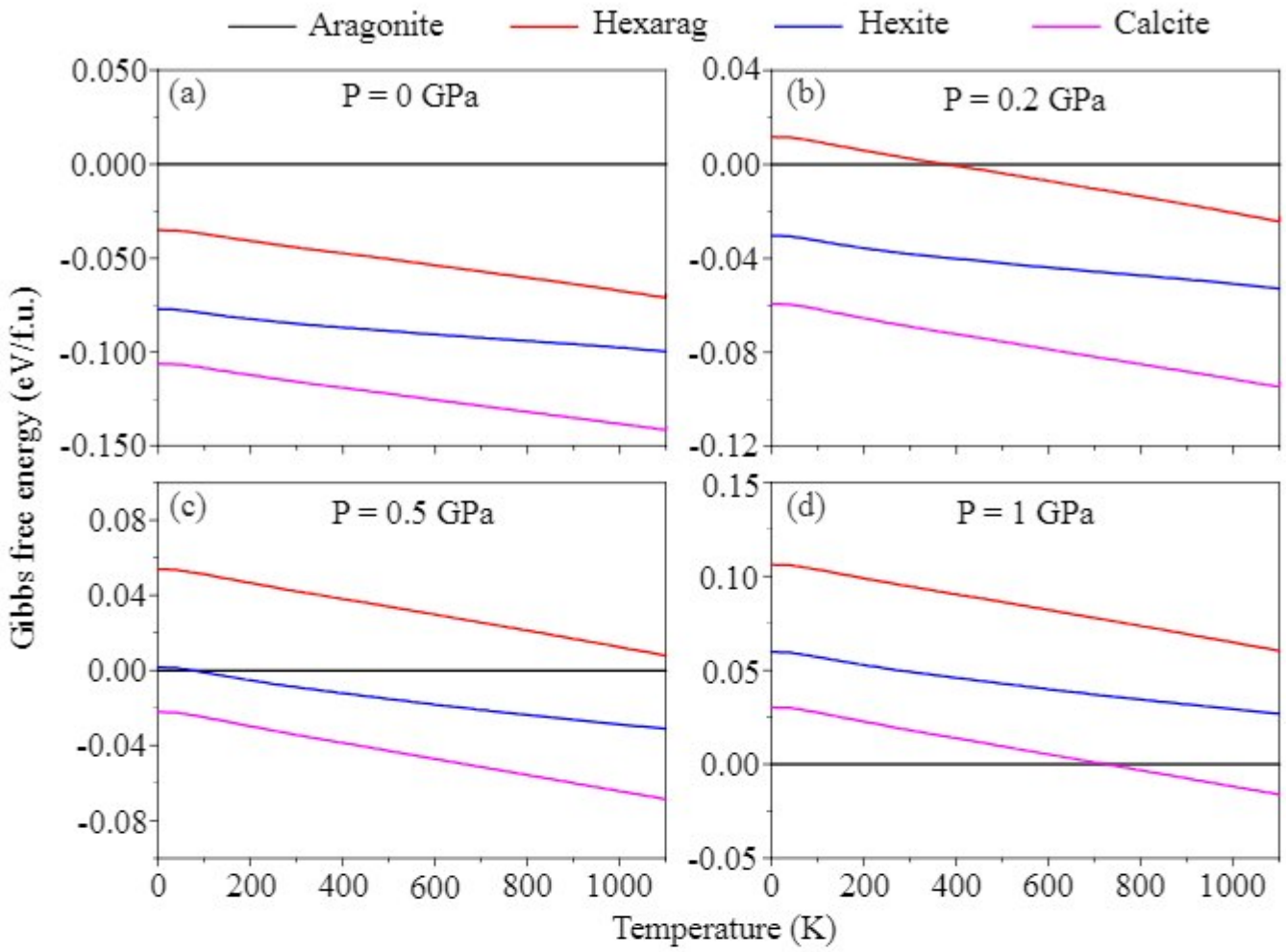


Рисунок 3.14 — Зависимости энергии Гиббса от температуры различных полиморфных модификаций $CaCO_3$, нормированные на энергию арагонита при 0 (a), 0.2 (b), 0.5 (c) и 1 (d) ГПа.

и зачастую не упоминающееся в учебниках по минералогии, имеет жизненно важное значение для структуры арагонита.

Топологические аналоги гексарага Существует множество изоструктурных аналогов арагонита. В качестве наиболее известных можно отметить структуры карбонатов MCO_3 (M = Sr, Ba, Pb, Eu), боратов MBO_3 (M = La, Ce, Nd) и нитратов (α-KNO_3) [29]. 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 топологией гексарага – $Pb_{0.75}[BO_{2.25}]$ с дефицитом кислорода и свинца, характеризующийся пространственной группой $P3_12$ [108]. Аналогично гексарагу эта фаза появляется в области высоких температур, где она была зафиксирована

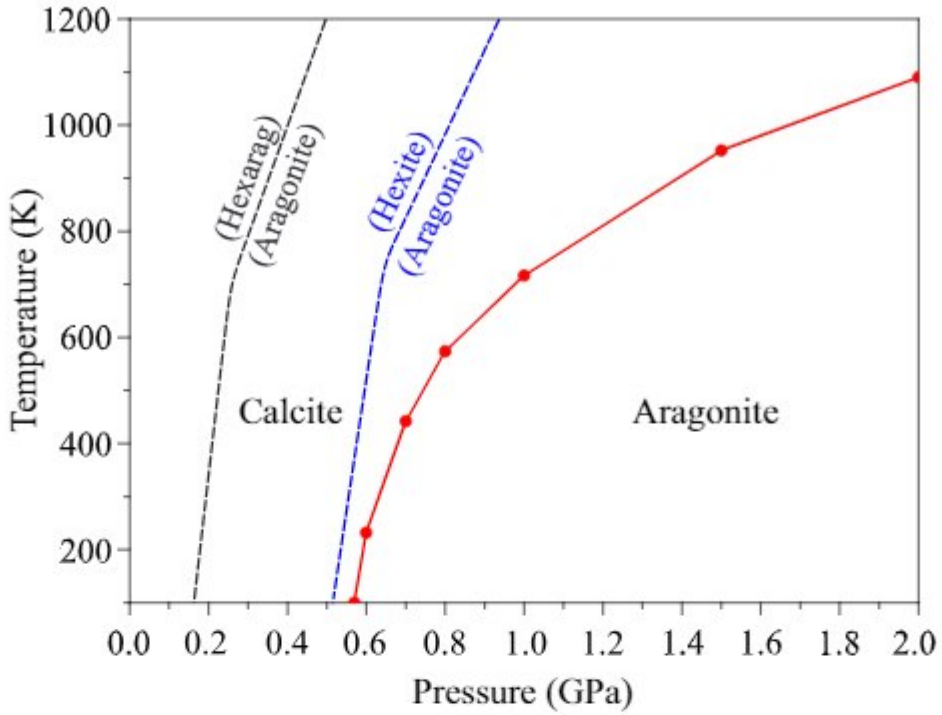


Рисунок 3.15 — Фазовая $P-T$ диаграмма $CaCO_3$, пунктирные линии обозначают моновариантные кривые равновесия между метастабильными фазами, сплошные линии – между стабильными.

с помощью порошкового метода дифракции рентгеновских лучей. Сравнение структуры $Pb_{0.75}[BO_{2.25}]$ со структурой гексарага показано на Рисунке 3.16. Можно предположить, что именно наличие вакансий обусловливают появление гексараговой структуры $PbBO_3$.

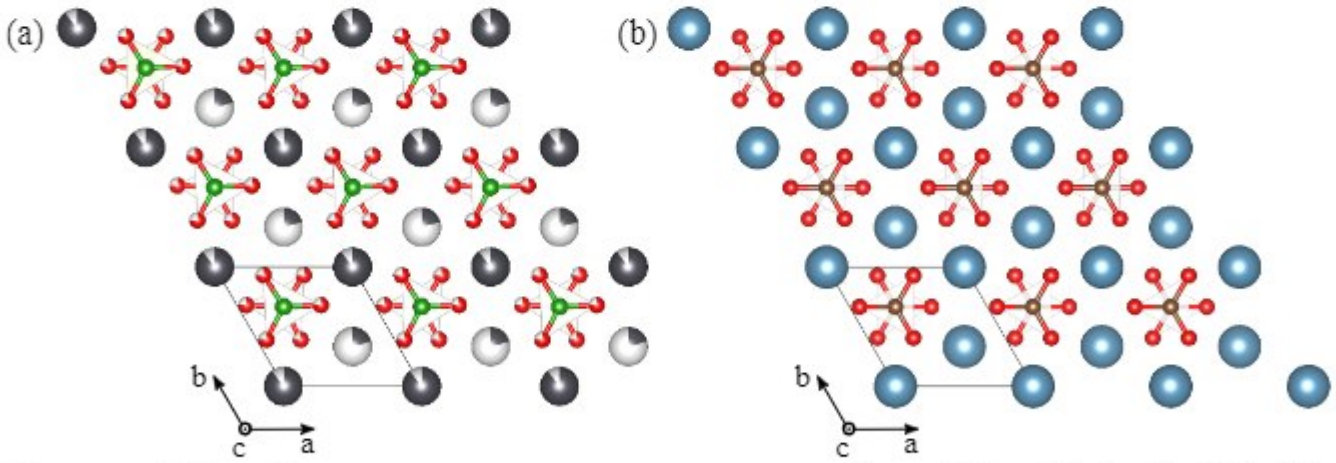


Рисунок 3.16 — Сравнение гексараговых структур $Pb_{0.75}[BO_{2.25}]$ (a) и $CaCO_3$ (b); атомы Ca показаны синими, Pb – черными, O – красными, C – коричневыми и B – зелеными кружками.

3.1.4 Многослойные политипы кальцита

Для дальнейшего изучения механизма превращения арагонита в кальцит и поиска локальных минимумов, в которых система может останавливаться в ходе этого перехода, был проведен поиск с использованием метода эволюционной метадинамики. В результате была обнаружена структура аналогичная структуре кальцита, но с шестислойной плотнейшей упаковкой атомов Ca. Эта структура характеризуется гексагональной группой симметрии $P6_322$, и ей было присвоено название *гексит* (Таблица 18 — Приложение A).

Энтальпия гексита ниже энтальпии арагонита и гексараг, однако выше энтальпии кальцита (Таблица 2). Как и гексараг, гексит метастабилен во всём интервале давлений и температур, т.е. не имеет своего поля устойчивости на фазовой $P-T$ диаграмме $CaCO_3$ (Рис. 3.15). Дисперсионные кривые фононов свидетельствуют о динамической стабильности гексита (Рис. 3.11b).

Как гексит, так и гексараг могут быть рассмотрены как политипы кальцита, отличающиеся последовательностью напластования плотноупакованных слоёв атомов Ca. Для дальнейшего исследования этого типа политипии были сконструированы модели четырёх- и пяти-слойных политипов $CaCO_3$ (Табл. 18 — Приложение A). Обе структуры обладают тригональной симметрией и согласно номенклатуре Рамсделла [109], могут быть обозначены $4T$- и $5T$-кальцит. Гексараг, кальцит и гексит будут обозначаться $2H$, $3R$ и $6H$, соответственно. Соотношение этих политипов показано на Рисунке 3.17, сравнение их межатомных расстояний приведено в Таблице 19 — Приложение A.

Проведённые расчёты показали, что значение энтальпии плавно уменьшается с увеличением количества слоёв политипа; для структур с числом плотноупакованных слоев более четырех значения энтальпии равны в пределах погрешности метода (Рис. 3.18). Исключением из этой тенденции является кальцит, энтальпия которого существенно ниже энтальпий других политипов. В силу небольшой разницы в значения энтальпий многослойных политипов можно предполагать, что они не будут давать отдельные фазы, а вместо этого будет образовываться политип с полностью или частично разупорядоченной упаковкой слоёв.

На основании полученных структурных и энергетических соотношений можно предположить следующий двухстадийный механизм превращения ара-

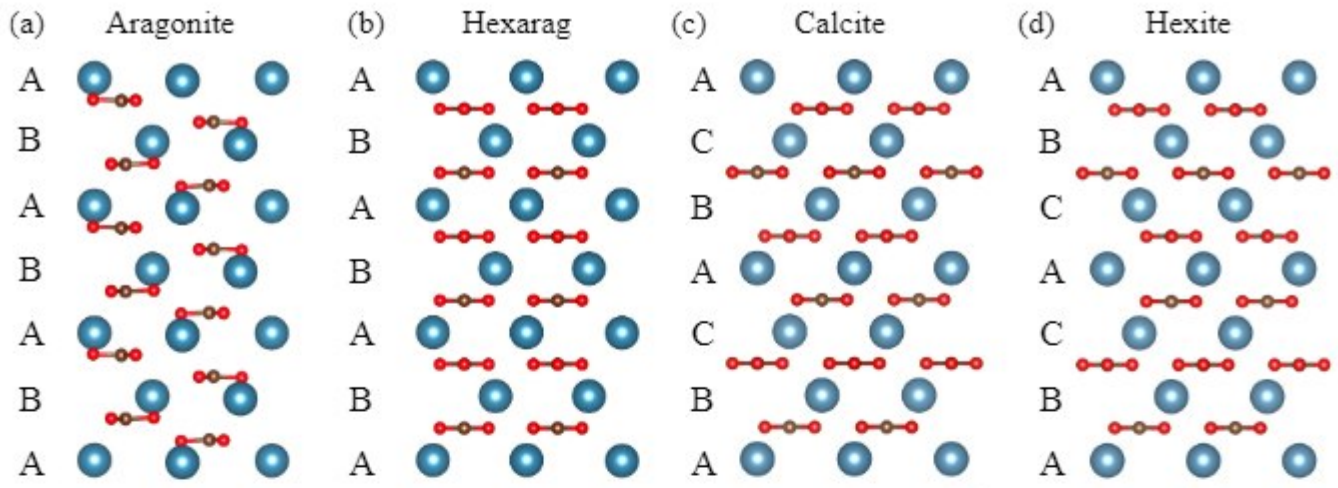


Рисунок 3.17 — Кристаллические структуры арагонита (a), гексарага (b), кальцита (c) и гексита (d).

гонита в кальцит. На первом этапе происходит смещение и поворот $[CO_3]$-групп между слоями атомов Ca, в результате чего образуется гексараг. На втором этапе перестраивается подрешётка атомов Ca и реализуется переход от двухслойной к трёхслойной упаковке. Можно предполагать, что в ходе этой трансформации реализуются политипы с неупорядоченной последовательностью плотноупакованных слоёв.

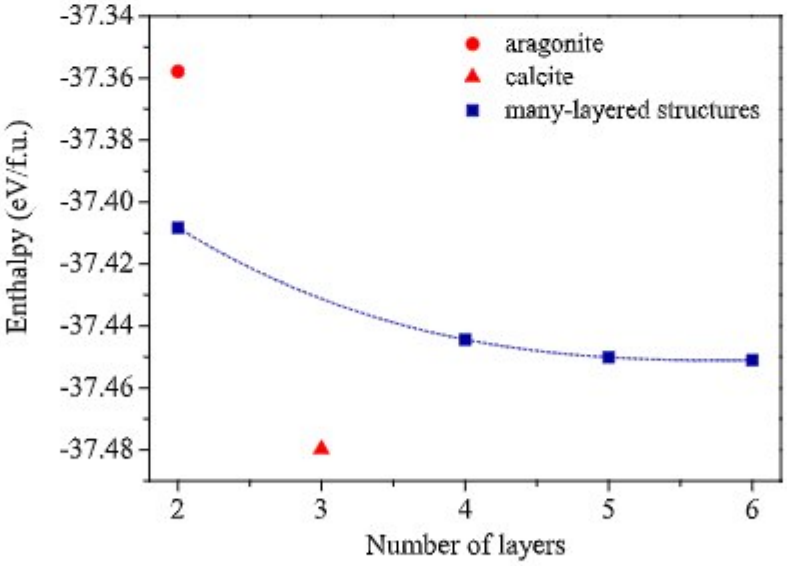


Рисунок 3.18 — Зависимость энтальпии политипов кальцита от числа слоев при давлении 0 ГПа.

3.1.5 Экспериментальный поиск гексагонального арагонита и многослойных политипов кальцита

HT-XRPD эксперименты С целью оценки возможности появления гексарага в качестве промежуточной фазы при трансформации арагонита в кальцит нами были проведены порошковые рентгенодифракционные эксперименты при высоких температурах. Хорошо известно, что в ходе таких экспериментов в интервале температур 673–773 K арагонит превращается в кальцит [9]. При планировании экспериментов мы предполагали возможность появления слабых пиков гексарага в этом интервале температур. Однако, никаких дополнительных пиков, кроме пиков кальцита и арагонита зафиксировать не удалось (Рис. 3.19). Результаты индицирования и сводка дифрактограмм приведены в Таблице 20 (Приложение A) и на Рисунке 3.20. На основе снятых дифрактограмм были определены параметры элементарной ячейки арагонита при различных температурах (Таблица 21 – Приложение A) и рассчитаны коэффициенты теплового расширения (Таблица 22 – Приложение A). Согласно полученным результатам, превращение арагонита в кальцит начинается при 663 K и заканчивается при 743 K (Таблица 23 – Приложение A). Отсутствие пиков гексарага свидетельствовало о том, что если эта фаза и образуется в процессе трансформации, то она является крайне короткоживущей, в силу чего не даёт отчётливых дифракционных пиков. Необходимо отметить, что согласно полученным результатам арагонит полностью исчезает при температуре примерно на 50 K ниже температуры перехода арагонит→гексараг, полученной в МД-расчётах. По нашему опыту температур полиморфных переходов в МД-расчётах и в реальном эксперименте обычно различаютсяя на 100–300 K. Таким образом в пределах погрешности можно считать, что экспериментальная температура перехода арагонит→кальцит совпадает с температурой перехода арагонит→гексараг в МД-расчёте.

Эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии Проведённые эксперименты по просвечивающей электронной микроскопии позволили обнаружить зёрна $CaCO_3$ с дифракционными картинами, соответствующими многослойным политипам. В одном из таких экспериментов было снято порядка 30 дифракционных картин электронов с зёрен измельченных кристаллов араго-

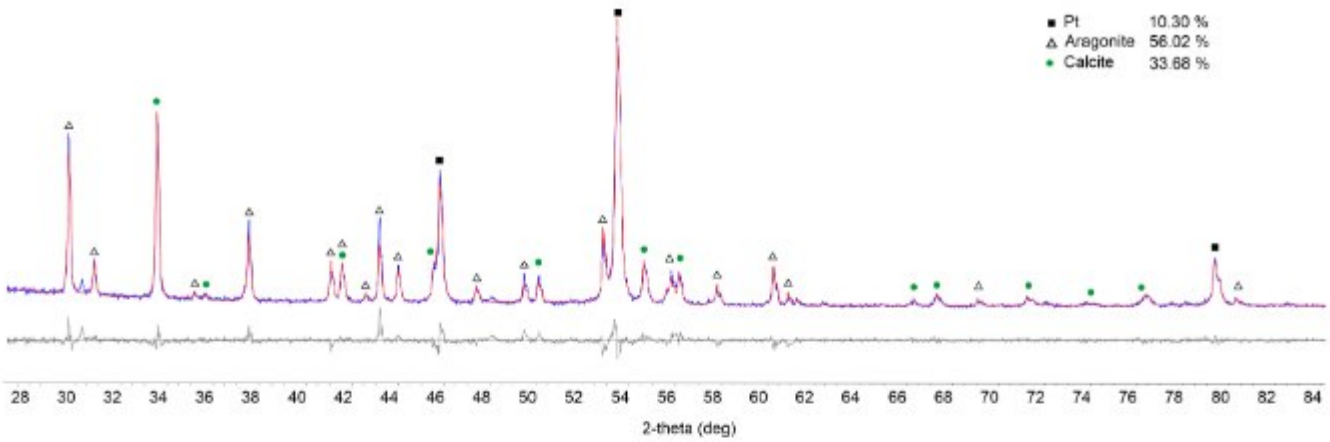


Рисунок 3.19 — Улучшение Паули дифрактограммы, снятой при 713 K.

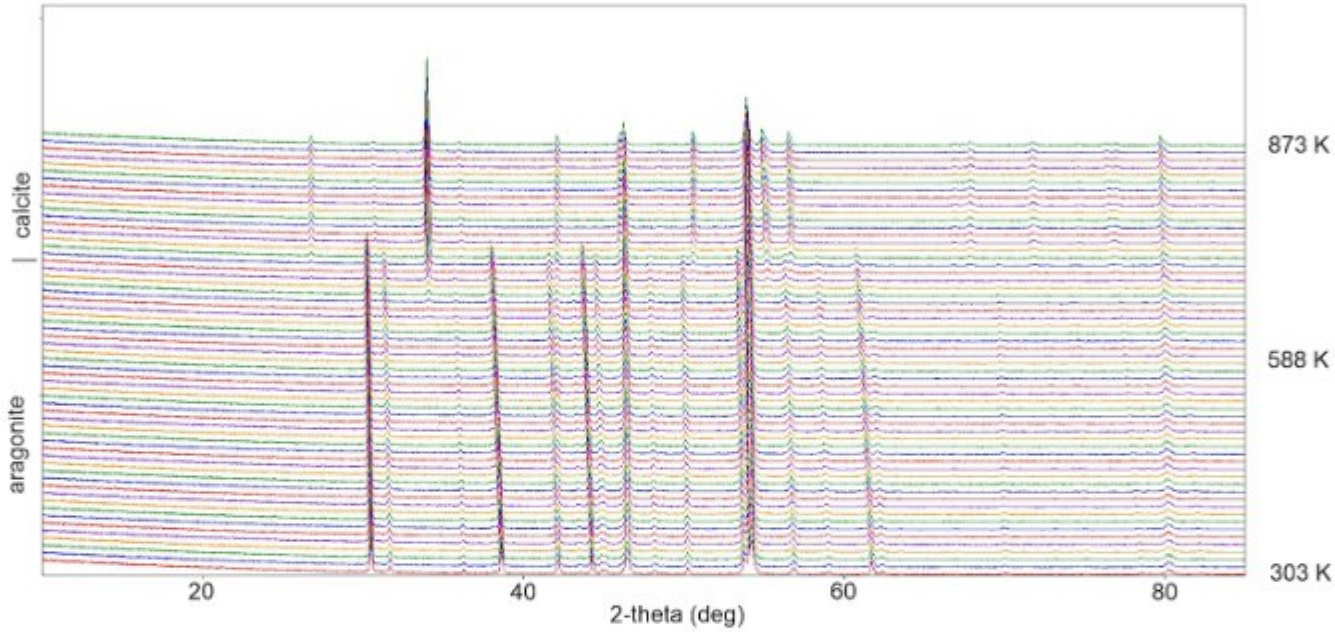


Рисунок 3.20 — Дифракционные образцы арагонита и кальцита, снятые в интервале температур 300–873 K.

нита из провинций Тазаута (Марокко) и Куэнча (Испания). Среди них 27 зёрен оказались арагонитом и два – кальцитом. Для одного зерна из месторождения Куэнча была зафиксирована дифракционная картина аналогичная дифракционной картине арагонита, но с шестью дополнительными сверхструктурными рефлексами в направлении [001] (Рис. 3.21b). К сожалению, нам не удалось провести расшифровку структуры на основе электронных дифрактограмм, поэтому можно лишь спекулятивно утверждать, что появлние сверхструктурных рефлексов оубсловлено наличем семислойного политипа. Размытый характер дифракционных пятен свидетельствует о наличии беспорядка в последовательности плотноупакованных слоёв, что соответствует теоретическому предсказанию. Насколько нам известно, подобные сверхструктурные отраже-

ния ранее не фиксировались, хотя образования политипов с разупорядоченной последовательностью слоёв при механохимической обработке кальцита хорошо известно [110].

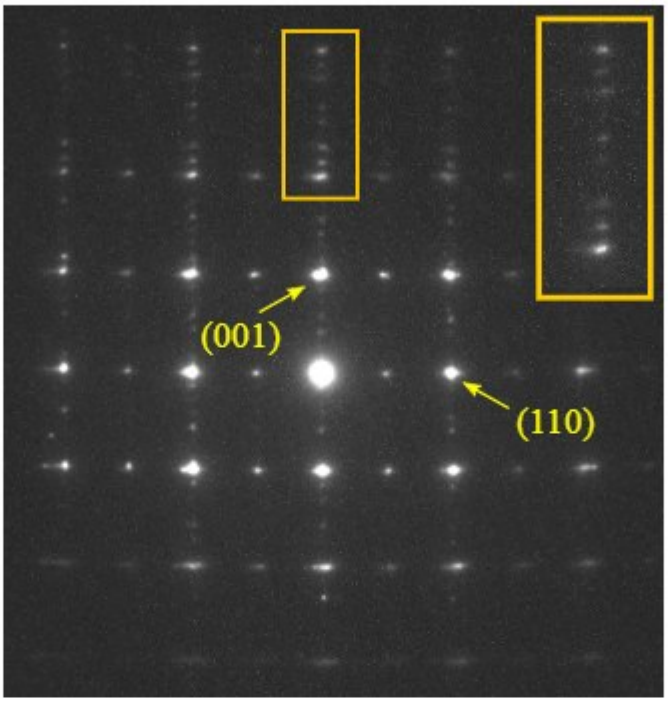


Рисунок 3.21 — Электронограммы зерна арагонита с дополнительными сверхструктурными рефлексами $(h\ h\ 1/n)$.

3.1.6 Дисараг – динамически разупорядоченный арагонит

Исходя из образования динамически разупорядоченных кальцитоподобных фаз $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, нами было сделано предположение, что аналогичные фазы могут быть получены и на основе структуры арагонита. С целью проверки этого предположения было проведено МД-моделирование арагонита в области высоких давлений и температур.

Проведённые тестовые расчёты по МД-моделированию кальцита при атмосферном давлении воспроизвели переходы cc-I↔cc-IV и cc-IV↔cc-V[3] при 1150 K и 1300 K, соответственно. В эксперименте, образование фазы cc-V фиксируется при 1240 K [37]. Близкое соответствие теоретической и экспериментальной величины свидетельствует о корректности используемой методики.

[3]В данном случае cc является общепринятой аббревиатурой $CaCO_3$ для обозначения номерных модификаций: cc-II, III, IIIb, IV, V, VI; аббревиатурой cc-I принято обозначать кальцит

Далее были проведены МД-расчёты арагонита при давлениях $0, 1.5, 3, 4, 5, 6$ и 10 ГПа и МД-расчёты кальцита – при давлениях $0, 1.5, 3, 4, 5$ и 6 ГПа. Полученные результаты свидетельствуют, что в диапазоне давлений 0–3 ГПа кривые переходов cc-I↔cc-IV и cc-IV↔cc-V почти параллельны и имеют небольшой положительный наклон в $P-T$-координатах (Рис. 3.22). При давлении выше 3 ГПа наклон кривой перехода cc-I↔cc-IV становится более крутым, чем наклон кривой cc-IV↔cc-V, в результате при давлении 4.5 ГПа кривые этих двух переходов пересекаются и при давлении выше 4.5 ГПа переход от фазы cc-I к фазе cc-V происходит напрямую, без образования промежуточной фазы cc-IV (Рис. 3.22).

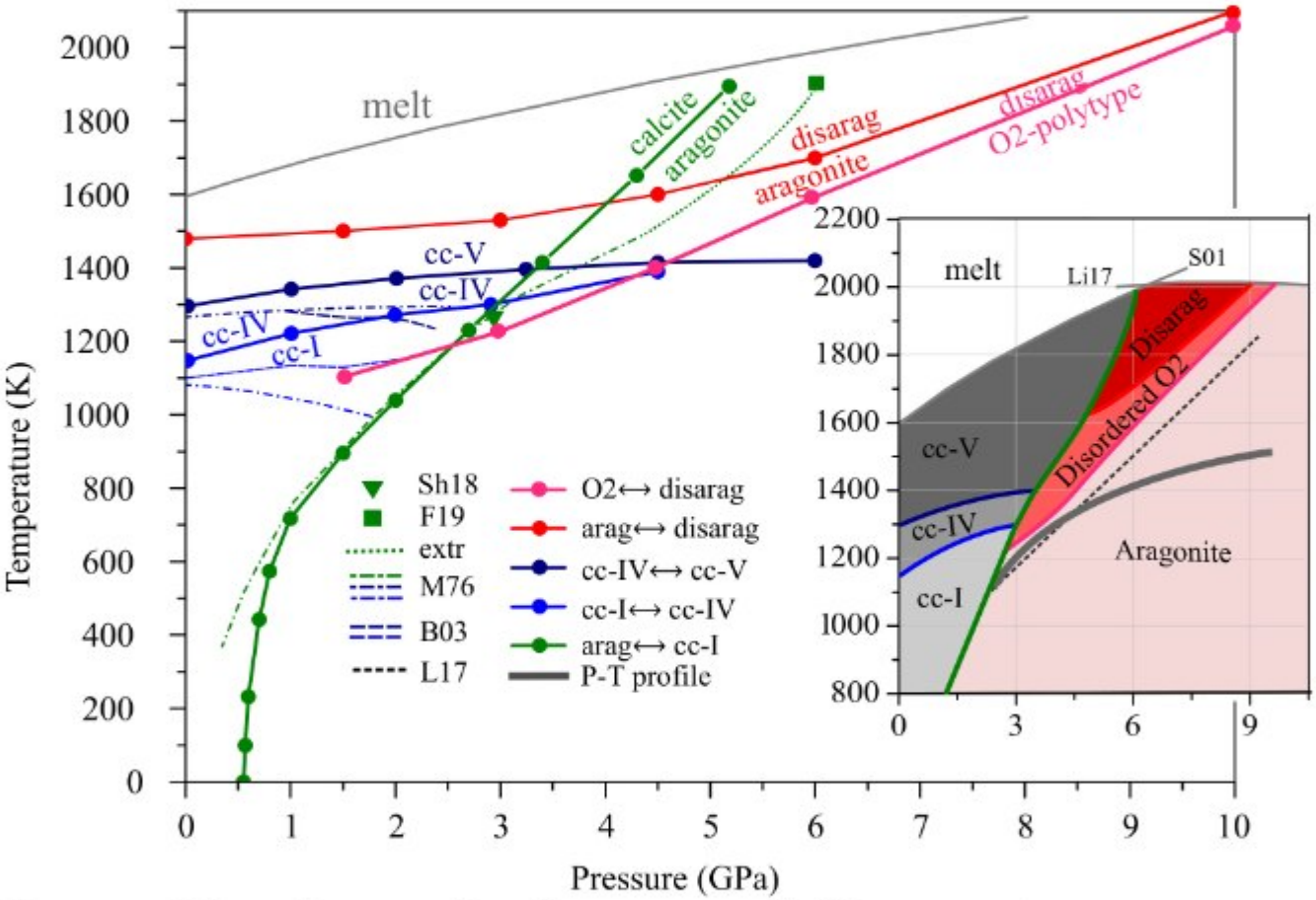


Рисунок 3.22 – Фазовая $P-T$-диаграмма $CaCO_3$ с нанесёнными кривыми переходов cc-I↔cc-IV, cc-IV↔cc-V, кальцит↔арагонит, арагонит↔дисараг и $2O$-арагонит↔дисараг, которые показаны сплошными линиями; пунктирными линиями показаны кривые переходов, построенные на основе экспериментальных данных: Sh18 – [111], F19 – [112], M76 – [11], B03 – [39], L17 – [16], S01 – [40] и Li17 – [113], extr – наша экстраполяция кривой равновесия кальцит ↔ арагонит; мантийный $P-T$-профиль соответствует горячей субдуцирующей плите [114].

Согласно проведённым МД-расчётам, арагонит подобно кальциту в области высоких температур переходит в динамически разупорядоченную фазу, которая была названа *дисараг*. Образование дисарага, наблюдалось во всем исследованном интервале давлений. При давлении выше $\sim$ 10 ГПа, кривая перехода арагонит$\leftrightarrow$дисараг пересекает кривую плавления $CaCO_3$, построенную на основе экспериментальных данных (Рис. 3.22). При давлении 1.5–10 ГПа арагонит переходит в дисараг при температурах 1500–2100 К (Рис. 3.22). При давлениях ниже 1.5 ГПа арагонит сначала переходил в гексараг, который при дальнейшем нагревании разупорядочивается. При 0 ГПа, переход гексарага в динамически разупорядоченное состояние реализуется при температуре 1500 К. В пределах используемого температурного шага, который был равен 100 К, температуры перехода в случае увеличения и уменьшения температуры равны.

Переход арагонита в разупорядоченное состояние сопровождается скачкообразным увеличением объема элементарной ячейки (Рис. 3.23a). При давлении 4.5 ГПа увеличение объёма составляет $\sim$2%. Эта величина уменьшается с увеличением давления и при давлении 10 ГПа скачок по объему составляет уже 0.5% (Рис. 3.23a). В результате перехода происходит увеличением параметров ячейки b и c и уменьшение параметра a (Рис. 3.23b). При переходе кальцита в динамически разупорядоченное состояние наблюдается уменьшение параметра a и увеличение параметров b и c, что согласуется с экспериментальными результатами [91] и результатами МД-моделирования, полученными с помощью эмпирических потенциалов [115].

Характер движения [CO_3]-треугольников в дисараге При 300 К и 1.5 ГПа в структуре арагонита амплитуды вращений [CO_3]-групп вокруг (своей) оси третьего порядка не превышают 5° (Рис. 3.25, Рис. 3.24a), по мере увеличения температуры до 1100 К это значение увеличивается до 45° (Рис. 3.24b). При 1500 К амплитуда достигает 60° и образуется дисараг. В структуре дисарага [CO_3] треугольники могу перескакивать на углы 60° и 120°, что даёт им возможность совершать полный оборот на 360° (Рис. 3.24c). Для получения динамически разупорядоченной фазы при 1500 К количество просчитанных МД-шагов было увеличено до 30000, так как в стандартном расчёте с 15000 шагами разупорядоченное состояние не успевало реализоваться (Рис. 3.24c). При более высоких температурах для достижения разупорядоченного состояния было достаточно 10000 шагов. Функция распределения ориентаций

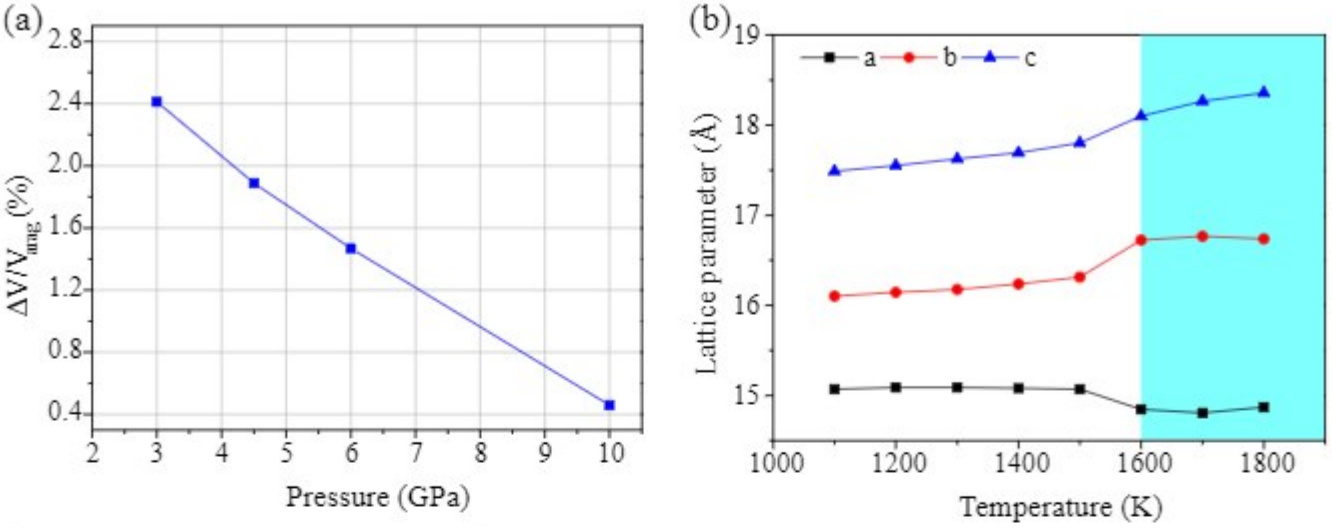


Рисунок 3.23 — Изменение объема элементарной ячейки при переходе арагонита в динамически разупорядоченное состояние (a) и зависимости параметров ячеек от температуры для арагонита и дисарага при 4.5 ГПа (b); бирюзовым цветом выделен интервал температур в котором стабилен дисараг.

$[CO_3]$-треугольников в структуре дисарага характеризуется наличием шести плавных максимумов, три из которых соответствуют исходной ориентации, а три других — антипараллельной ориентации (Рис. 3.26a).

Полученные распределения ориентаций $[CO_3]$-треугольников в динамически разупорядоченных фазах кальцита cc-IV и cc-V (Рис. 3.26b) согласуются с имеющимися экспериментальными [37] и теоретическими данным [115] и подобны таковым полученным для арагонита (Рис. 3.26a).

Ортогональные либрации Проведенное моделирование показало, что движение атомов кислорода вокруг оси третьего порядка $[CO_3]$-треугольника осложняется интенсивными либрациями в перпендикулярном направлении. В дальнейшем для удобства, колебания вокруг оси третьего порядка будем называть *вращательными колебаниями*, а колебания в перпендикулярном направлении — *ортогональными либрациями*. Как будет показано ниже ортогональные либрации играют решающую роль при переходе структуры в неупорядоченное состояние.

При 300 K и 1.5 ГПа амплитуда ортогональных либраций в структуре арагонита достигает 10°, что в два раза превышает амплитуды вращательных колебаний при тех же $P - T$ условиях. Нагрев до 1500 K увеличивает максимальную амплитуду ортогональных либраций до 45° (Рис. 3.27). Кальцит характеризуется еще более высокими амплитудами ортогональных либраций,

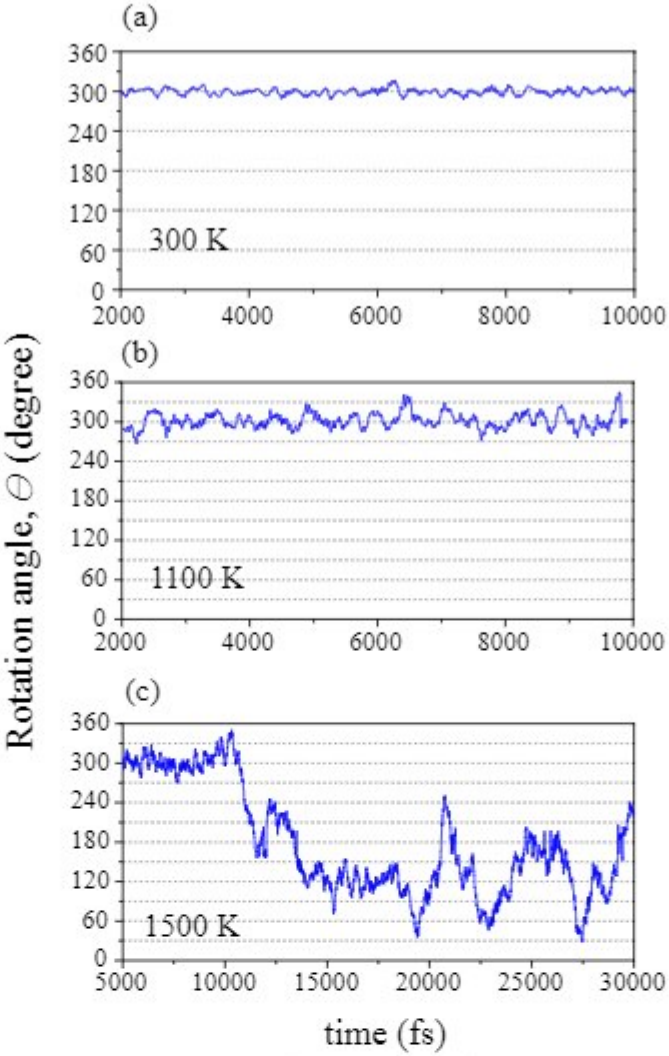


Рисунок 3.24 — Зависимость угла θ (Рис. 3.25а) от времени для арагонита при 300, 1100 и 1500 K.

с максимальным значением 15° при 300 K и 1.5 ГПа, и 70° — при 1500 K и 1.5 ГПа (Рис. 3.27).

При 1150 K, когда фаза cc-IV превращается в cc-V, максимальное значение амплитуд ортогональных либраций в кальците равно 45°. Аналогичное значение амплитуды наблюдается для арагонита при его переходе в дисараг при температуре 1500 K и давлении 1.5 ГПа. Ранее М. Давом с соавторами предполагалось, что перескок $[CO_3]$-треугольника в антипараллельную ориентировку может быть реализован лишь при достижении некоторого критического значения амплитуды перпендикулярных либраций [38]. Для проверки этой гипотезы были определены значения амплитуд ортогональных либраций для кальцита и арагонита при температурах их перехода в динамически разупорядоченное состояние и давлениях 0, 1.5, 3, 4.5 и 6 ГПа. Также были проведены расчёты для

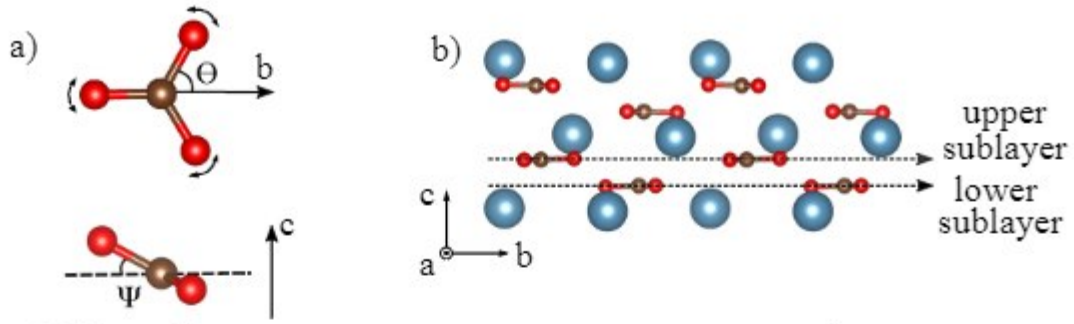


Рисунок 3.25 — Схема, показывающая угол поворота θ вокруг оси третьего порядка и угол либрации ψ вокруг перпендикулярной к ней оси (a) и Кристаллические арагонита (b) ; cp – close-packed, плотно-упакованный, sublayer – субслой).

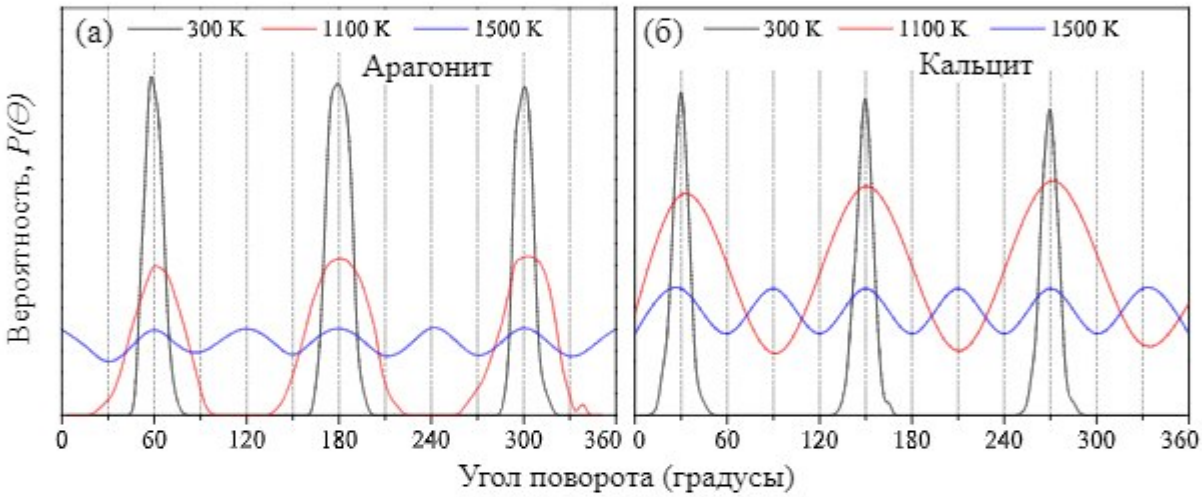


Рисунок 3.26 — Функции распределения вероятностей $P(\theta)$ при 1.5 ГПа и 300, 1100 и 1500 K для арагонита (a) и кальцита (b).

стронцианита и витерита при атмосферном давлении[4]. Во всех случаях было получено одно и то же значение амплитуды колебаний равное 45°. Примечательно, что значение критического угла не зависит ни от исходной структуры, ни от химического состава и одинаково как для структуры кальцита, так и для структур арагонита, как для $CaCO_3$, так и для $SrCO_3$ и $BaCO_3$.

При 1700 K и 1.5 ГПа стандартное отклонение амплитуды ортогональных либраций составляет 20° для арагонита и 33° для кальцита (Рис. 3.28), с максимальными значениями 60° и 75°, соответственно (Рис. 3.27).

[4]как уже было отмечено, в эксперименте стронцианит и витерит переходят в динамически разупорядоченные состояния со структурой кальцита, в данном случае для проверки общности гипотезы мы рассматриваем их переход в динамически разупорядоченное состояние со структурой арагонита

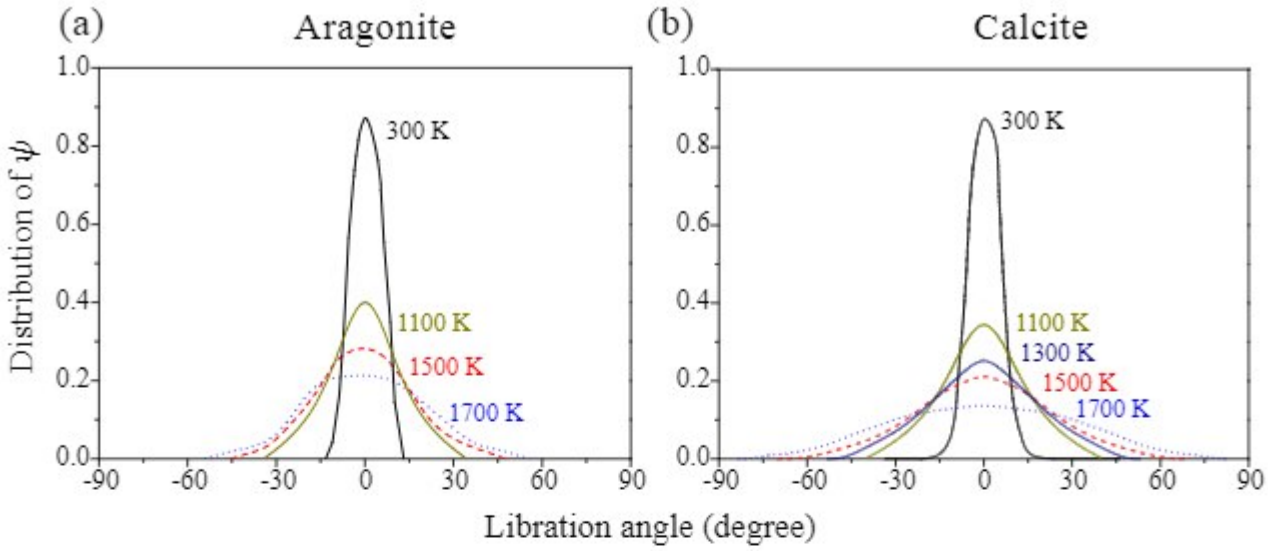


Рисунок 3.27 — Функция вероятности для распределения амплитуд ортогональных либраций (угол ψ, показанный на Рисунке 3.25c) $[CO_3]$ треугольника для арагонита (a) и кальцита (b) при 1.5 ГПа и 300, 1100, 1300, 1500, 1700 K.

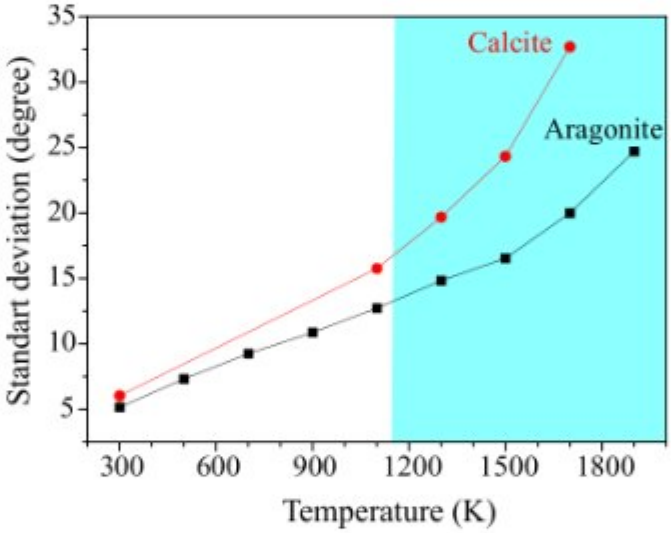


Рисунок 3.28 — Зависимость стандартного отклонения функции вероятности, показанной на рисунке 3.27, от температуры для арагонита и кальцита при давлении 1.5 ГПа.

Перескоки $[CO_3]$-треугольников между субслоями Либрации $[CO_3]$-групп сопровождаются перемещением всего треугольника вдоль оси *c*. Амплитуда такого вертикального движения достигает 1/3 расстояния между плотно-упакованными слоями атомов Ca, что даёт возможность $[CO_3]$-треугольнику совершать перескок между субслоями (Рис. 3.25b). Поскольку $[CO_3]$-треугольники соседних субслоев имеют антипараллельные ориентировки, переход треугольника в соседний субслой должен сопровождаться сменой ориентировки на антипараллельную, что действительно имеет

место в МД-расчётах. Зависимость z-координаты от времени показывает, что в диапазоне 5000–15000 шагов [CO_3]-треугольник остается в пределах одного и того же субслоя (Рис. 3.29a). Средняя координата *треугольника1* (triangle 1 на Рисунке 3.29) составляет около 2/3, а координата *треугольника2* (triangle 2 на Рисунке 3.29) – около 1/3. После 15000 МД-шагов z-координата *треугольника1* резко снижается до 1/3, а координата *треугольника2* резко увеличивается до 2/3. Это означает, что *треугольник1* перепрыгнул с верхнего субслоя в нижний, а *треугольник2* – в противоположном направлении. Смена субслоя сопровождается поворотом [CO_3]-треугольника на 60° (Рис. 3.29b). После перескока в соседний субслой [CO_3]-треугольник остается в его пределах в диапазоне 15000–25000 МД-шагов, затем происходит следующий перескок между субслоями (Рис. 3.29a). Этот прыжок также сопровождается поворотом на 60° (Рис. 3.29a). Таким образом, в структуре дисарага реализуется новый тип динамического беспорядка, связанный с перескоками [CO_3]-треугольников между субслоями. При МД-моделировании $BaCO_3$, Г. Каем с соавторами [46] было отмечено, что динамически разупорядоченная фаза характеризуется гексагональной симметрией. В структуре дисарага [CO_3]-группы вращаются вокруг оси третьего порядка и мигрируют между субслоями, в силу чего его симметрия должны быть аналогична NiAs, т.е. также гексагональной.

Влияние двойникования Помимо МД-моделирования арагонита, нами было проведено моделирование его $2O$-политипа. Здесь нужно отметить, что $2O$-политип – это очень грубая аппроксимация реального кристалла, в котором двойниковые границы распределены разупорядочено [116]. Моделирование политипов с меньшей плотностью двойниковых границ оказывается слишком ресурсозатратным с точки зрения расчётного времени. Проведенное МД-моделирование показало, что $2O$-политип, как и арагонит, при высоких температурах переходит в динамически разупорядоченное состояние, причём температура разупорядочивания ниже чем таковая для арагонита. При давлениях менее 3 ГПа разница температур переходов в динамически разупорядоченные состояния $2O$-политипа и обычного арагонита составляет $\sim$ 400 K (Рис. 3.22). Разница температур уменьшается с ростом давления, и при 9 ГПа она равна 100 K.

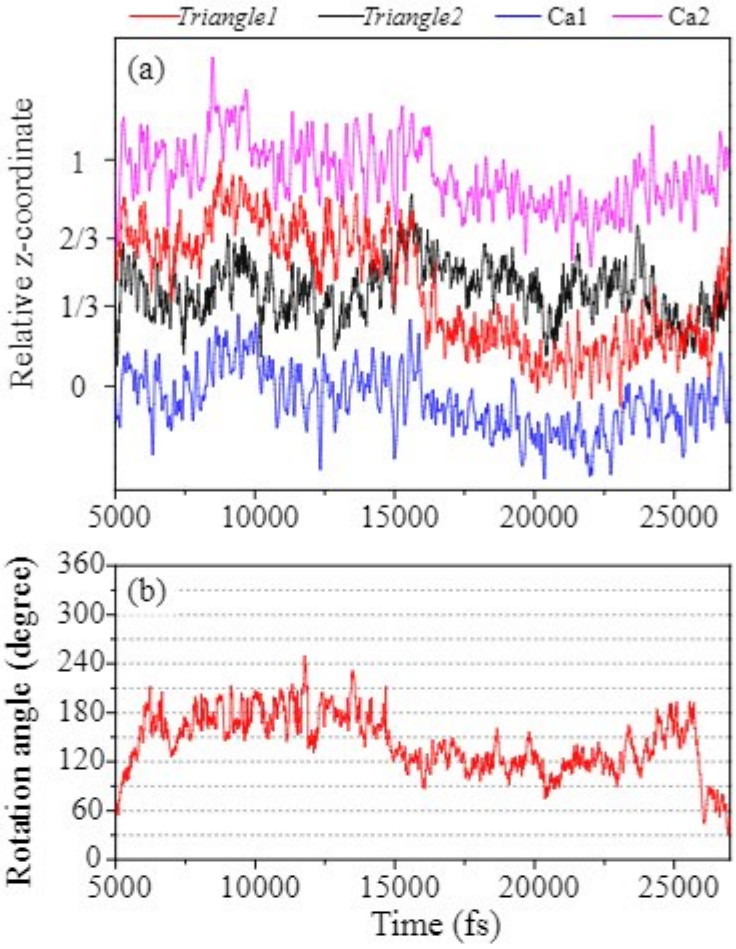


Рисунок 3.29 — Зависимость относительной z-координаты от времени для двух атомов Ca (Ca1 и Ca2), лежащих в соседних плотноупакованных слоях, и для двух атомов углерода $[CO_3]$-групп, обозначенных *Triangle1* и *Triangle1* (a); зависимость ориентировки *Triangle1* от времени (b); давление равно 4.5 ГПа, температура — 1600 K.

Обсуждение и общие заключения Полученные результаты свидетельствуют, что кривые переходов cc-I $\leftrightarrow$ cc-IV и cc-IV $\leftrightarrow$ cc-V субпараллельны в пределах $P-T$-поля стабильности кальцита. Это согласуется с экспериментальными данными по переходу cc-IV $\leftrightarrow$cc-V [11; 39; 117], показанными на Рисунке 3.22. Экспериментальные результаты по переходу cc-I $\leftrightarrow$ cc-IV не столь однозначны, в силу того, что появление фазы cc-IV зависит от истории нагрева образца [39]. На основании экспериментов по дифференциально термическому анализу В. Мирвальдом было сделано предположение, что кривая перехода cc-I$\leftrightarrow$cc-IV характеризуется отрицательным наклоном в $P-T$ координатах [11]. Это обусловливает расширение поля стабильности фазы cc-IV с ростом давления (Рис. 3.22). Однако результаты В. Мирвальда зависят от направления в котором пересекается фазовая граница. В направлении

охлаждения наклон Клапейрона близок к нулю, что согласуется с нашими результатами. Аналогичные трудности в воспроизводимости результатов были отмечены Н. Багдасаровым с соавторами на основе экспериментов по измерению электрического сопротивления образца [39]. Согласно этим результатам, фазовая граница является субгоризонтальной со слегка положительным наклоном (Рис. 3.22), т.е. поле устойчивости cc-IV не расширяется, а наоборот сужается и при давлении выше 3 ГПа фаза cc-IV исчезает с фазовой диаграммы. Эта тенденция, связанная с выклиниванием поля стабильность фазы cc-IV, согласуется с результатами наших МД-расчётов, согласно которым инвариантная точка сосуществования трёх фаз cc-I, cc-IV и cc-V расположена при давлении ~4.5 ГПа и температуре 1400 K.

Для оценки минимального давления при котором в эксперименте может быть реализована структура дисарага нами был проведён расчёт моновариантной кривой равновесия арагонита и кальцита. Эти результаты уже обсуждались в Разделе 3.1.3. Здесь отметим, что они соответствуют теоретическим результатам М. Укиты с соавторами [118], которые свидетельствуют, что в $P-T$ координатах кривая имеет плавный изгиб при давлении ~0.6 ГПа и температуре ~700 K (Рис. 3.22). При температурах ниже этой точки кривая может быть аппроксимирована субвертикальной линией, а при более высоких температурах она становится более пологой, образуя угол порядка 45° с осью давления. Теоретическая кривая хорошо воспроизводит результаты закалочных экспериментов [111; 112] в области температур, где эффекты динамического разупорядочивания ещё не проявлены (Рис. 3.22). После образования фазы cc-IV теоретическая границы начинает отклоняться от экспериментальной. Переход кальцита в динамически разупорядоченное состояние приводит к увеличению энтропии и соответственно уменьшению энергии Гиббса, тем самым расширяя поле стабильности кальцита относительно арагонита. Переход арагонита в динамически разупорядоченное состояние должен компенсировать эту разницу энергий и, действительно при температурах выше 1500 K, кривая равновесия испытывает изгиб, несколько расширяя поле стабильности арагонита (Рис. 3.22).

Руководствуясь описанной моновариантной кривой равновесия кальцита и арагонита можно очертить поле стабильности дисарага в $P-T$-координатах (Рис. 3.22). В диапазоне давлений 3–10 ГПа образование дисарага предшествует плавлению на величину 0–500 K. Переход от арагонита к дисарагу происходит

при температурах как минимум на 300 K выше температур субдуцирующего слэба в верхней мантии.

Вопрос о возможности образования дисарага в реальных экспериментах остаётся открытым. Результаты *in situ* экспериментов по дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют об образовании некоторой новой фазы при $P-T$-параметрах, где согласно результатам МД-моделирования должен образовываться дисараг. Разница температур перехода к этой новой фазе и температуры перехода к дисарагу [16; 40] составляет $\sim$ 200 K при давлении выше 6 ГПа. Структура новой фазы, зафиксированной в эксперименте остаётся не известной. К. Сюито с соавторами спекулятивно предполагали, что эта фаза соответствует cc-V [40], согласно же результатам М. Хоу новая фаза не имеет кристаллической структуры и является аморфной [41].

Подводя итог обсуждения отметим, что ранее были известны только разупорядоченные фазы, основанные на структуре кальцита, к которым относятся $CaCO_3$-IV, $CaCO_3$-V, $SrCO_3$-$R\bar{3}m$, $BaCO_3$-$R\bar{3}m$ и $BaCO_3$-$Fm\bar{3}m$. Настоящим исследованием мы показали, что на основе структуры арагонита также могут быть получены динамически разупорядоченные фазы, хотя и в области высоких давлений.

3.1.7 Микроструктура кристаллов арагонита

Активные исследования микроструктуры арагонита начались после того, как двойникование наноразмерного масштаба было обнаружено в образцах биогенных кристаллах из раковин моллюсков [31]. Наномасштабное полисинтетическое двойникование ростовой природы в дальнейшем было обнаружено в кристаллах арагонитов биогенного, геологического и синтетического происхождения [31–33; 119–121]. Как было установлено на образцах из раковин моллюсков, плотность двойникования может существенно отличаться в зависимости из того из какой структурной зоны отобран образец. Основной трудностью при определения плотности двойникования является локальный характер получаемых оценок, т.к. в силу малого размера биогенных кристаллитов их исследование, как правило, осуществляются методами просвечивающей электронной микроскопии. Оценка плотности двойникования на основе сравне-

ния полуширины на полувысоте (FWHM) пиков порошковой дифрактограммы была проведена в работах [32; 33; 119]. Очевидным недостатком этого подхода является наличие дополнительных факторов, влияющих на полуширину пиков. На основе проведённых оценок было показано, что плотность двойникования биогенных арагонитов максимальна в зонах со скрещенными ламеллями (crossed lamellar zones), плотность двойникования в других зонах аналогична таковой в геологических образцах [32; 33; 119]. Наряду с этим фактически общепринятым является утверждение, что арагониты абиогенного происхождения характеризуются лишь единичными двойниковыми плоскостями и характерная для них плотность двойникования существенно ниже таковой биогенных кристаллов [35].

Образцы арагонита Для исследования были выбраны кристаллы арагонита инфильтрационно-осадочного и гидротермального генезисов из провинций Тазоута (Марокко, провинция Сефру), Куэнка (Испания, муниципалитет Энгиданос), Молина-де-Арагон (Испания, провинция Гвадалахара) и Коге-Дава (республика Тува, Россия). Образцы из Марокко (Тазоута) и Испании (Энгиданос и Молина-де-Арагон), представлены в глинах, обогащённых магнием. Предполагается, что арагониты из Испании образовались в результате гидротермальной деятельности в толще осадочных пород [122]. Исследование генезиса кристаллов из Марокко не проводилось. На основании низкой температуры образования этих кристаллов [123], мы предполагаем инфильтрационно-осадочный генезис. Образцы из Марокко и Испании широко представлены в геологических музеях и на рынках образцов, в силу чего широко используются в качестве референсного материала [9; 119; 124]. Другим типом образцов, использовавшихся в нашем исследовании, были игольчатые кристаллы арагонита из низкотемпературных гидротермальных жил, представленных в телах долеритов, обнаруженных на перевале Коге-Дава в республике Тува [125].

Кристаллы из Марокко и Испании распиливались на параллельные пластины с ориентировкой (001) с помощью алмазно-ниточной пилы Well 3400. Пластины через одну отбирались для изготовления шлифов, вторая половина пластин использовались для отбора монокристальных рентгеноструктурных образцов, который осуществлялся следующим образом. Сначала по существующим линиям трещин отделялось несколько крупных блоков с разной плотностью двойников. Затем блоки аккуратно раскалывались на несколько

частей, которые, в свою очередь, измельчались, и из полученных фрагментов отбирались образцы для рентгеноструктурного исследования. Данная процедура подготовки образцов позволила связать полученные дифрактограммы с характерными микроструктурными особенностями образца, наблюдающимися в шлифах. К сожалению, малый размер кристаллов из Тувы не позволил провести их ориентированную распиловку, в силу чего образцы для рентгеноструктурных исследований отбирались из кусочков раздробленных кристаллов.

Анализ шлифов Кристаллы из Испании и Марокко характеризуются классическим псевдогексагональным габитусом, обусловленным миметическим двойникованием по плоскостям {110} (Рис. 3.30). Проведённые исследования последовательных серий шлифов параллельных плоскости (001) показали, что реальное расположение доменов тройника сложней идеализированной картины [8] и может существенно различаться в параллельных срезах (Рис. Б.1 и Рис. Б.2). Все исследованные нами марокканские кристаллы осложнены тонким полисинтетическим двойникованием, отчётливо прослеживающимся в скрещенных николях (Рис. 3.31). Плотность полисинтетического двойникования существенно варьирует как в пределах одного кристалла, так и между различными кристаллами (Рис. Б.1).

Испанские кристаллы отличатся от марокканских как по размерам, так по цвету (Рис. 3.30) и характеру двойникования (Рис. 3.31b). В них также отчётливо выделяются крупные домены миметического двойника, однако блоки третьего домена, как правило, расположены по границам первых двух доменов. Тонкое полисинтетическое двойникование приурочено преимущественно к границам крупных доменов двойника. Полисинтетические ламелли, зарождаясь на этих границах быстро прерываются, не проходя вглубь кристалла, в результате чего граница между доменами приобретает характерную зубчатую форму (Рис. 3.31b).

В краевых частях кристаллов из Тазоуты и Молина-де-Арагон были обнаружены области, в которых отчётливо прослеживается связь двойникования с зонами напряжений (Рис. 3.32).

Состав кристаллов Химический состав образцов был определён методами энергодисперсионной сканирующей электронной микроскопии (SEM-EDS) и электронно-зондового анализа с помощью рентгеновской спектроскопии с

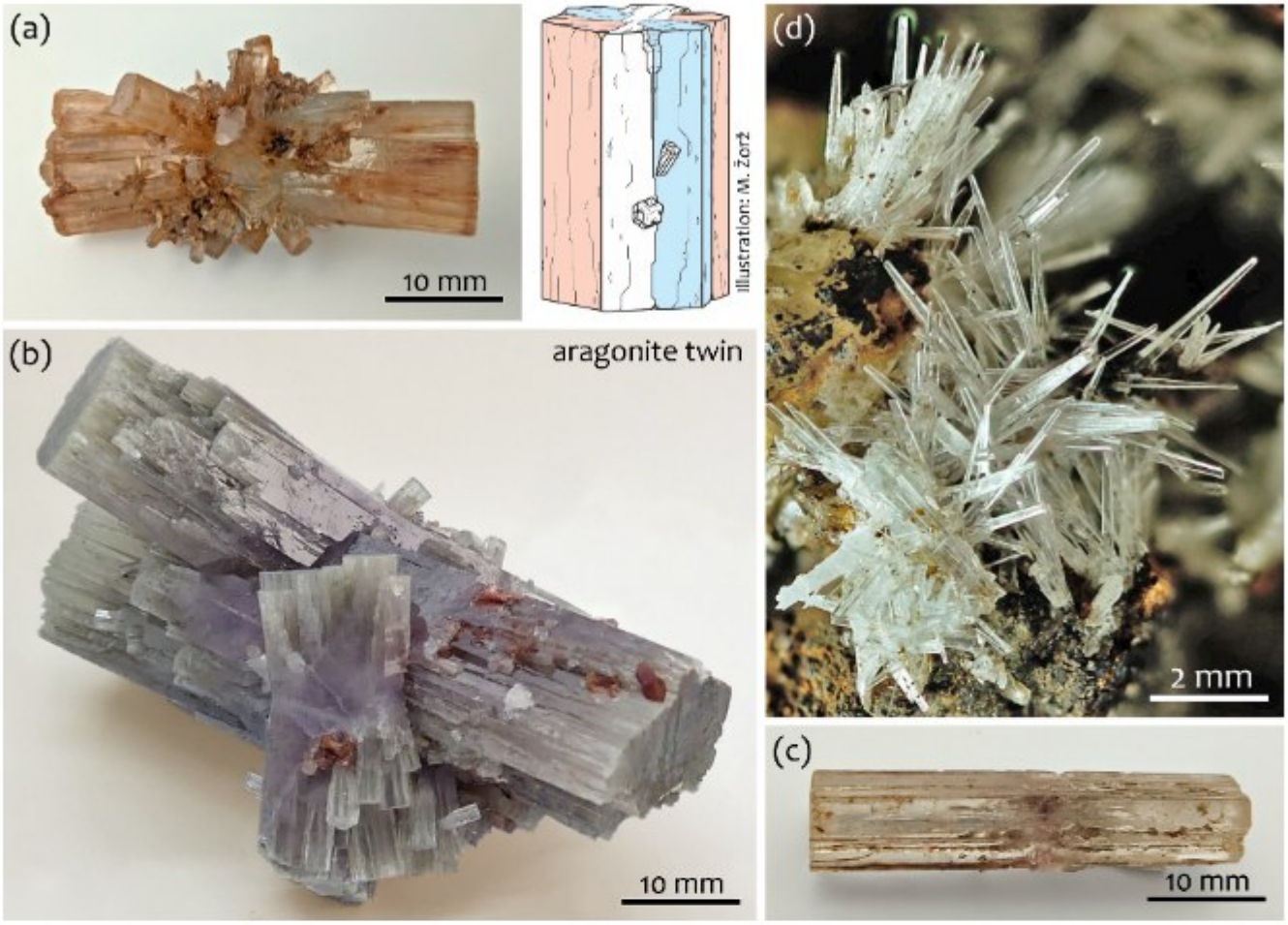


Рисунок 3.30 — Минералогические образцы арагонита, использовавшиеся в работе из локаций Тазоута, (b) Молина-де-Арагон, (c) Энгиданос, (d) Коге-Дава; иллюстрация псевдогексагонального двойника прорастания арагонита, характерного для минералогических образцов, над панелью (b) (с разрешения доктора Mirjan Žorž).

дисперсией по длине волны (WDS). Измерения состава были проведены для образцов из всех четырёх месторождений (Таблица 24 – Таблица 30 – Приложение A). В качестве основных микропримесей были зафиксированы Sr и Na с содержанием на уровне 0.1–1%. Усреднённые составы образцов следующие:
Тазоута: $Sr_{0.003}Na_{0.005}Ca_{0.992}(CO_3)$,
Энгиданос: $Sr_{0.009}Na_{0.001}Ca_{0.99}(CO_3)$,
Молина-де-Арагон: $Sr_{0.005}Ca_{0.995}(CO_3)$,
Коге-Дава: $Sr_{0.001}Na_{0.001}Ca_{0.998}(CO_3)$.

В кристаллах из Тазоуты и Молина-де-Арагон были обнаружены включения зерен кварца и некоторых щелочных алюмосиликатов. В кристаллах Тазоуты также были зафиксированы зерна доломита. Однозначной связи

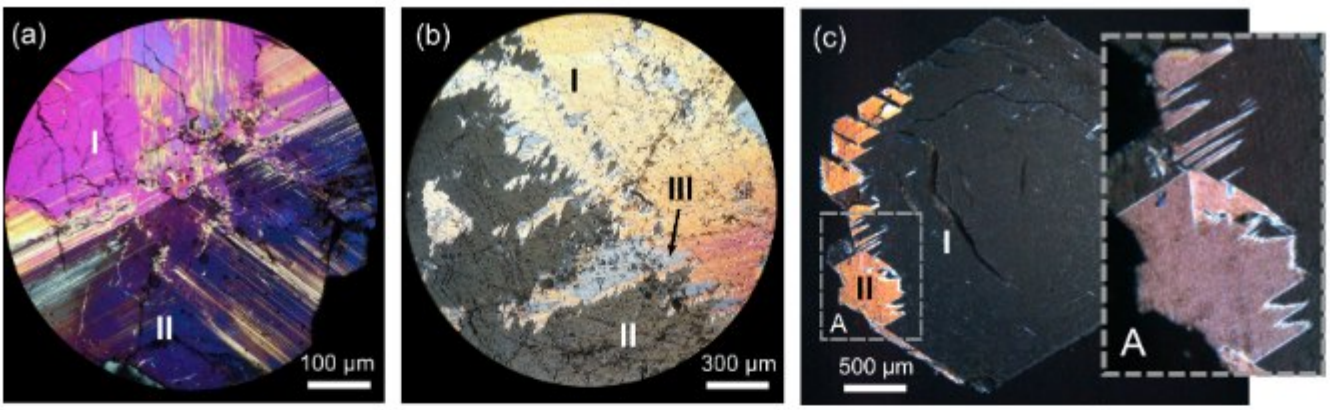


Рисунок 3.31 — Фотографии шлифов кристаллов из Тазоута (a), Молина-де-Арагон (b) и Энгиданос (c) в скрещенных николях; на вставке A показана морфология границ двойников при большем увеличении; цифрами I, II, III отмечены двойниковые домены.

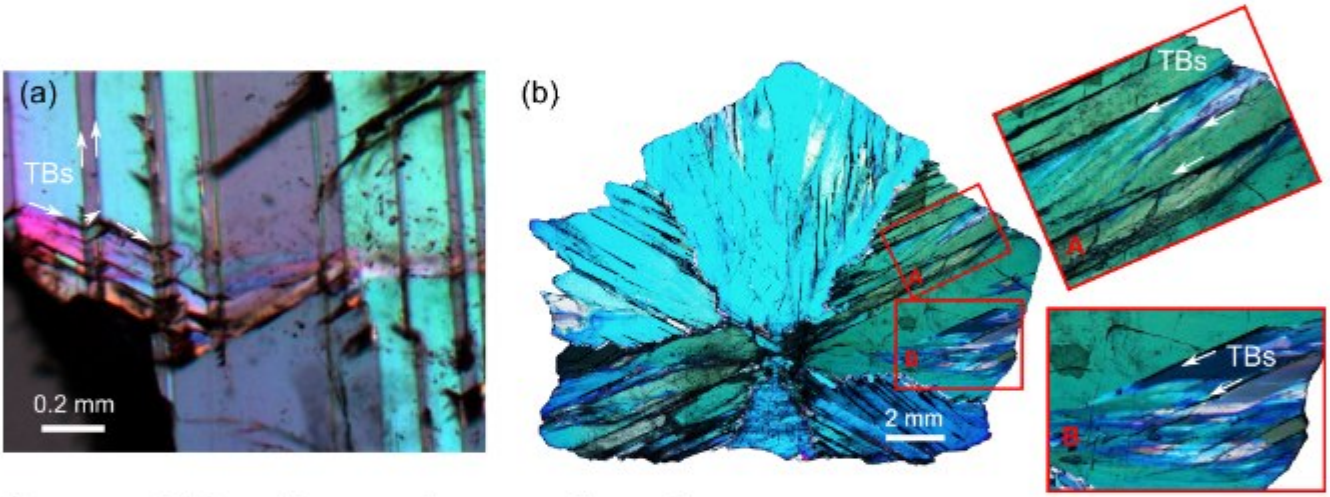


Рисунок 3.32 — Фотографии шлифов областей, где проявлена связь двойникования с зонами напряжений кристаллов из Тазоута (a) и Молина-де-Арагон (b); двойниковые границы (TB – twinning boundary) отмечены белыми стрелками.

между минеральным составом, содержанием включений и/или плотностью двойникования, обнаружено не было.

Дифракция рентгеновских лучей Двойникование арагонита проявляется в виде хорошо известного расщепления отражений, проиллюстрированного на Рисунке 3.33. Кроме него, было зафиксировано еще две особенности дифракционных картин, ранее никем не описанные: 1) диффузное рассеяние в виде прямых, проходящих в направлении [110]*, 2) дебаевские дуги, представленные в плоскостях a^*b^*. Как диффузное рассеяние, так и дебаевские дуги были обнаружены только на дифрактограммах кристаллов из Тазоуты и не фикси-

ровались на дифрактограммах кристаллов из Молина-де-Арагон, Энгиданос и Коге-Дава. Шлифы кристаллов из Тазоута с отмеченными участками отбора образцов показаны на Рисунке 3.34.

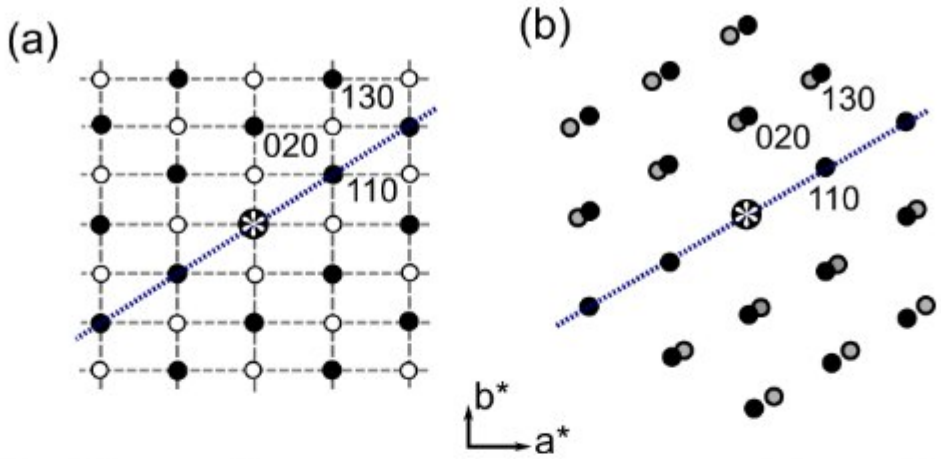


Рисунок 3.33 — Схема дифрактограммы монокристалла (a) и двойника (b) арагонита; разрешенные отражения отмечены чёрными кружками, запрещенные – белыми кружками, отражения домена двойника – серыми кружками, плоскость двойникования (110) – синей пунктирной линией.

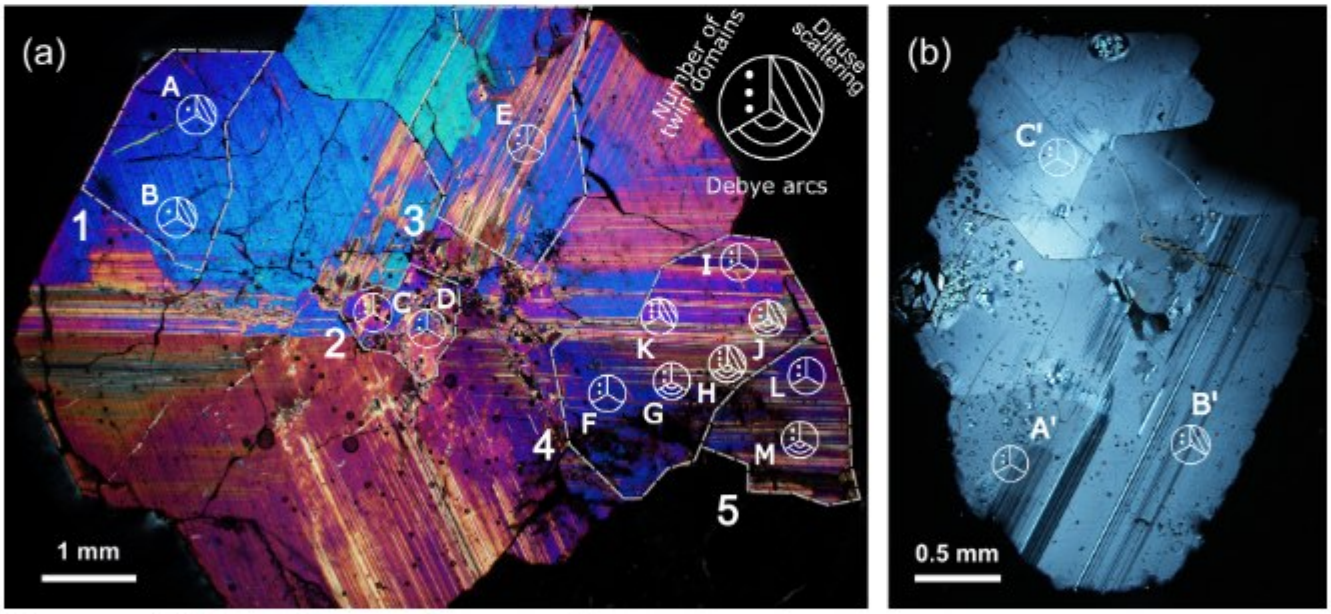


Рисунок 3.34 — Фотографии шлифов в скрещенных николях двух кристаллов из Тазоуты (a) и (b); кругами отмечены области отбора образцов, результаты рентгеноструктурных экспериментов суммированы в трех секторах круга, пять блоков, на которые разделялась исходная пластина обведены пунктирной линией (a).

Линии диффузного рассеяния наиболее интенсивны в сечении $hk2$ обратного пространства (Рис. 3.35 и Рис. 3.36) и практически не различимы в

сечениях $hk0$ и $hk1$ (Рис. 3.35). В силу того, что как правило, только сечение $hk0$ используется для предварительного визуального анализа дифрактограмм перед расшифровкой структуры, отсутствие диффузного рассеяние в этом сечении может служить объяснением того, почему диффузное рассеяние не фиксировалось в предыдущих исследованиях.

В некоторых случаях линии диффузного рассеяния образуют характерную шестилучевую звезду вокруг центрального рефлекса (Рис. 3.37a). Оценка интенсивности диффузного рассеяния показала, что оно примерно в 2–4 раза интенсивнее фона, а в случае дифракционной картины, представленной на Рисунке 3.37b, примерно в пять раз менее интенсивно, чем отражение (130).

Линии диффузного рассеяния были обнаружены в 8 из 16 исследованных образцов (Рис. 3.34). В большинстве случаев они были представлены на дифрактограммах с характерной для двойника дифракционной картиной; некоторые из этих дифракционных картин показаны на Рисунках 3.35 и 3.36. Однако нами было обнаружено два образца с монокристальной дифракционной картиной и диффузным рассеянием (Рис. Б.3).

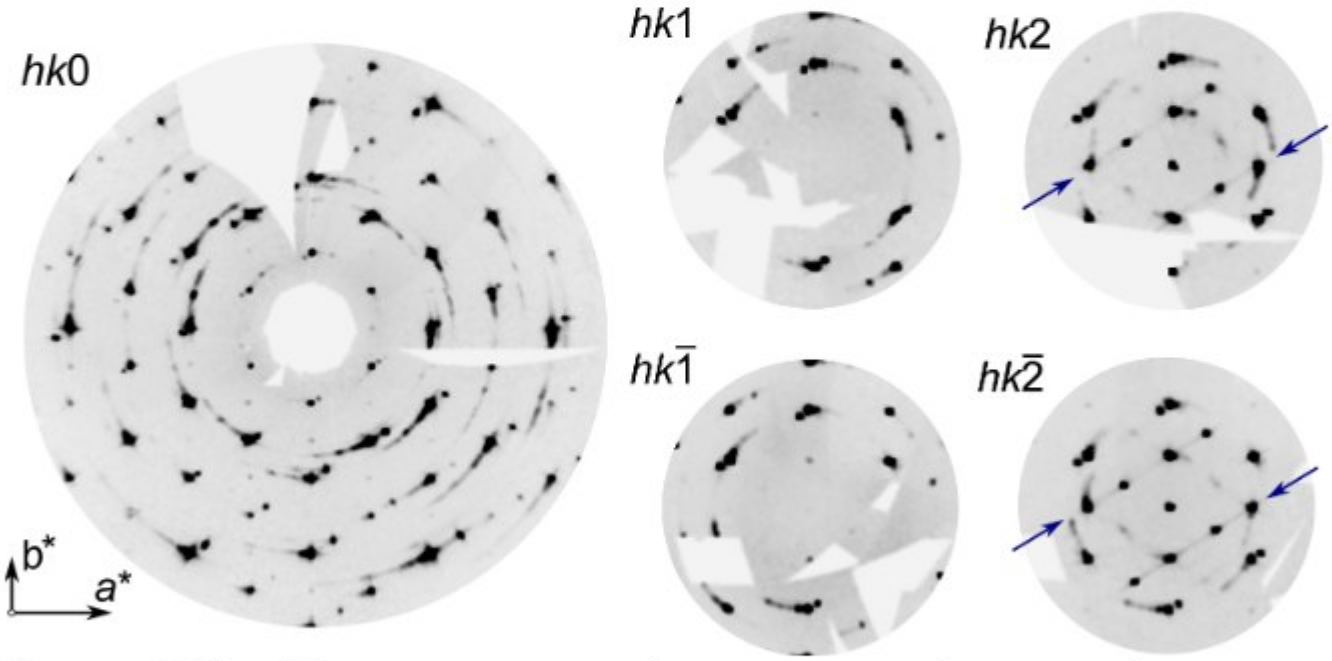


Рисунок 3.35 — Монокристальные дифрактограммы образца, отобранного из области J (Рис. 3.34); синими стрелками отмечены линии диффузного рассеяния.

Второй особенностью полученных дифрактограмм является наличие дебаевских дуг, представленных с одной стороны от брэгговских отражений. Эти дуги характеризуются азимутальной протяженностью ~30° и расположены в

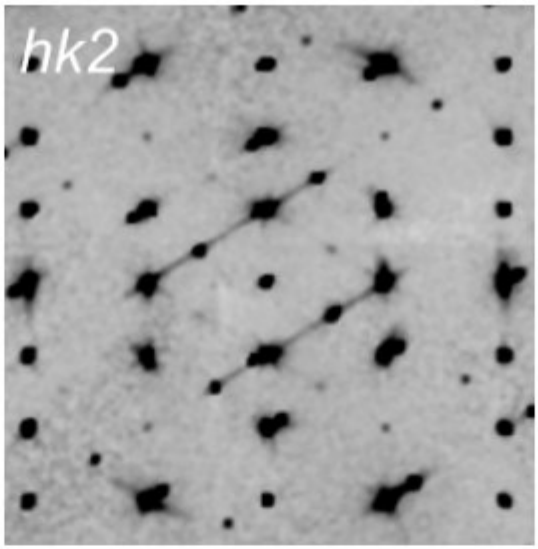


Рисунок 3.36 — Интенсивные линии диффузного рассеяния в сечении $hk2$ образца отобранного из области B' (Рис. 3.34).

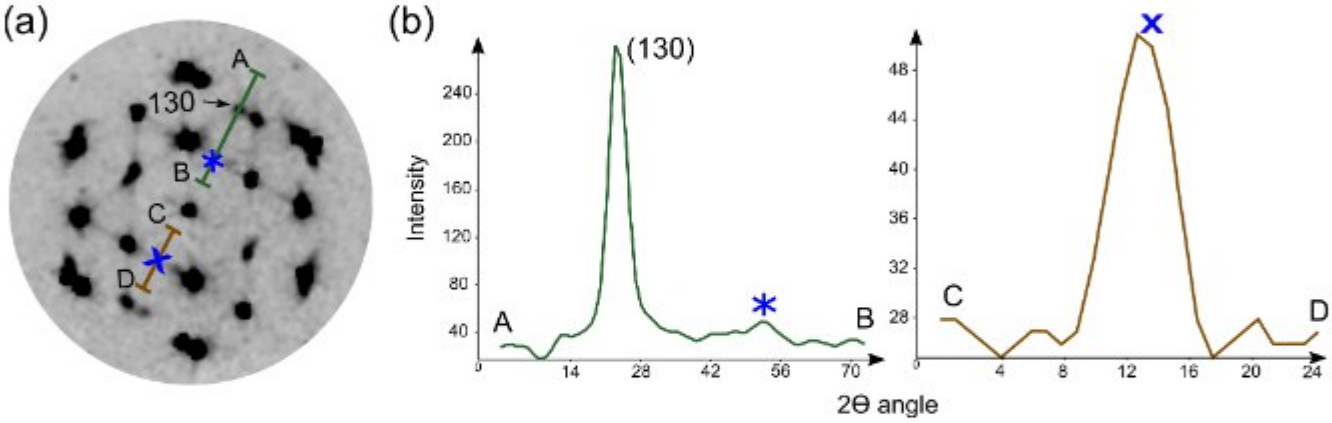


Рисунок 3.37 — Сечение $hk2$ монокристальной дифрактограммы образца, отобранного из области K (Рис. 3.34), и распределение интенсивностей вдоль отрезков A-B и C-D (b).

секторах между двумя соседними отражениями (Рис. 3.38а). Как правило, дебаевские дуги имеют прерывистый характер, и внутри них четко выделяются отдельные отражения (Рис. 3.35). Обращает на себя внимание хиральный характер расположения дуг относительно рефлексов — на Рисунке 3.35 и на Рисунке 3.38 они проходят по часовой стрелке. Как и диффузное рассеяние, дебаевские дуги представлены локально; они были зафиксированы в 4 из 16 исследованных образцов (Рис. 3.34).

Как уже было отмечено, диффузное рассеяние и дебаевские дуги не были обнаружены в кристаллах из Молина-де-Арагон, Энгиданос и Коге-Дава. В случае кристаллов из Коге-Дава все четыре образца, приготовленные из разных кристаллов, дали стандартную двойниковую дифракционную картину

(Рис. 3.38b), и нам не удалось отобрать образец с дифракционной картиной монокристалла. В случае кристаллов из Молина-де-Арагон и Энгиданос, наоборот, большая часть образцов представляла собой монокристаллы.

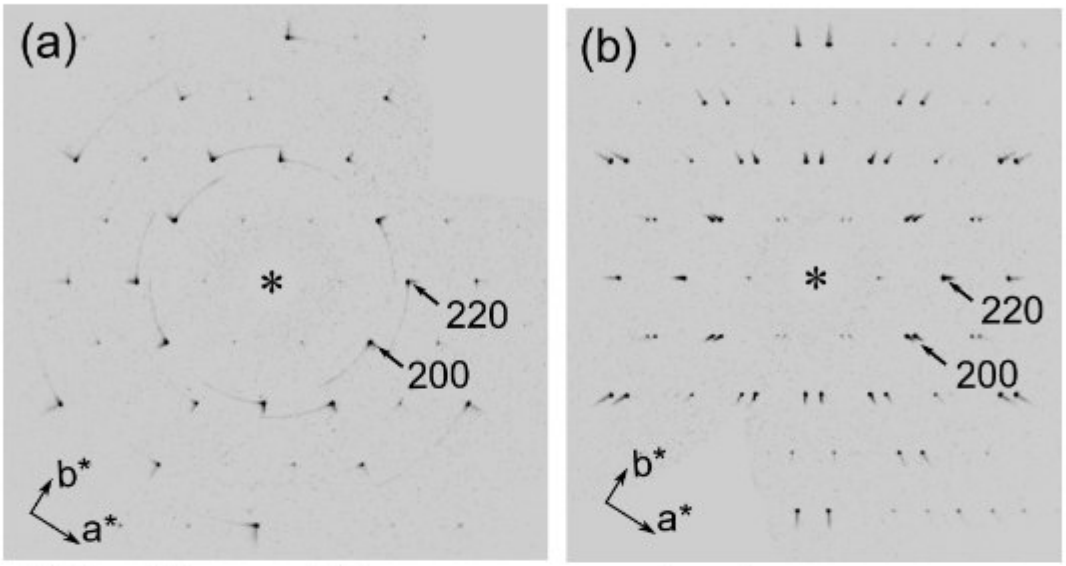


Рисунок 3.38 — Сечение $hk0$ монокристальной дифрактограммы кристаллов арагонита из Тазоуты (a) и из Коге-Дава (b).

Просвечивающая электронная микроскопия При слабом отклонении кристалла от ориентировки [001] в условиях изображений светлого поля (bright field imaging conditions) двойниковые домены выглядят как полосы переменного контраста, что даёт простой способ наблюдения двойниковых границ. На Рисунке 3.39 показан пример полисинтетического двойникования по (110), проявленного во внешней зоне кристалла из Тазоуты. Области кристалла, находящиеся между плоскостями двойникования покрыты сетью плоских дефектов, параллельных плоскостям {110} (Рис. 3.39b). На полученных микрофотографиях прослеживается отчётливая связь этих дефектов с первичными двойниковыми границами, что подразумевает постростовой характер происхождения дефектов.

В то время как во внешних областях псевдогексагональных кристаллов двойниковые границы преимущественно параллельны, занимая один набор плоскостей {110}, в ядре кристалла они представлены в обоих ориентировках простой формы {110} (Рис. 3.40a). В некоторых частях кристалла плотность двойникования настолько велика, что можно говорить о наличии неупорядоченного политип арагонита (Рис. 3.40b). Наряду с высокой плотностью

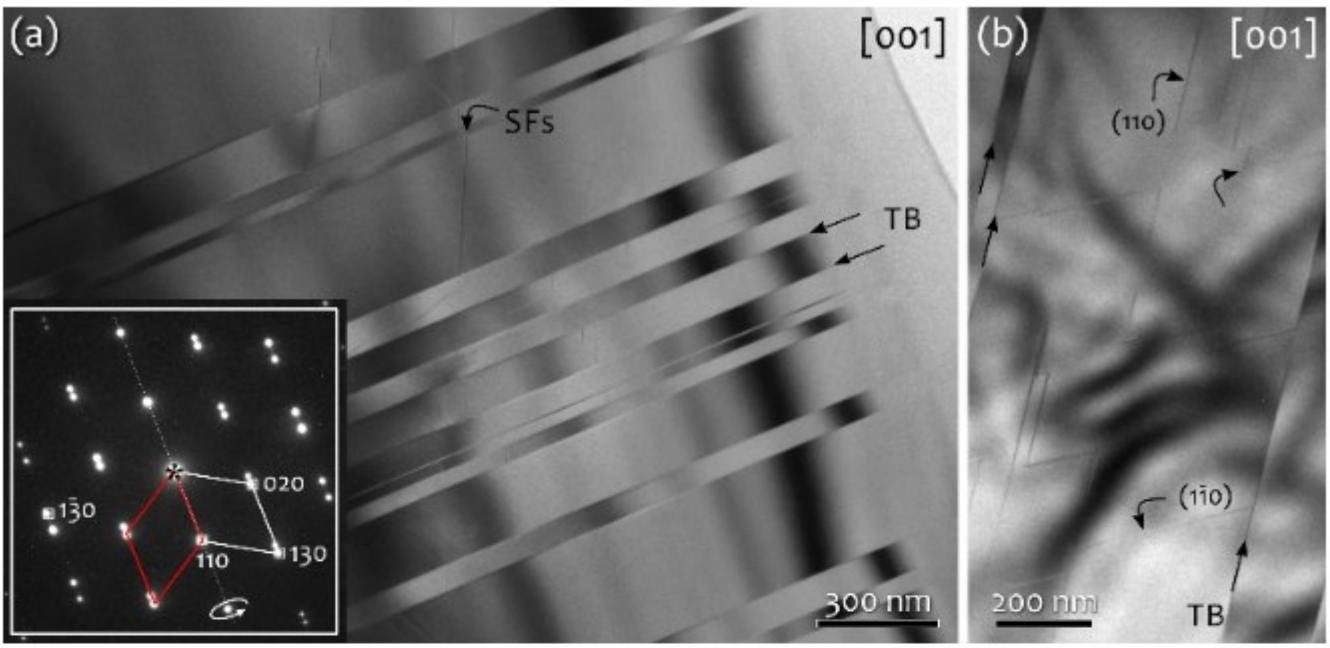


Рисунок 3.39 — Полисинтетические двойники арагонита. (a) Ламеллярное двойникование в образце из Тазоуты с характерными двойниковыми рефлексами на электронограмме, в проекции [001] (показано на врезке); красным контуром обозначена ячейка, полученная действием операции двойникования, черными стрелками – границы двойников; TB – twin boundary, двойниковая граница; SF – stacking fault, дефект упаковки; (b) Кристаллические домены, покрытые сетью дефектов упаковки, проходящие в обоих ориентировках плоскостей {110}.

двойниковых границ достаточно часто встречаются дефекты упаковки по плоскостям (110) и (1$\bar{1}$0) (Рис. 3.40c). Вблизи первой обратной полосы пропускания функции передачи контраста столбцы атомов кальция вносят наибольшую интенсивность в фазовый контраст изображения, в результате структура арагонита выглядит как узор из белых точек, образующих сотовую структуру при в проекции с осью [001], тогда как менее интенсивные пятна внутри этих псевдогексагональных каналов соответствуют центрам [CO_3]-треугольников.

Если на изображении высокого разрешения (HRTEM[5]) проследовать вдоль массива белых точек, лежащих на плоскости (1$\bar{3}$0) (Рис. 3.41a), то можно увидеть, что он отклоняется вверх при пересечении двойниковой границы на угол $\pm 3.78°$ – это позволяет использовать изломы плоскостей (1$\bar{3}$0) для простой идентификации двойниковых плоскостей на HRTEM-изображениях. На HRTEM-изображении дефекта упаковки (Рис. 3.41b) можно наблюдать двойной излом, который возвращает плоскости (1$\bar{3}$0) в исходную ориентацию с неболь-

[5]Аббревиатура от high resolution transmission electron microscopy (images)

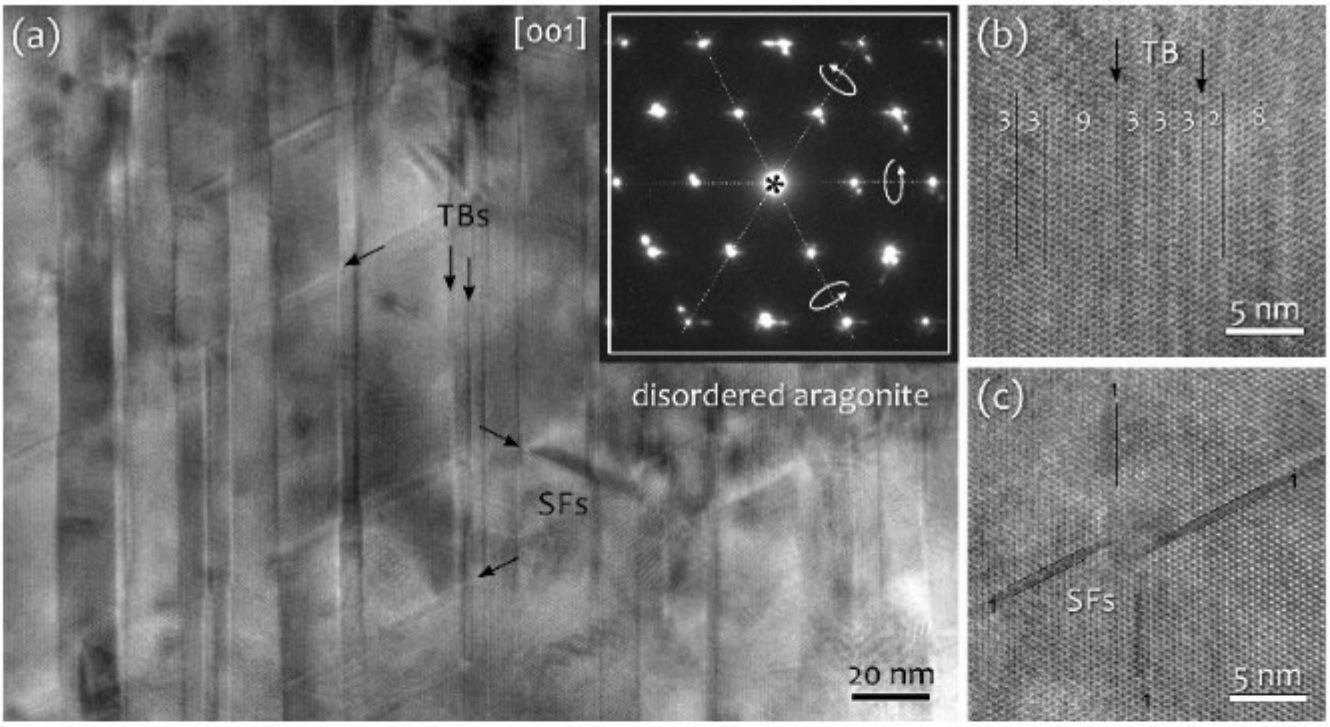


Рисунок 3.40 — (a) Участок вблизи ядра циклического двойника арагонита из Тазоуты с высокой плотностью двойниковых границ (TB) и дефектов упаковки (SF), на врезке показана электронограмма с расщепленными за счёт двойникования рефлексами. (b) Последовательность параллельных двойниковых границ разделённых различным количеством слоев (110) (n = 2, 3, 8, 9) в образце из Коге-Дава. (c) Пересекающиеся дефекты упаковки в плоскостях (110) и ($1\bar{1}0$).

шим сдвигом вверх, ΔSF в этом случае равно +0,2758 Å. Таким образом, дефекты упаковки представляет собой не что иное, как две двойниковые плоскости, разделённые одним слоем (110) ($n = 1$), находящимся в двойниковой ориентировке. Могут быть обнаружены более длинные периоды таких двойниковых плоскостей, для которых $n = 2, 3, 5$ и т.д., пример этого показан на Рисунке 3.41a.

В ходе электронно микроскопических исследований мы наблюдали уменьшение плотности двойникования от центральной к краевой части кристалла. Наибольшая плотность как двойниковых границ, так и дефектов упаковки наблюдалась вблизи точки зарождения кристалла. Эта зона богата дефектами и включениями глинистых минералов, что видно на Рисунке Б.2. Очень высокая плотность двойниковых границ наблюдалась также в кристаллах из Коге-Дава.

DFT-расчёты Чтобы оценить соотношение энергий монокристаллического арагонита и неупорядоченного политипа арагонита, подобного тому, который

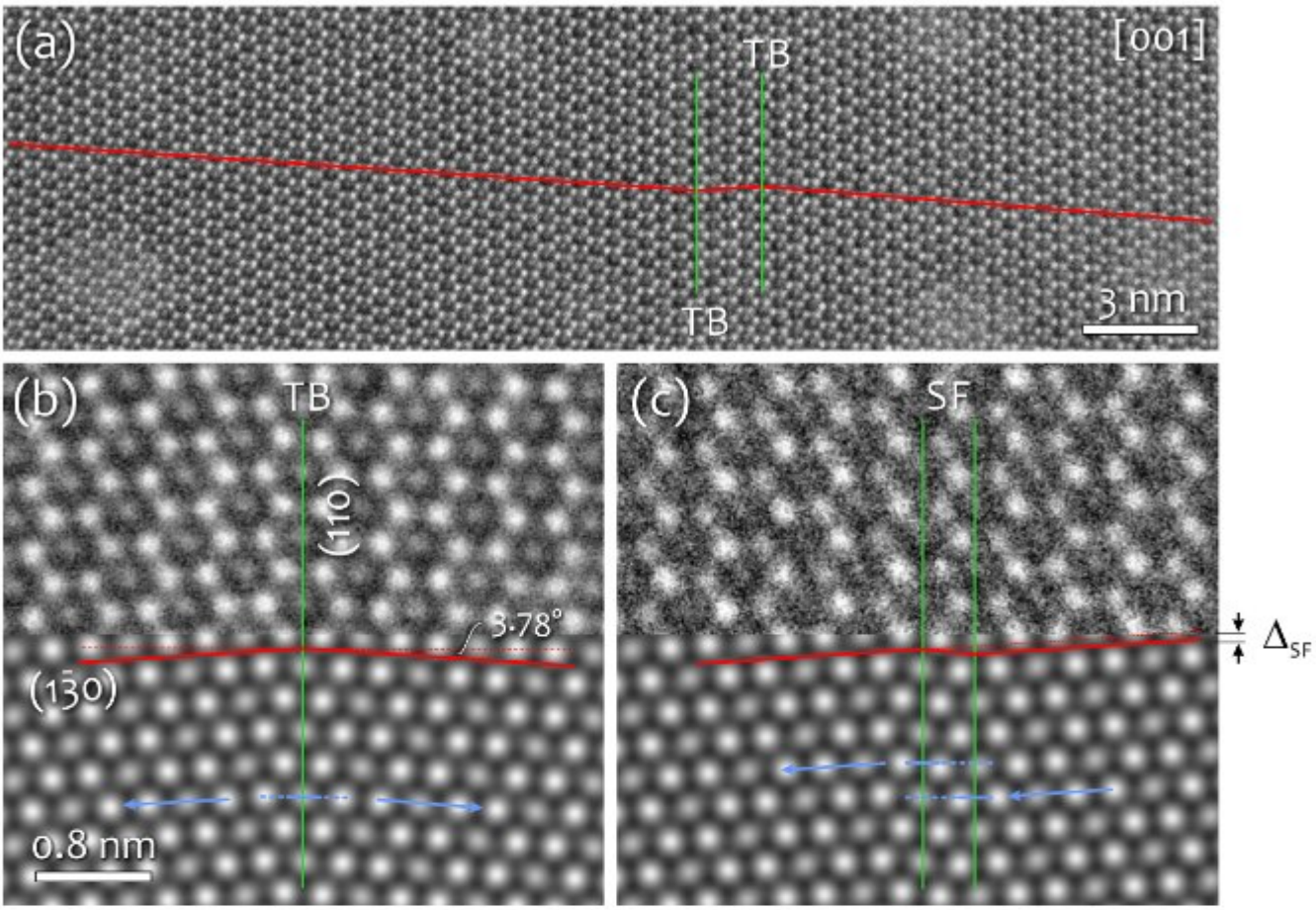


Рисунок 3.41 — Анализ HRTEM-изображений в направлении [001]. (a) Экспериментальное HRTEM-изображение двойниковой ламелли (110), при пересечении которой происходит преломление плоскости (1$\bar{3}$0). (b) Экспериментальное (вверху) и смоделированное (внизу) HRTEM-изображение двойника арагонита; слабый излом направления [1$\bar{3}$0] (красная линия) при пересечении плоскости двойника (110) (зеленая вертикальная линия, расположенная в плоскости [CO_3]-треугольников). (c) Экспериментальное (вверху) и смоделированное (внизу) HRTEM-изображение дефекта упаковки (110) в арагоните; двойникование в двух последовательных плоскостях (110) с получением дефекта упаковки с одним слоем (110) в двойниковой ориентировке. Небольшие отклонения от экспериментальных и смоделированных изображений обусловлены незначительной разориентировкой кристаллов в условиях эксперимента. Яркие белые точки соответствуют столбцам атомов Ca.

наблюдался на HRTEM-изображениях (Рис. 3.40b), нами были проведены расчёты свободной энергии Гиббса для структур с упоминавшемся параметром n равны 1 и 3. Последовательность ...|+−|+−|... соответствует структуре с $n = 1$, где + и − отвечают исходной и двойниковой ориентировке слэба (110). Графическая иллюстрация этой структуры представлена на Рисунке 3.42. Структура

с $n = 3$ соответствует последовательности $...|+++---|+++---|...$ Ввиду ромбической симметрии обеих структур в нотации Рамсделла они будут обозначаться $2O$- и $6O$-арагонит [109]. Координаты атомов этих структур приведены в Таблице 31 - Приложение А. Здесь следует отметить, что идея рассматривать такие структуры как политипы арагонита была предложена Э. Маковицким [126], которым был проведён анализ возможности образования структуры с $n = 1$.

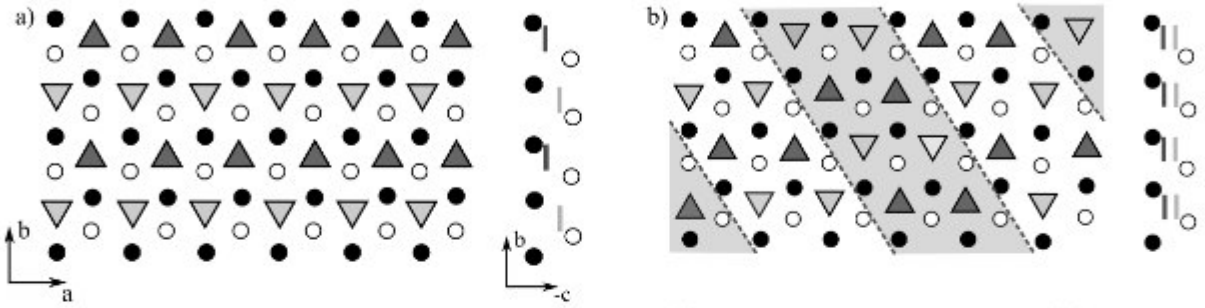


Рисунок 3.42 — Структуры арагонита (a) и его $2O$-политипа (b) между двумя плотноупакованными слоями атомов Ca; белые и черные кружочки изображают атомы Ca нижней и верхней границ слэба из двух плотноупакованных слоёв; светло-серые и темно-серые треугольники — $[CO_3]$-группы нижнего и верхнего субслоёв; двойниковые границы показаны пунктирными линиями, участки структуры, находящиеся в двойниковой ориентировке выделены серым цветом.

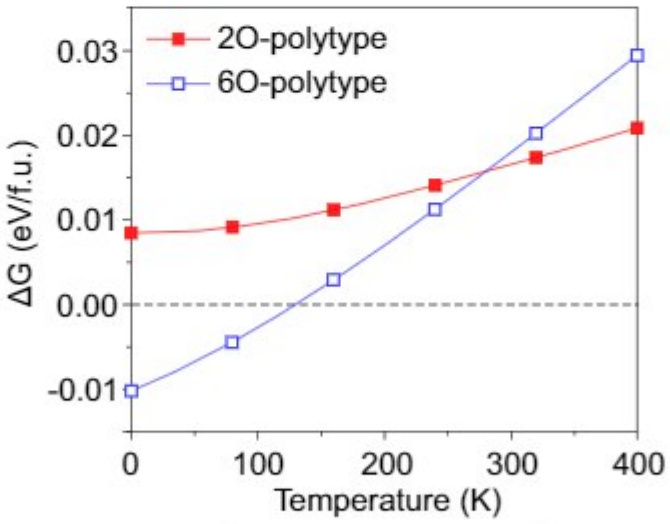


Рисунок 3.43 — Зависимость свободной энергии Гиббса от температуры для $2O$- и $6O$-политипов арагонита.

Проведенные расчеты показали динамическую стабильность как $2O$-, так и $6O$-политипов (Рис. Б.4). В приближении статических атомов энтальпия $6O$-политипа даже ниже энтальпии арагонита. Нормированные на энтальпию

арагонита, энтальпии $2O$- и $6O$-политипов равны 0.004 и -0.013 эВ/ф.е., соответственно. С повышением температуры свободная энергия Гиббса политипов увеличивается, и при температуре выше 130 К их энергия становится выше энергии арагонита (Рис. 3.43). При комнатной температуре энергии $2O$- и $6O$-политипов примерно равны друг другу и на 0.015 эВ/ф.е. выше энергии арагонита. Эту разницу энергий можно охарактеризовать как незначительную и близкую к погрешности метода.

Также нами была рассчитана зависимость свободной энергии Гиббса для арагонита и $2O$-политипа от давления при температурах 0 К, 500 К и 1000 К (Рис. Б.5). Согласно полученным результатам, разница в энергии между арагонитом и $2O$-политипом увеличивается на 0.02 эВ/ф.е. при увеличении давления от 0 до 10 ГПа. Таким образом, при низких температурах и давлениях энергии арагонита и двойниковых политипов близки друг к другу, тогда как при высоких давлениях и/или температурах арагонит более энергетически выгоден. Следовательно, кристаллы арагонита, образующиеся в мантии Земли, должны характеризоваться меньшей плотностью двойникования, чем кристаллы, выросшие в приповерхностных условиях.

Обсуждение результатов Диффузное рассеяние в направлении [110]*, обнаруженное методом рентгеноструктурного анализа, можно однозначно связать с неупорядоченным двойникованием, наблюдавшимся в экспериментах по просвечивающей электронной микроскопии. Примечательно, что диффузное рассеяние было обнаружено на кристаллах из Тазоуты и не наблюдалось на кристаллах из Коге-Дава, для которых локально мы наблюдали более высокие плотности двойникования (Рис. 3.40b). Это можно объяснить тем, что в случае кристаллов из Тазоуты неупорядоченные последовательности двойниковых поверхностей воспроизводятся на участках, размер которых сопоставим или даже превышает размер образца для рентгеноструктурных исследований (~0,1 мм), а для кристаллов из Коге-Дава размеры этих областей существенно меньше. Полученные HRTEM-изображения (Рис. 3.40) дают представление о плотностях двойникования, реализующихся для геологических арагонитов. Сравнение их с аналогичными изображениями арагонитов из зон со скрещенными ламеллями раковин моллюсков [33; 119] показывает, что плотности двойникования биогенных и абиогенных образцов сопоставимы и нет оснований утверждать,

что биогенные образцы характеризуются более высокими плотностями двойникования. При этом наши результаты рентгеноструктурных исследований показывают, что масштаб, в котором воспроизводится столь плотное двойникование для геологических кристаллов существенно выше. В этом контексте можно также упомянуть, что Т. Когуре с соавторами в биогенных образцах из зон со скрещенными ламеллями наблюдали *достаточно регулярное полисинтетическое двойникование с параллельными плоскостями двойникования и нерегулярные полициклические последовательност с двумя или тремя направлениями двойниковых плоскостей* [119]. Аналогичная картина наблюдалась и в наших рентгеноструктурных исследованиях геологических кристаллов, в которых были получены дифракционные картины с линиями диффузного рассеяния, идущими как в одном (Рис. 3.35), так и в двух (Рис. 3.36) и трёх (Рис. 3.37) направлениях. Таким образом, не только плотность, но и характер распределения двойниковых поверхностей в органических и неорганических арагонитах подобны.

Вывод о близких плотностях двойникования геологических и биогенных арагонитов согласуется с результатами термодинамических расчетов. Эти результаты свидетельствуют, что энергии $2O$- и $6O$-политипов равны друг другу при комнатной температуре и несколько превышают энергию монокристалла. Близкие значения энергий обусловливают появление неупорядоченных серий двойниковых поверхностей в процессе роста. Наличие обширных монокристальных областей в образцах из Энгиданос и Молина-де-Арагон объясняется быстрым обрывом двойниковых поверхностей после их зарождения, что хорошо видно на шлифах, представленных на Рисунке 3.31. Таким образом, при рассмотрении микроструктуры арагонита, возможно, следует искать не причины двойникования, которые обычно связывают с микропримесями, а причины ингибирования двойниковых поверхностей.

Полученные HRTEM-изображения (Рис. 3.40а) и фотографии шлифов (Рис. 3.32) свидетельствуют о том, что помимо двойниковых поверхностей ростового характера существуют также и дефекты, а возможно, и отдельные двойниковые поверхности, являющиеся результатом компенсации напряжений. Генерация таких деформационных двойниковых поверхностей ранее отмечалась при зарождении кристаллов кальцита внутри кристаллов арагонита, происходящее при нагревании последнего [121]. Деформационные напряжения в этом случае возникают в силу большего объема кальцита по сравнению с ара-

гонитом. В кристаллах природного происхождения деформационные двойники арагонита ранее не фиксировались.

Обнаруженные дебаевские дуги на рентгенограммах можно объяснить наличием в образцах субзёрен с незначительной разориентировкой относительно основного кристалла. Насколько нам известно, скрученные арагониты ранее не описывались, и единственный найденный нами пример — это спиральное срастание отдельных индивидов, описанное в образцах арагонита из Бисби, штат Аризона [127]. На основании малой ширины дебаевских дуг, сравнимой с шириной основных рефлексов, мы предполагаем субмикронный размер этих субзёрен. Сравнительно большой размер субзёрен и их локальный характер обусловливают низкую вероятность их обнаружения с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Хиральный характер дебаевских дуг и их наличие только в сечениях a^*b^* указывает на наличие некоторой закономерности в ориентировке субзёрен. Для получения такой дифракционной картины субзёрна должны быть последовательно повернуты вокруг направления [001], либо все по часовой стрелке либо все против часовой стрелки, т.е. исходный кристалл должен быть закручен вокруг направления [001].

Аналогичная ситуация с образованием повернутых вокруг оси c субдоменов при скручивании кристаллов наблюдалась на кальцитовых микроструктурах столбчато-призматической зоны (columnar prismatic zone) двустворчатых моллюсков [128; 129]. Разориентировка доменов кальцита в этом случае варьировала от нескольких градусов до более чем 10° и связана с наличием внутренних доменов, разделенных границами малоуглового отклонения. Субзёрна нанометрового размера, повёрнутые вокруг оси c, фиксировались и в биогенных арагонитах [35]. Характерно, что в приведённых примерах на границах субзёрен не было обнаружено прослоек органического вещества, следовательно, можно предполагать, что механизмы обусловливающие разориентировку субзёрен в биогенных кристаллах, могут быть реализованы и для кристаллов из Тазоуты. В то же время существенно более крупный размер субзёрн кристаллов из Тазоута, подразумевает реализацию иного механизма, чем в биогенных кристаллах. Силы, обеспечивающие закономерную ориентацию субмикронных кристаллов при их последовательном повороте на угол 30° остаются загадочными. Одним из вариантов объяснения, который нельзя исключать, является скручивание кристалла в результате релаксации напряжений.

Согласно полученным результатам, исследованные кристаллы существенно отличаются друг от друга по плотности двойникования, и мы попытались оценить влияние условий кристаллизации на этот параметр. Проведение такой оценки осложняется различием условий кристаллизации по ряду параметров и возможностью совместного влияния нескольких параметров на плотность двойникования. Другая трудность состоит в отсутствии информации об условиях кристаллизации геологических арагонитов. Лишь генезис образцов из Пиренейского бассейна, к которому относятся Молина-де-Арагон и Энгиданос [122], изучался достаточно подробно [122]. Сведения об арагонитах из других локаций скудны или отсутствуют. В силу этого, мы ограничились анализом влияния лишь одного, наиболее простого и очевидного параметра — температуры кристаллизации. Как было показано выше, температура кристаллизации должна быть обратно пропорциональна плотности двойникования. Анализ флюидных включений в кристаллах из Молина-де-Арагон показывает, что температура их образования составляет 483–498 K [122]; кристаллы из Энгиданос, вероятно, характеризуются аналогичными значениями. Проведенный изотопный анализ кристаллов из Тазоуты показал температуру 293–295 K [123], и мы принимаем эту температуру как температуру образования кристаллов. Для кристаллов из Коге-Дава температура образования не оценивалась, но по наблюдаемой минерализации мы предполагаем, что она не превышает 373 K [125]. Образцы биогенного происхождения по температуре кристаллизации сопоставимы с образцами из Тазоуты. Таким образом, по имеющимся данным температура образования снижается в ряду: Энгиданос, Молина де Арагон → Коге-Дава → Тазоута, раковины моллюсков. Этот же ряд характеризует увеличение плотности двойникования. Низкотемпературные образцы из Тазоуты характеризуются максимальной плотностью двойникования, что приводит к появлению диффузного рассеяния. В образцах из Энгиданос и Молина-де-Арагон полисинтетическое двойникование развито слабо, и это единственные кристаллы, для которых приготовление монокристальных образцов не вызвало проблем. Мы предполагаем промежуточное значение плотности двойникования для кристаллов из Коге-Дава, в силу того, что диффузное рассеяние для них не наблюдалось, а трудности, возникающие при отборе монокристального образца, указывают на широкое развитие полисинтетического двойникования. Образцы из раковин моллюсков по плотности двойникования аналогичны образцам из Тазоуты, по оценкам Т.Когуре с соавторами [119]. Таким образом, имеющиеся

данные, по крайней мере, не противоречат заключению, согласно которому температура кристаллизации обратно пропорциональна плотности двойникования.

В силу псевдогексагонального характера структуры арагонита, Ca-подрешетка при пересечении плоскости двойникования испытывает лишь небольшие возмущениями, при этом ориентация $[CO_3]$-треугольников при пересечении плоскости двойникования сменяется на антипараллельную (Рис. 3.42)[8]. В результате этого полисинтетически сдвойникованный арагонит характеризуется разупорядочением $[CO_3]$ треугольников по двум ориентировкам, причем степень разупорядочения пропорциональна плотности двойникования. Для удобства этот неупорядоченный политип арагонита был обозначен *tAra*, от английского twinned aragonite. В силу наличия частичного беспорядка по ориентировке $[CO_3]$-треугольников в структуре tAra его атомное расположение является промежуточным между таковым арагонита и аморфной фазы pAra [130; 131][6]. Как можно предполагать на основе проведённых термодинамических расчётов, энергия tAra несколько выше энергии арагонита, но, очевидно, ниже энергии аморфной фазы pAra. Таким образом, как по энергии, так и по расположению атомов, tAra занимает промежуточное положение между арагонитом и аморфной фазой, и следовательно согласно правилу стадий Оствальда может образовываться при переходе от pAra к монокристаллу арагонита [132; 133]. Образование tAra на начальных стадиях кристаллизации арагонита действительно наблюдалось П. Немецом с соавторами [47]. В цитируемой работе была обнаружена новая фаза-прекурсор арагонита с моноклинной симметрией, названная mAra (monoclinic aragonite), которая со временем трансформировалась в полисинтетически сдвойникованный арагонит, т.е. последовательность смены фаз в этом случае может быть записана следующим образом: раствор $\rightarrow$ mAra $\rightarrow$ tAra.

3.2 $SrCO_3$, $BaCO_3$, $PbCO_3$

Карбонаты щелочно-земельных металлов с крупными катионами (Sr, Ba) привлекли внимание исследователей преимущественно в связи с определением

[6]proto-aragonite - аморфная фаза $CaCO_3$ с ближним порядком подобным таковому в арагоните

высокобарических фаз $CaCO_3$, а также с построением общих кристаллохимических трендов щелочно-земельных карбонатов. Подобным же образом высокобарические исследования карбоната свинца были преимущественно мотивированы сравнением высокобарических переходов карбонатов s- и p-элементов.

В отличие от карбоната кальция, который при атмосферном давлении устойчив в структуре кальцита, $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ при атмосферном давлении изоструктурны арагониту [91]. При сравнительно небольшом сжатии ($\sim$ 0.5 ГПа) $CaCO_3$ также приобретает структуру арагонита [11]. При повышенных давлениях, все четыре карбоната переходят от структуры арагонита к структуре пост-арагонита. В случае $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ образование пост-арагонита наблюдается при 35, 15, 10 и 30 ГПа, соответственно [14; 15; 134]. Ниже по тексту, в некоторых случаях, в частности на рисунках, арагонитовая и пост-арагонитовая структуры будут обозначены по их группам симметрии, $Pnma$ и $Pmmn$, соответственно. В Разделе 3.1.1, нами было показано, что на фазовой $P-T$ диаграмме между полями стабильности арагонита и пост-арагонита представлено поле дополнительной фазы, названной $CaCO_3$-VII. В случае $PbCO_3$, также можно предполагать существование дополнительной фазы, по-крайней мере, в экспериментах с нагревом, при давлении $\sim$8 ГПа, арагонит переходит не в пост-арагонит, а в фазу с неизвестной структурой, названную $PbCO_3$-III [28].

В случае $SrCO_3$ и $BaCO_3$ никаких других стабильных фаз, кроме арагонита и пост-арагонита не известно. Однако нужно отметить, что до сравнительного недавнего открытия $CaCO_3$-VII, существование дополнительных фаз $CaCO_3$ также не предполагалось.

Для ответа на вопрос характерно ли образование дополнительных фаз, которые подобно $CaCO_3$-VII проявляются между полями устойчивости арагонита и пост-арагонита нами было проведено предсказание структур $PbCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ в интервале давлений 0–50 ГПа.

3.2.1 Предсказание структуры $R3m$-фазы

$PbCO_3$ Поиск устойчивых структур $PbCO_3$ выявил структуру тригональной симметрии $R3m$ как наиболее энергетически выгодную в расчётах при 10 и

25 ГПа, а также структуру пост-арагонита при давлении 50 ГПа. Параметры элементарной ячейки и координаты атомов $PbCO_3$-$R3m$ и -$Pmmn$ приведены в Таблице 3. Структура $PbCO_3$-$R3m$ более выгодна, чем ранее известные структуры арагонита и пост-арагонита, а также структуры, построенные на основе $CaCO_3$-VII и арагонита-II, в диапазоне давлений 9–32 ГПа (Рис. 3.44). Переходы $Pnma \rightarrow R3m \rightarrow Pmmn$ сопровождаются уменьшением объёма элементарной ячейки на 3.1% и 2%, соответственно (Рис. Б.18).

Таблица 3 — Структурные данные предсказанных модификаций $PbCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$

Фаза (#пр.гр.)	P(ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
$PbCO_3$-$R3m$	25	$a = 5.096$	$b = 5.096$	$c = 7.355$	Pb1	0.000	0.000	-0.032
(#160)		α=90.00	β=90.00	γ=120.00	C1	0.000	0.000	0.389
					O1	0.48	0.520	0.049
$PbCO_3$-$Pmmn$	50	$a = 4.330$	$b = 4.893$	$c = 4.242$	Pb1	0.250	0.750	0.885
(#59)		α = 90.00	β=90.00	γ = 90.00	C1	0.250	0.250	0.514
					O1	0.250	0.024	0.365
					O2	0.250	0.250	0.816
$SrCO_3$-$R3m$	20	$a = 5.020$	$b = 5.020$	$c = 7.101$	Sr1	0.000	0.000	0.708
(#160)		α=90.00	β=90.00	γ=120.00	C1	0.000	0.000	0.299
					O1	0.852	0.148	0.307
$BaCO_3$-$R3m$	20	$a = 5.306$	$b = 5.306$	$c = 7.188$	Ba1	0.000	0.000	-0.059
(#160)		α=90.00	β=90.00	γ=120.00	C1	0.000	0.000	0.536
					O1	0.193	0.807	0.212

Рассчитанные дисперсионные кривые фононов свидетельствуют о динамической устойчивости обнаруженной $R3m$-фазы при давлениях выше 10 ГПа (Рис. 3.45), а также о динамической стабильности пост-арагонита при давлении 50 ГПа (Рис. 3.45). При давлении 0 ГПа, структура $PbCO_3$-$R3m$ динамически нестабильна, что предполагает её неустойчивость при декомпрессии и невозможность извлечения из камеры высокого давления.

В обозначениях Малликена представление симметричной группы (symmetry-representation analysis) $PbCO_3$-$R3m$ дает следующие моды: $\Gamma = 4A_1 + A_2 + 5E$, где $(A_1 + E)$ – акустические моды и $(3A_1 + 4E)$ – рамановские моды. Наиболее интенсивные моды A_1 и E соответствуют растягивающим колебаниям в треугольных $[CO_3]$-группах и проявляются при 1071 и 1383 см$^{-1}$, соответственно. На рисунке 3.46 показаны рассчитанные КР-спектры banac

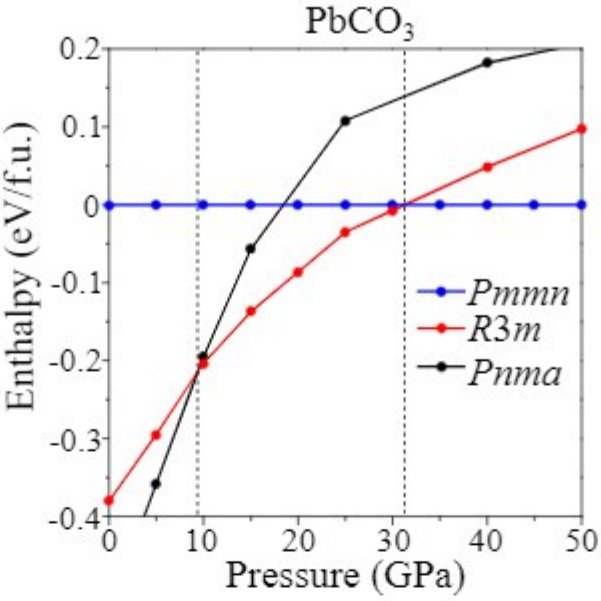


Рисунок 3.44 — Зависимости энтальпии от давления для структур $PbCO_3$.

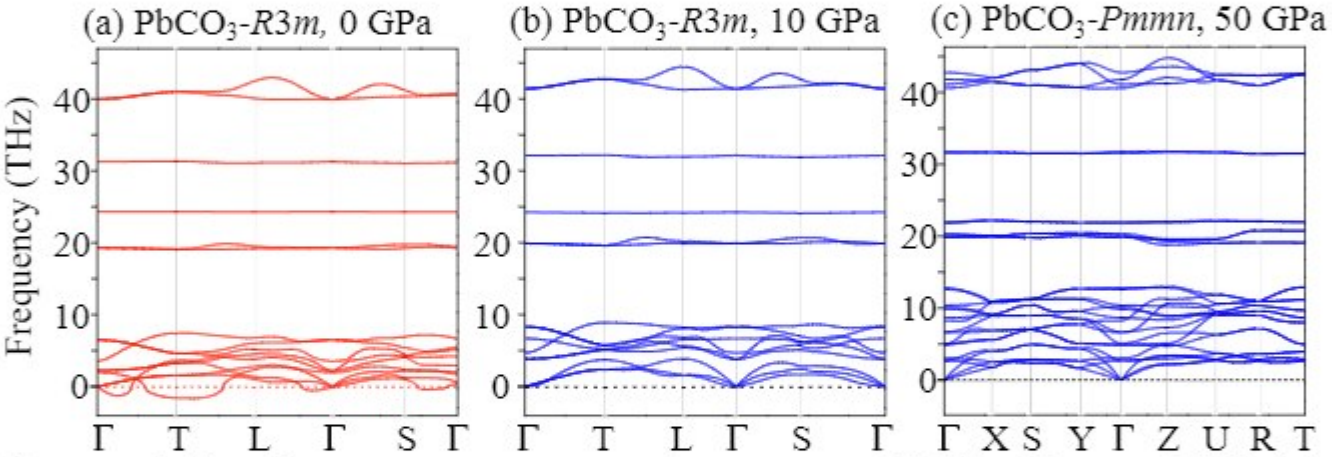


Рисунок 3.45 — Дисперсионные кривые фононов для $PbCO_3$-$R3m$ при 0 ГПа (a), $PbCO_3$-$R3m$ при 10 ГПа (b) и $PbCO_3$-$Pmmn$ при 50 ГПа (c).

изгибом, симметричным растяжением и внеплоскостными модами при 809, 664, 278 см$^{-1}$ соответственно. Полосы ниже 278 см$^{-1}$ соответствуют смешанным режимам внешней либрации и трансляции [CO_3] треугольников и атомов свинца.

На Рисунке 3.47 показана рассчитанная фазовая $P-T$ диаграмма $PbCO_3$. При низких температурах поле стабильности новой фазы $R3m$ простирается от 9 до 32 ГПа, при повышении температуры оно сужается и полностью исчезает при температурах выше 2000 К и давлении 9 ГПа.

$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ Рассчитанные дисперсионные кривые фононов $R3m$-фаз $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ показали, что поле динамической стабильности этих фаз расширяется с увеличением размера катиона. В случае $CaCO_3$ динамическая стабильность фазы $R3m$ начинается в диапазоне 10–25 ГПа, в

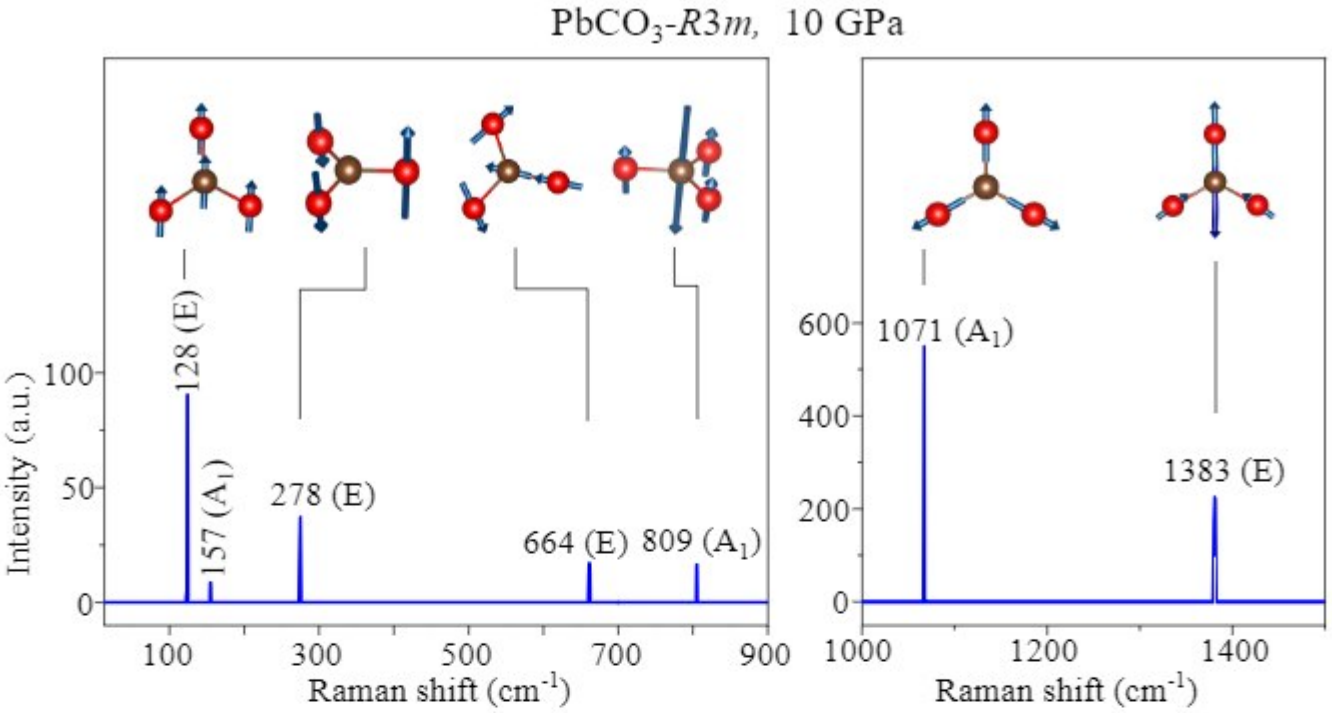


Рисунок 3.46 — Рассчитанный спектр комбинационного рассеяния света $PbCO_3$-$R3m$ при давлении 10 ГПа и соответствующие атомные сдвиги $[CO_3]$-групп.

случае $SrCO_3$ — в диапазоне 0–10 ГПа, а в случае $BaCO_3$ — фаза $R3m$ оказывается стабильной уже при 0 ГПа (Рис. 3.48).

В приближении статических атомов фаза $CaCO_3$-$R3m$ значительно менее выгодна с точки зрения энергии, чем арагонит и пост-арагонит; разница энтальпий составляет ~0.2 эВ/ф.е. Для $SrCO_3$-$R3m$ минимальная разница энергий уменьшается до 0.02 эВ/ф.е., а для $BaCO_3$ она равна нулю, и зависимости энтальпии от давления для арагонита, пост-арагонита и $R3m$-фазы пересекаются в одной точке при давлении 7 ГПа (Рис. 3.49).

С повышением температуры разница в свободных энергиях Гиббса между фазой $R3m$ и арагонитом/пост-арагонитом для всех трех карбонатов в общем случае уменьшается. Однако для $CaCO_3$, даже при температуре 1500 K, фаза $R3m$ значительно менее энергетически выгодна, чем арагонит или пост-арагонит (Рис. 3.50); разница в свободных энергиях Гиббса составляет ~ 0.15 эВ/ф.е. В случае $SrCO_3$ фаза $R3m$ становится наиболее энергетически выгодной начиная с температуры 750 K (Рис. 3.51), и ее поле стабильности в $P-T$ координатах расширяется с повышением температуры (Рис. 3.47). В случае $BaCO_3$ при давлениях выше 3 ГПа фаза $R3m$ менее энергетически выгодна, чем арагонит или пост-арагонит во всем диапазоне температур (Рис. 3.52). Расчет свободных

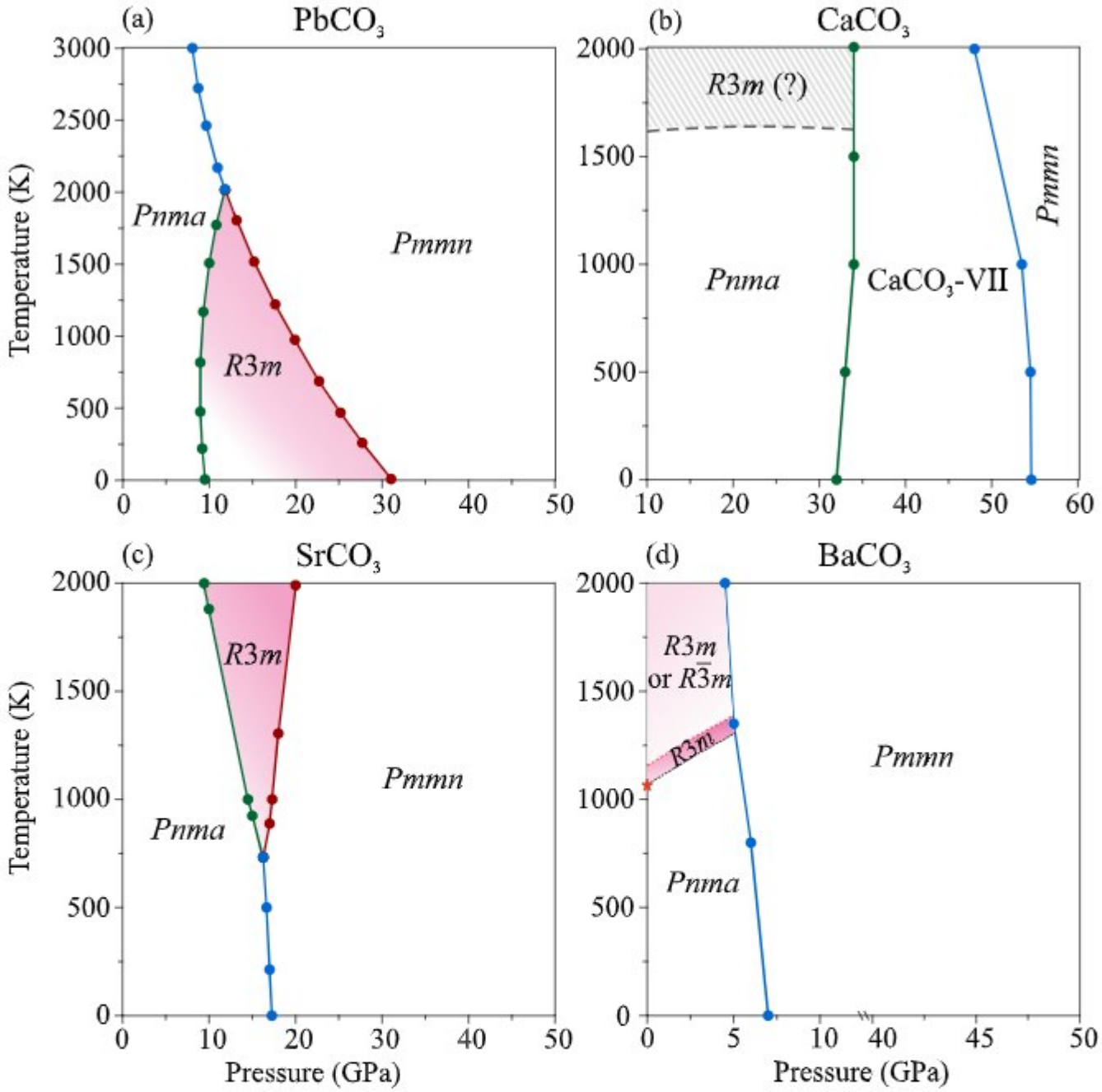


Рисунок 3.47 — Фазовые $P-T$ диаграммы $PbCO_3$ (a), $CaCO_3$ (b), $SrCO_3$ (b) и $BaCO_3$ (d).

энергий Гиббса в диапазоне давлений ниже 3 ГПа затруднителен по методологическим причинам, это связано с неизбежным появлением давления при повышении температуры и фиксированном объеме. Эту трудность можно преодолеть путём задания в расчёте отрицательного давления, но при давлении ниже 0 ГПа фаза $BaCO_3$-$R3m$ оказывается динамически нестабильной, что не позволяет провести корректный расчёт её свободной энергии Гиббса (Рис. Б.19).

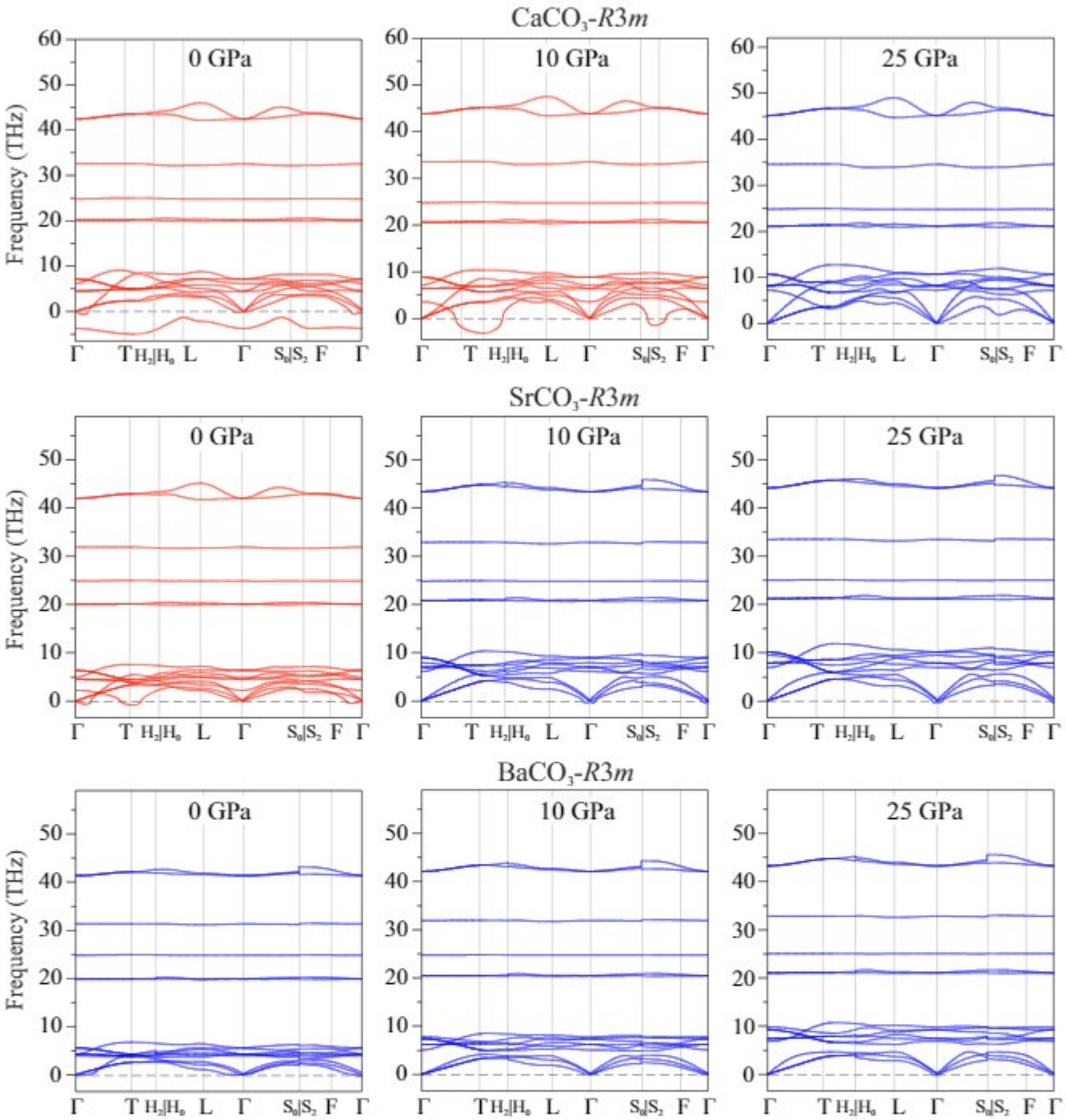


Рисунок 3.48 — Дисперсионные кривые фононов $R3m$-структур $CaCO_3$, $SrCO_3$ и $BaCO_3$ при различных давлениях.

Структурные аналоги $R3m$-фазы В качестве структурных аналогов найденной фазы $R3m$ можно отметить KNO_3-$R3m$ [135] и $KBrO_3$-$R3m$ [136] (Рис. Б.20). Кристаллическая структура фазы $R3m$ аналогична кристаллической структуре кальцита ($CaCO_3$) в том отношении, что в обеих структурах атомы металла образуют плотнейшую трёхслойную упаковку (fcc), а $[CO_3]$-треугольники располагаются в октаэдрических пустотах (Рис. 3.53а). Разница структур состоит в ориентировке $[CO_3]$-треугольников и их относительном

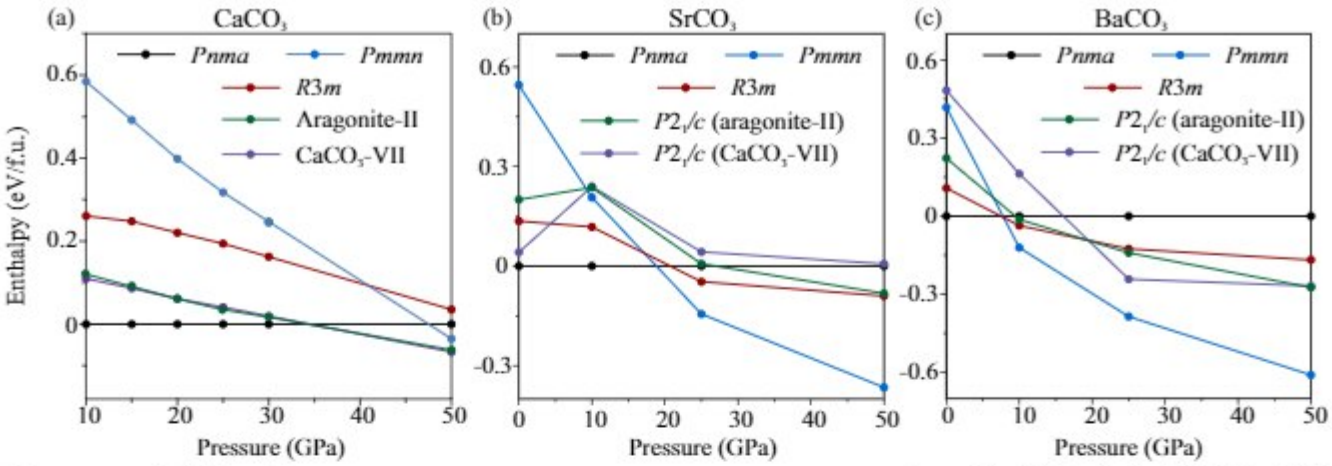


Рисунок 3.49 — Зависимости энтальпии от давления фаз $CaCO_3$ (a), $SrCO_3$ (b) и $BaCO_3$ (c), нормированные на энтальпию $Pnma$-фазы.

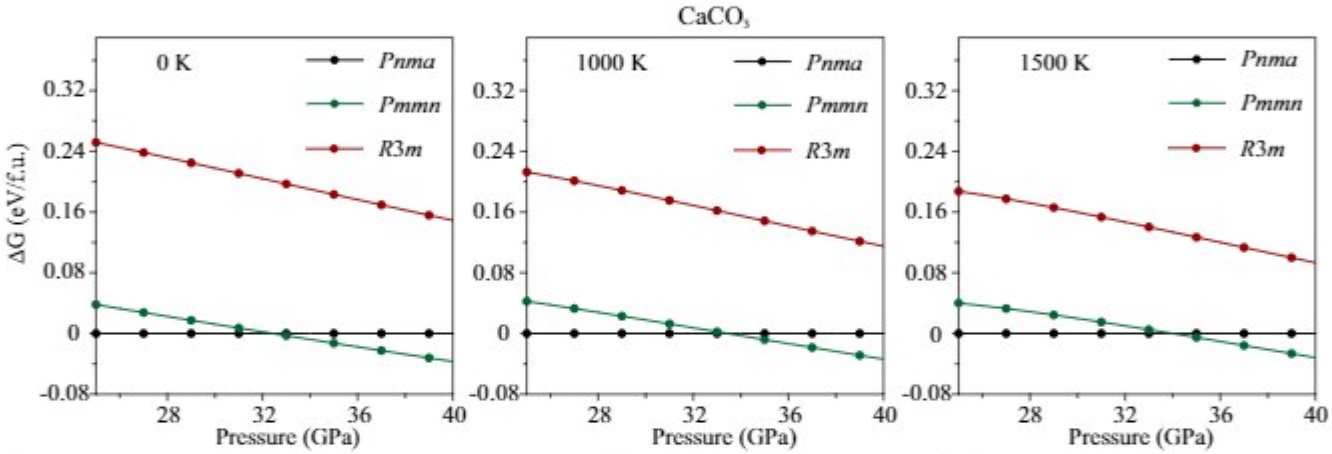


Рисунок 3.50 — Зависимости свободной энергии Гиббса от давления для $CaCO_3$-$R3m$, -$Pnma$ и $Pnnm$.

положении внутри октаэдрических пустот. Структура $R3m$ является примером редкого для карбонатов типа структуры, в которой все $[CO_3]$-треугольники имеют одинаковую ориентировку (Рис. 3.54). В большинстве структур простых карбонатов, включая структуру кальцита, $[CO_3]$-треугольники представлены в двух антипараллельных ориентировках. Сравнение структур кальцита и фазы $R3m$ показывает, что поворот треугольников на 30° вокруг оси третьего порядка в одной из этих структур приведёт их в ориентировку, которую они занимают в другой структуре. Однако есть ещё одно отличие — в структуре кальцита $[CO_3]$-треугольники расположены в центрах октаэдрических пустот, а в $R3m$-фазе они смещены в направлении плоскости плотноупакованных слоёв атомов металла. При давлении 30 ГПа, $[CO_3]$-треугольники находятся на относительной высоте равной $\sim 1/4$ расстояние между плотно-упакованными слоями (Рис. 3.55). С уменьшением давления данная высота в $R3m$-фазе увеличивается,

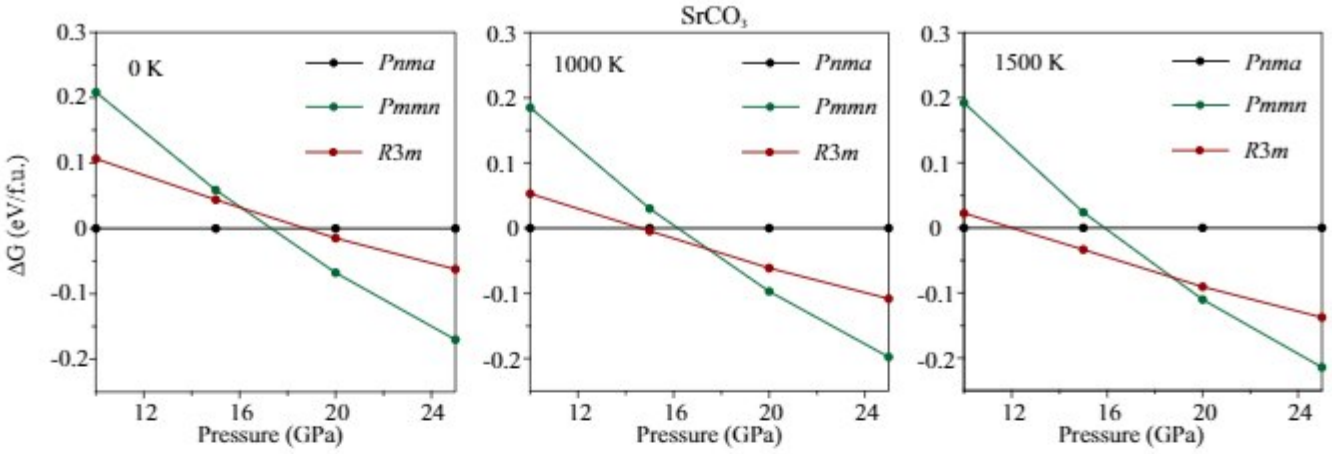


Рисунок 3.51 — Зависимости свободной энергии Гиббса от давления для $SrCO_3$-$R3m$, $Pnma$ и $Pmmn$.

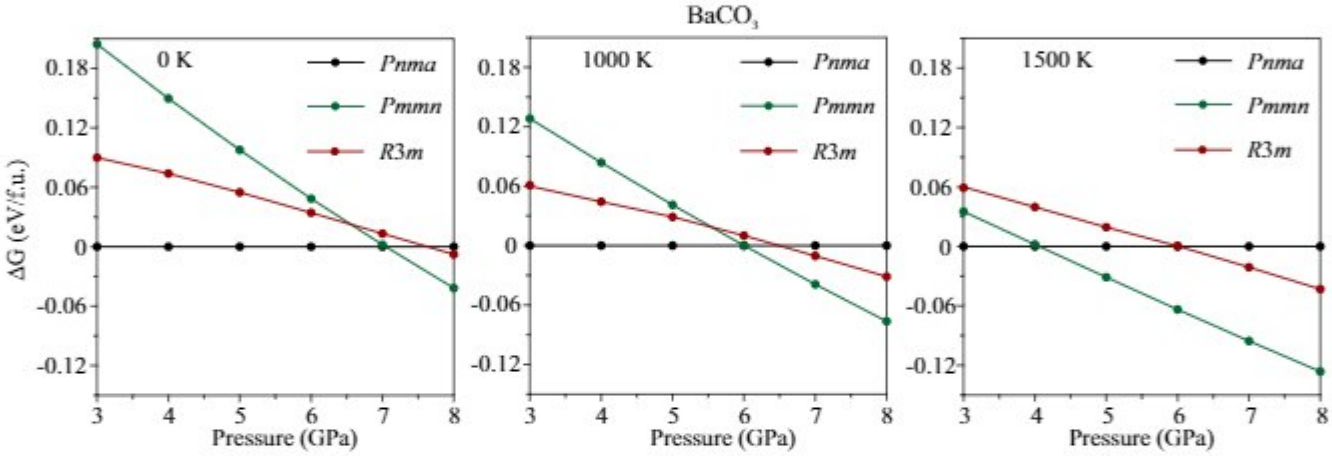


Рисунок 3.52 — Зависимости свободной энергии Гиббса от давления для $BaCO_3$-$R3m$, $Pnma$ и $Pmmn$.

что немного уменьшает её отличие от структуры кальцита. Особенно быстрое увеличение высоты с увеличением давления происходит в случае $BaCO_3$ в диапазоне давлений 0–10 ГПа (Рис. 3.55). Здесь следует отметить, что расстояние между плотно-упакованными слоями для $BaCO_3$ также претерпевает существенное уменьшение (Рис. Б.23).

Смещение $[CO_3]$-треугольника из центра октаэдрической пустоты в $R3m$-фазе приводит к увеличению координационного числа. Координационное число атомов металла по кислороду увеличивается с 6 до 9 и становится равным таковому в арагоните. Каждый многогранник имеет три общих вершины и три общих ребра с $[CO_3]$-треугольниками (Рис. 3.56). В случае $PbCO_3$ при 25 ГПа внутри координационного многогранника три связи равны 2.48 Å, а шесть связей — 2.62 Å.

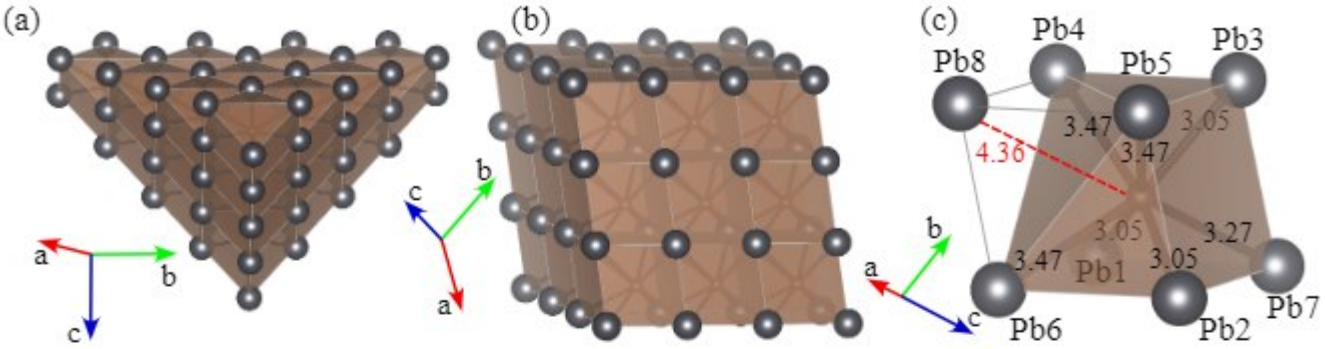


Рисунок 3.53 — Катионные подрешетки $PbCO_3$-$R3m$ с координационными полиэдрами [CPb_7] (a) и [CPb_8] (b,c); серые шары соответствуют атомам Pb, коричневые — атомам углерода; длины связей указаны в Å при 10 ГПа.

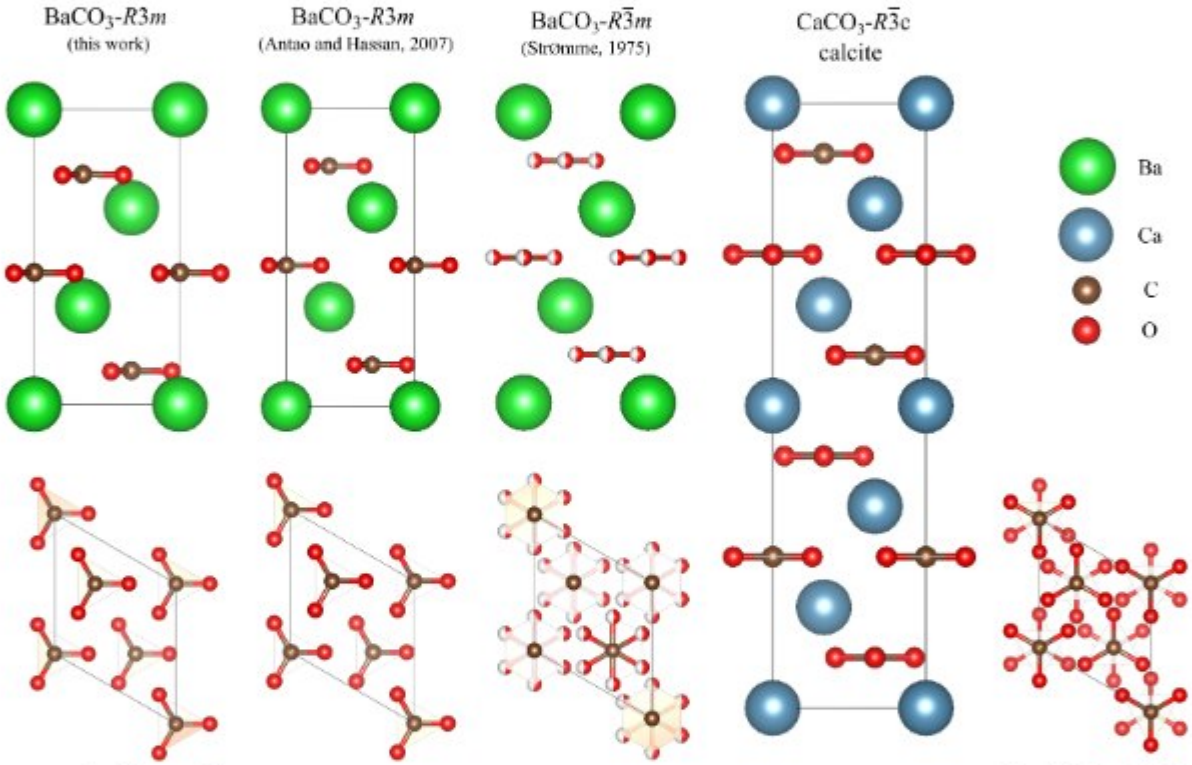


Рисунок 3.54 — Сравнение кристаллических структур кальцита, $BaCO_3$-$R3m$ согласно нашим предсказаниям, $BaCO_3$-$R3m$ согласно данным [45] и $BaCO_3$-$R\bar{3}m$ согласно данным [42]; в верхнем ряду, структуры представлены вдоль оси b, в нижнем — вдоль оси c.

[CO_3]-треугольники в $R3m$-структурах $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$ и $PbCO_3$ не являются полностью плоскими и двугранный угол O-O-O-C увеличивается с увеличением давления. При атмосферном давлении этот угол равен 2–3.5° и достигает значений 5–6° при 30 ГПа (рисунок Б.21). Аналогичное увеличение двугранного угла O-O-O-C при увеличении давления наблюдается в структурах Na_2CO_3 и K_2CO_3, которые будут рассмотрены в Разделе 4.2.

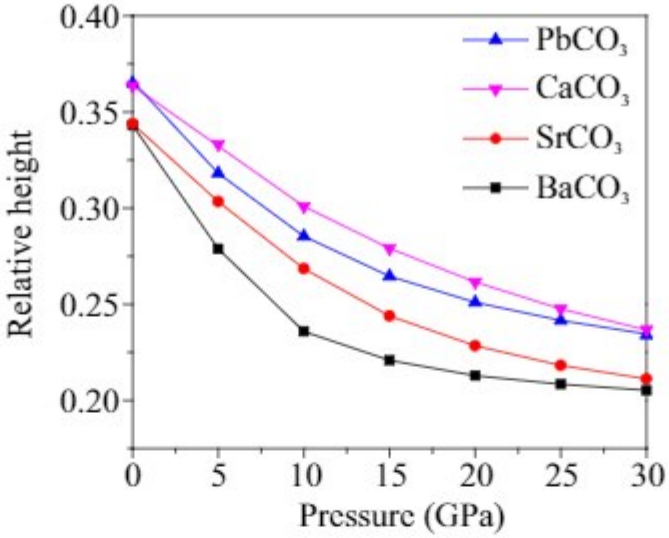


Рисунок 3.55 — Зависимости относительных высот атомов углерода от давления (нормированные на расстояние между плотноупакованными слоями атомов металла) для структур $PbCO_3$-, $CaCO_3$-, $SrCO_3$- и $BaCO_3$-$R3m$.

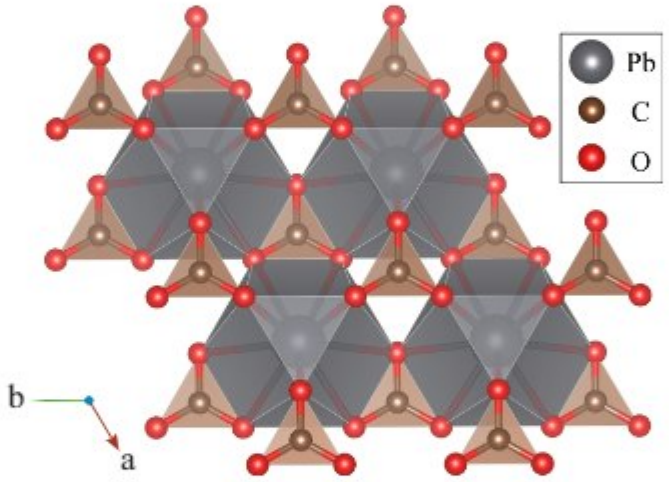


Рисунок 3.56 — Структура $PbCO_3$-$R3m$ в катионно-центрированном представлении.

Катионный массив атомов металла и углерода в $R3m$-фазе является переходным между массивами кальцита и пост-арагонита. Первый относится к типу NaCl, второй — к типу CsCl [29]. Координационное число атомов металла по атому углерода равно семи, координационный многогранник — одношапочный октаэдр, в котором три связи равны по 3.05 Å, одна — 3.27 Å и три — по 3.47 Å(Рис. 3.53c) для $PbCO_3$ при 10 ГПа. Зависимости длин связей <C–Pb> от давления показывают, что с увеличением давления расстояние до седьмого атома металла, который наиболее удалён от атома углерода при 0 ГПа, сокращается быстрее всего. В результате при давлении 30 ГПа седьмой атом становится ближе к углероду, чем остальные шесть атомов металла (Рис. Б.24). Чтобы по-

казать связь структуры $R3m$ со структурой пост-арагонита, восьмой атом Pb, расположенный на расстоянии 4.36 Å, был искусственно включён в координационную сферу углерода (Рис. 3.53b,c). В результате одношапочный октаэдр [CPb_7] преобразовался в деформированный куб [CPb_8]. В новом представлении катионный массив структуры $R3m$ относится к топологическому типу CsCl (Рис. 3.53b).

Если структура $R3m$ является аналогом структуры кальцита, в которой [CO_3]-треугольники смещены из центров октаэдрических пустот, то метастабильная структура $CaCO_3$-$P\bar{3}1c$, образующаяся при сжатии арагонита без нагрева [18; 137], является подобным аналогом арагонита. В дополнение к типу упаковки атомов металла, разница между структурами $P\bar{3}1c$ и $R3m$ заключается в высоте [CO_3]-треугольников. В структуре $P\bar{3}1c$ эта высота равна нулю, т.е. [CO_3]-треугольники находятся на том же уровне, что и плотно упакованные слои атомов металла (Рис. Б.22).

3.2.2 Оценка возможности синтеза $R3m$-фазы

Согласно выполненным расчетам, фаза $R3m$ стабильна для $PbCO_3$ при давлениях ~10–30 ГПа и температурах ниже 2000 K, для $SrCO_3$ – при давлениях 10–20 ГПа и температурах выше 750 K. В отношении фазы $BaCO_3$-R3m можно сказать только то, что выше 3 ГПа она не имеет $P-T$ поля стабильности. Ниже приведена оценка достоверности этих предсказаний на основе имеющихся экспериментальных данных.

$PbCO_3$ Есть только одна работа по $PbCO_3$, в которой эксперименты высокого давления проводились с использованием нагрева [28]. В этой работе был зафиксирован переход метастабильных фаз $PbCO_3$-II, $PbCO_3$-III в некоторую новую фазу, структуру которой не удалось определить; при давлении 7.5 ГПа этот переход реализовывался при 700 K, что близко к рассчитанной моновариантной кривой равновесия $PbCO_3$-$Pnma \leftrightarrow PbCO_3$-$R3m$ (Рис. 3.47). Рассчитанные нами КР-спектры для $PbCO_3$-$Pnma$ на качественном уровне аналогичны экспериментальным спектрам, снятым при давлении ~5 ГПа (Рис. 3.57). Пик, по которому в эксперименте была идентифицирована новая фаза $PbCO_3$-III при

10.2 ГПа [28] расположен выше по частоте, чем пик $PbCO_3$-*Pnma* (827 см$^{-1}$). Согласно нашим расчетным данным, пик фазы $PbCO_3$-*R*3*m* также появляется при более высоких частотах, чем пик $PbCO_3$-*Pnma*. Принимая во внимание, что отклонение расчетных данных от эксперимента, составляет ~6% [138; 139], можно сделать заключение, что экспериментальный КР-спектр $PbCO_3$-III, по-крайней мере, не противоречит таковому фазы $PbCO_3$-*R*3*m* [28].

В процессе написания диссертации была опубликована работа В. Криттона с соавторами [140], в которой был проведён синтез $PbCO_3$-*R*3*m* при давлении 10.8 ГПа. В этой работе также было показано соответствие КР-спектров фазы $PbCO_3$-III и фазы $PbCO_3$-*R*3*m*, обсуждавшееся выше.

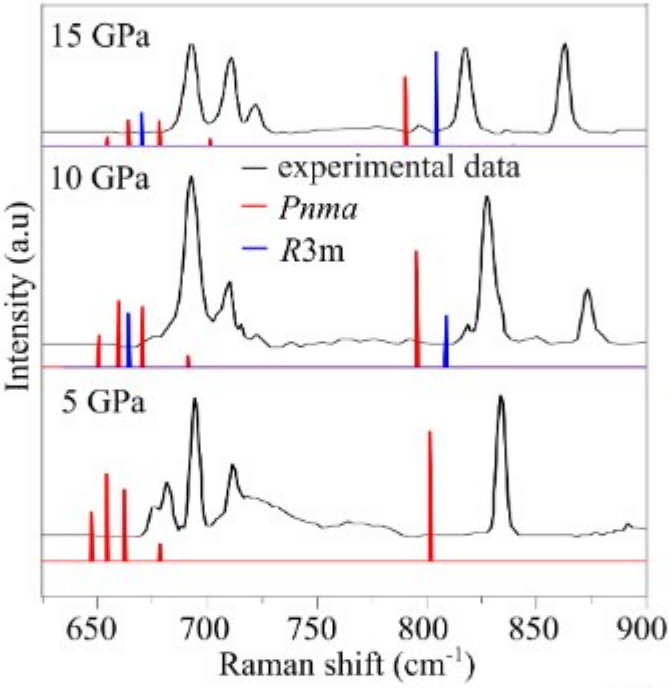


Рисунок 3.57 — Сравнение рассчитанных КР-спектров $PbCO_3$-*R*3*m* (синий) и $PbCO_3$-*Pnma* (красный) с экспериментальными (черный) спектрами комбинационного рассеяния при 5, 10.2 и 15.4 ГПа, полученными в работе [28].

$SrCO_3$ Аналогично $PbCO_3$, имеется только одна работа по $SrCO_3$, в которой эксперименты высокого давления проводились с использованием нагрева [141]. В этих экспериментах, как и в экспериментах без нагрева [14; 15; 142], в области высоких давлений была получена структура пост-арагонита. Основываясь на опубликованных данных, нельзя однозначно сказать, наблюдалось ли образование каких-то дополнительных фаз в этом эксперименте. В цитируемой работе Ш. Оно с соавторами [141], рентгеновские дифрактограммы были сняты

при давлениях 8, 15 и 32 ГПа. Давления 8 и 32 ГПа соответствуют полям стабильности арагонита и пост-арагонита, а давление 15 ГПа – полю стабильности фазы $R3m$. Наличие температурных градиентов в экспериментах с лазерным нагревом, подразумевает одновременное образование арагонита, пост-арагонита и $R3m$-фазы при давлении 15 ГПа (Рис. 3.47). К сожалению, в статье Ш. Оно с соавторами [141] представлены только дифрактограммы при 8 и 32 ГПа, и отсутствует дифрактограмма, снятая при 15 ГПа.

$BaCO_3$ Как отмечалось выше, расчёт энергетических соотношений фаз $BaCO_3$ при давлениях ниже 3 ГПа оказывается затруднительным, и именно в этом диапазоне давлений фаза $BaCO_3$-$R3m$ была получена экспериментально. Появление фазы $BaCO_3$-$R3m$ наблюдалось в рентгеноструктурных экспериментах Ш. Антао и И. Хассана по нагреванию порошкового образца $BaCO_3$ (чистота=99,999%) при атмосферном давлении [45]. Переход от $Pnma$- к $R3m$-фазе был отмечен при 1086 К, далее фаза $R3m$ была прослежена до температуры 1098 К, выше которой эксперименты не проводились [45]. Улучшение Ритвельда снятой дифрактограммы показало отсутствие ротационного беспорядка $[CO_3]$-групп в $R3m$-фазе. В последующих экспериментах по дифракции рентгеновских лучей тригональная фаза была прослежена до температур 1233–1253 К, после чего она превратилась в динамически разупорядоченную кубическую фазу $Fm\bar{3}m$ [44]. Однако, в отличие от работы Ш. Антао и И. Хассана [45], авторы данного исследования отмечают, что фазы $R3m$ и $R\bar{3}m$ характеризуются одинаковой степенью соответствия эксперимнетальной дифрактограмме, т.е. на основе полученных данных не удаётся достоверно различить фазы $R\bar{3}m$ и $R3m$. Можно предположить, что фаза $BaCO_3$-$R3m$ появляется при температурах выше 1086 К, при дальнейшем нагревании превращается в динамически разупорядоченную фазу $R\bar{3}m$, что отражено на построенной нами фазовой $P-T$ диаграмме (Рис. 3.47d).

Среди известных структур $BaCO_3$, $R3m$ является ближайшим аналогом динамически разупорядоченных кальцитоподобных фаз $R\bar{3}m$ и $Fm\bar{3}m$. Это подразумевает возможность образования фазы $R3m$ при их закалке. Такой сценарий реализуется, например, для KNO_3. Как и $BaCO_3$, при комнатной температуре KNO_3 представлен в виде фазы $Pnma$, обозначенной *фаза-II*. При нагревании фаза-II превращается в динамически разупорядоченную кальцитоподобную фазу $R\bar{3}m$ (фаза-I) [135]. KNO_3-$R3m$ или фаза-III, изоструктурный

аналог $BaCO_3$-$R3m$, образуется при аккуратном охлаждении фазы-II. Как отмечают авторы работы [135], даже незначительные механические воздействия во время закалки, в том числе возникающие в результате более быстрого охлаждения краевых частей кристалла, могут привести к превращению метастабильной при комнатной температуре фазы KNO_3-$R3m$ в стабильную фазу KNO_3-$Pnma$.

Динамическая стабильность $BaCO_3$-$R3m$ при атмосферном давлении подразумевает возможность метастабильной кристаллизации этой фазы в лабораторных экспериментах. Эта возможность подтверждается результатами экспериментов В. Ищенко с соавторами [143], согласно которым фаза $BaCO_3$-$R\bar{3}m$ появляется как промежуточная фаза при синтезе $BaTiO_3$ в сложной химической системе Ba-Ti-C-O-(H). В этой работе авторы принидицировали дифрактограмму $BaCO_3$, полученную в ходе эксперимента, не на основе $R3m$-, а на основе $R\bar{3}m$-фазы. Однако низкое качество записанной дифрактограммы, характеризующейся наличием лишь шести дифракционных пиков, не позволило провести структурное улучшение и определить положения атомов кислорода и углерода, что, в свою очередь, не позволяет определить какой из фаз, $R3m$ или $R\bar{3}m$, соответствует эта дифрактограмма. Нестабильность фазы $BaCO_3$-$R\bar{3}m$ при комнатной температуре делает выбор в пользу фазы $BaCO_3$-$R3m$ более предпочтительным.

$CaCO_3$ Согласно нашим расчетам, фаза $CaCO_3$-$R3m$ не имеет поля стабильности на фазовой $P-T$ диаграмме $CaCO_3$. Однако в наших расчётах, проведённых в рамках квазигармонического приближения, не рассматриваются эффекты динамического беспорядка . Переход фазы $R3m$ в динамически разупорядоченное состояние приведёт к значительному увеличению её энтропии, и соответственно, уменьшению Энергии Гиббса, в результате энергетические соотношения фаз могут измениться. Согласно имеющимся экспериментальным данным [16; 40], в диапазоне давлений 5–30 ГПа при высоких температурах действительно появляется некоторая новая фаза, структура которой пока не определена.

3.3 Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3

В рамках выполнения диссертационного исследования было проведено предсказание структур щелочных карбонатов в широком диапазоне давлений от 0 до 150 ГПа. В настоящем разделе рассматриваются структуры с sp^2-гибридизованным углеродом, которые в случае щелочных карбонатов оказываются стабильными до давление ~100 ГПа. Настоящий раздел посвящен предсказанию структур Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 и выявлению общих закономерностей изменения структур щелочных карбонатов при давлениях до 100 ГПа, а Раздел 3.3.2 — экспериментальной проверке этих результатов.

Li_2CO_3 в природе представлен в виде редкого минерала эвапоритов забулеита. Na_2CO_3 и K_2CO_3 — также в виде редких минералов натрита [144] и грегорита [145; 146] и в составе двойных карбонатов: ньеререита и земкорита $(Na,K)_2Ca(CO_3)_2$ [147–151], шортита $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ [152], эйтелита $Na_2Mg(CO_3)_2$ [153] и полиморфных модификаций $K_2Ca(CO_3)_2$ бютчелита и фаирчильдита [154]. Помимо этих минералов, экспериментально при давлениях до 6 ГПа синтезирован ряд двойных карбонатов Na-Ca, Na-Fe и K-Mg: $Na_2Ca_3(CO_3)_4$, $Na_2Ca_4(CO_3)_5$, $Na_4Ca(CO_3)_3$, $Na_6Ca_5(CO_3)_8$, Na_2FeCO_3, $K_2Mg(CO_3)_2$ [155–163].

Несмотря на сравнительно небольшое количество находок простых щелочных и двойных щелочно-щелочноземельных карбонатов, грегориит вместе с ньеререитом составляют основную часть уникальных натрокарбонатитовых пород вулкана Олдоиньо-Ленгаи (Танзания) [149]. Нахколит ($NaHCO_3$), эйтелит и ньеререит также обнаружены в карбонатитовых включениях в алмазах из месторождения Жулиана (Juliana, штат Мату-Гросу, Бразилия) [164; 165]. Эти находки послужили поводом к интенсивному экспериментальному исследованию кривых плавления Na_2CO_3 и K_2CO_3 в диапазоне давлений верхней мантии и переходной зоны Земли [113; 162; 166–171]. Кривая плавления Na_2CO_3 оказалась монотонной в диапазоне 3–18 ГПа [113], а на кривой плавления K_2CO_3 наблюдалось два излома, при 5 и при 9 ГПа [166; 167].

Экспериментальное исследование фазовых переходов Li_2CO_3 в интервале давлений до 25 ГПа были выполнено в работе А. Гржечника с соавторами [30]. Переходы при высоких давлениях Na_2CO_3 и K_2CO_3 исследованы лишь в одной работе, опубликованной в виде кандидатской диссертации [166]. В дан-

ной работе выявлены три фазы высокого давления K_2CO_3, названные *новая фаза 1*, *новая фаза 2* и *новая фаза 3*. Кристаллические структуры этих фаз расшифровать не удалось. Было также проведено одно теоретическое исследование, посвящённое предсказанию структур щелочных карбонатов, в котором использовались алгоритмы стохастического моделированного отжига [56].

3.3.1 Высокобарический тренд щелочных карбонатов

Общая методика по которой проводилось предсказание структур щелочных карбонатов аналогична таковой, использовавшейся для поиска новых структур $CaCO_3$. Нами также было исследовано влияния используемых псевдопотенциалов на значения давлений фазовых переходов. С этой целью была рассчитана зависимость энтальпии от давления для наиболее энергетически выгодных структур K_2CO_3 с использованием различных типов LDA- и GGA-псевдопотенциалов, используемых в программном пакете VASP. В результате было показано, что фазовые переходы, полученные с псевдопотенциалами типа PAW-PBE, также воспроизводятся при расчётах с ультрамягкими (ultra-soft) псевдопотенциалами в приближении локальной плотности (local density approximation, LDA) и обобщенным градиентным приближением (generalised gradient approximation, GGA) — Рисунок Б.6. Разница между давлениями фазовых переходов, полученными с помощью различных псевдопотенциалов, не превышает 4 ГПа.

В целях тестирования используемой методики было проведено предсказание структур Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 при атмосферном давлении. В результате этих предсказаний в качестве наиболее энергетически выгодных модификаций были выявлены γ-фазы этих соединений. Полученные координаты атомов и параметры элементарной ячейки согласуются с экспериментальными данными по расшифровке структур [172—174].

Li_2CO_3 Среди трех рассмотренных карбонатов, Li_2CO_3 характеризуется наиболее простой последовательностью высокобарических фазовых переходов. В исследованном интервале давлений для него обнаружен только один переход, от γ-фазы к фазе $P6_3/mcm$, реализующийся при давлении 8 ГПа (Рис. 3.58)

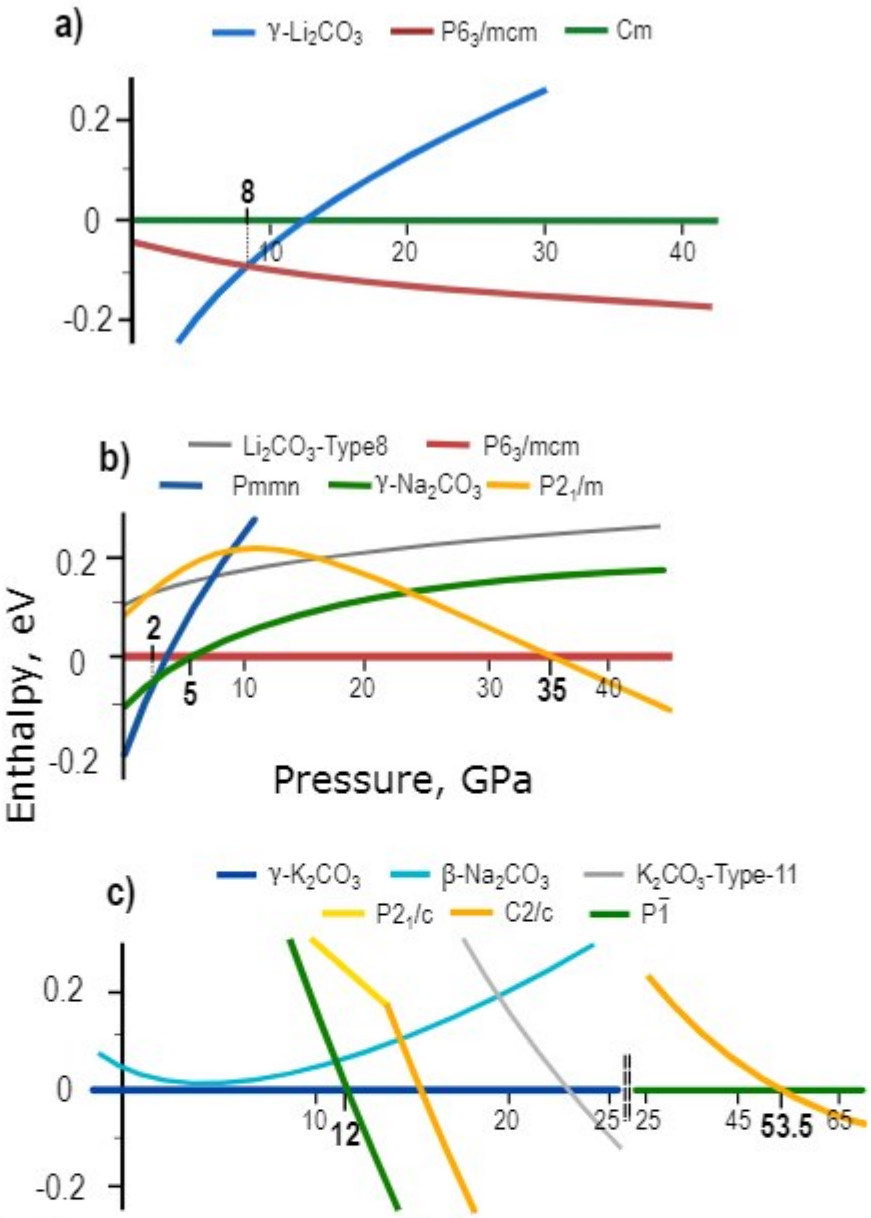


Рисунок 3.58 — Зависимость энтальпий от давления для предсказанных структур Li_2CO_3 (a), Na_2CO_3 (b), K_2CO_3 (c).

Изображение структуры Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ представлено на Рисунке 3.59, её фононные спектры, характеризующиеся отсутствием мнимых частот — на Рисунке 3.60а. Полученные теоретические результаты согласуется с результатами экспериментов, в которых образование Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ наблюдалось при давлении 10 ГПа [30]. Также нами была обнаружена метастабильная структура с симметрией Cm, подобная структуре $P6_3/mcm$ (Рис. 3.59.) Энтальпия структуры Li_2CO_3-Cm ниже энтальпии γ-фазы, при давлении выше 12 ГПа, однако, при этих давления она менее энергетически выгодна чем фаза $P6_3/mcm$.

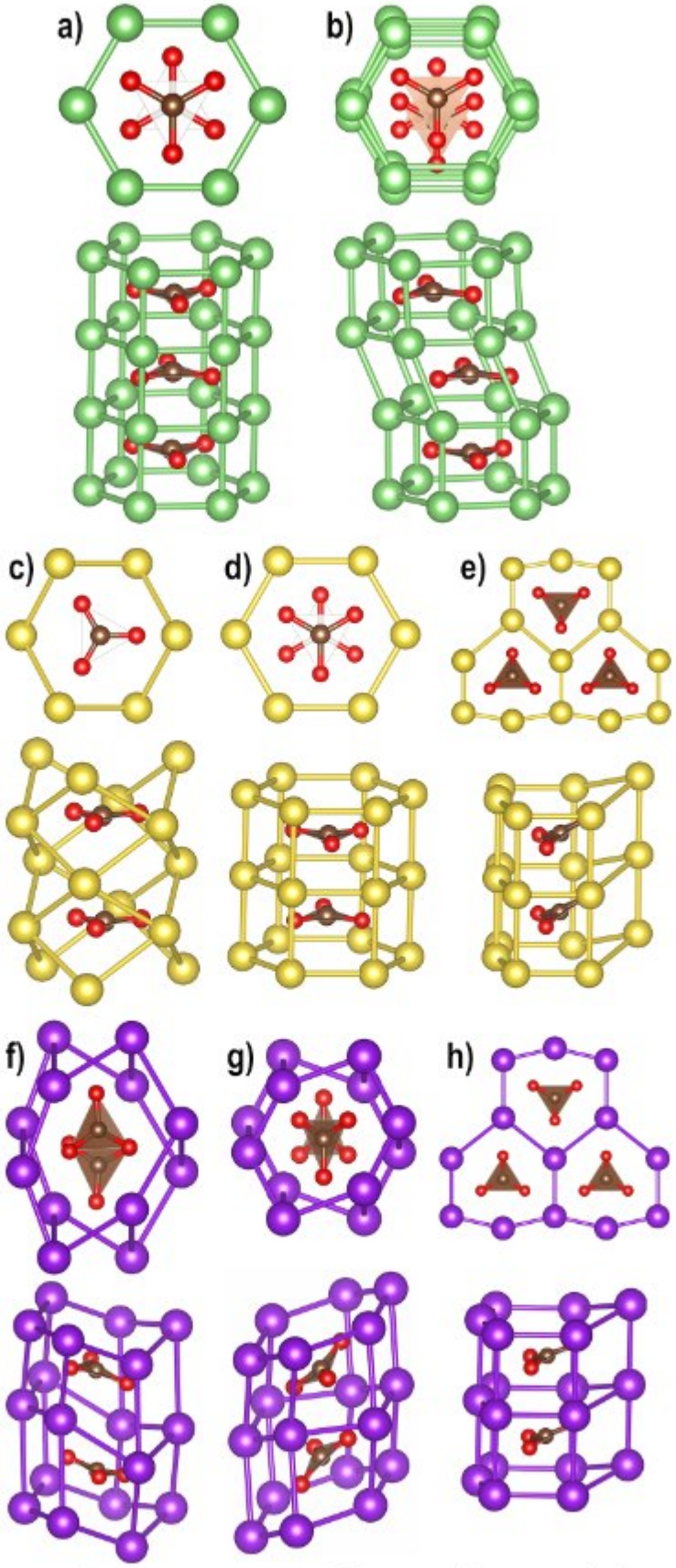


Рисунок 3.59 — Структуры Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ (a), Li_2CO_3-Cm (b), Na_2CO_3-$Pmmn$ (c), Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ (d), Na_2CO_3-$P2_1/m$ (e), K_2CO_3-$P2_1/c$ (f), K_2CO_3-$C2/c$ (g), K_2CO_3-$P\bar{1}$ (h).

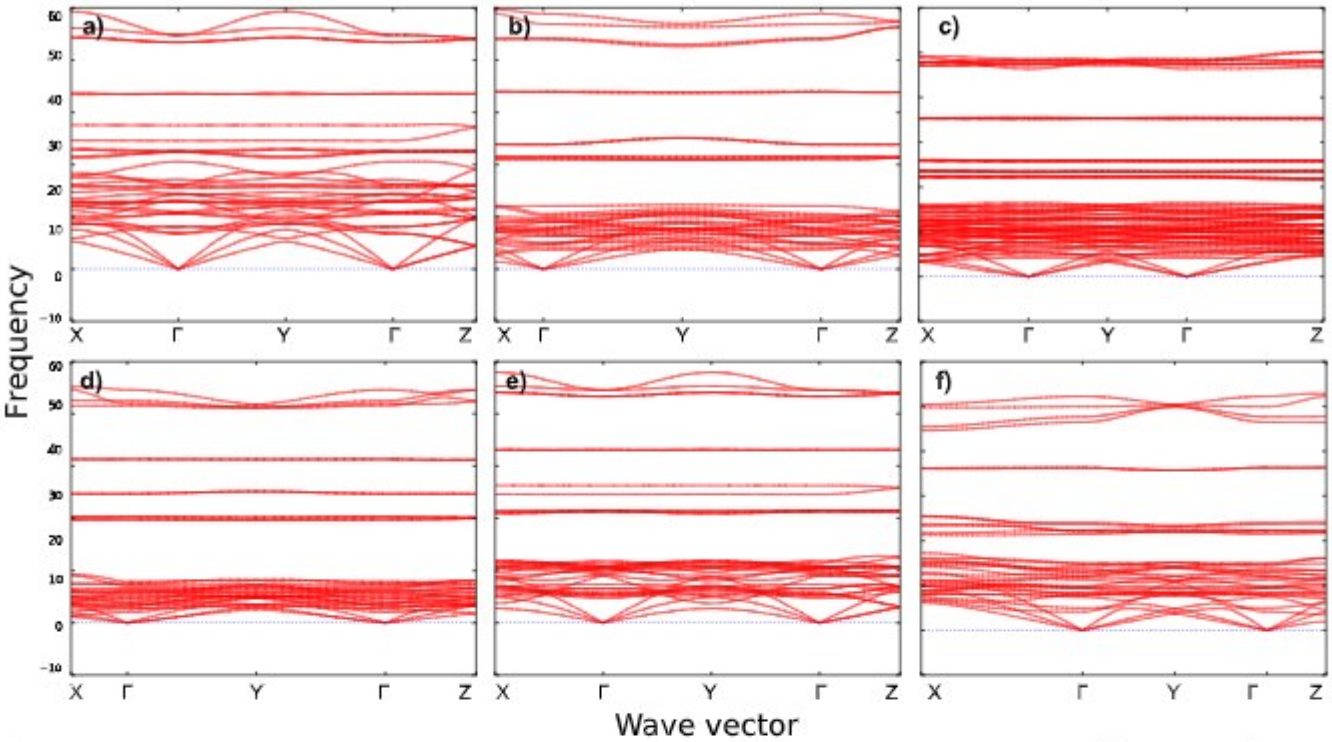


Рисунок 3.60 — Дисперсионные кривые фононов для Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ при 30 ГПа (a), K_2CO_3-$P\bar{1}$ при 30 ГПа (b), K_2CO_3-$P2/c$ при 70 ГПа (c), Na_2CO_3-$Pmmn$ при 0 ГПа (d), Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ при 20 ГПа (e), Na_2CO_3-$P2_1/m$ при 60 ГПа (f).

Na_2CO_3 Согласно проведённым предсказаниям, при давлении 5 ГПа, γ-Na_2CO_3 переходит в гексагональную фазу $P6_3/mcm$, аналогичную таковой Li_2CO_3 (Рис. 3.59). При давлении 35 ГПа, Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ переходит в Na_2CO_3-$P2_1/m$ (Рис. 3.58). Фаза Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ была также зафиксирована в работе по предсказанию структур на основе алгоритмов моделированного отжига [56]. Согласно результатам цитируемой работы, γ-Na_2CO_3 при 11 ГПа трансформируется в новую структуру, обозначенную Li_2CO_3-Type8, а затем при 50 ГПа эта структура трансформируется в $P6_3/mcm$. Проведённые нами расчеты свидетельствуют, что структура Type8 менее энергетически выгодна, чем Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ во всём интервале давлений. Помимо γ-Na_2CO_3, нами также была обнаружена структура с пространственной группой симметрии $Pmmn$, которая при 0 ГПа более энергетически выгодна, чем γ-Na_2CO_3. Разница энтальпий этих двух фаз быстро сокращается по мере увеличения давления: при 0 ГПа $Pmmn$-фаза более выгодна, чем γ-Na_2CO_3 на 0.1 эВ, при 1 ГПа — на 0.06 эВ, при 4 ГПа энтальпии обоих фаз равны. Подобное соотношение энтальпий воспроизводится как в расчётах с LDA-, так и в расчётах с

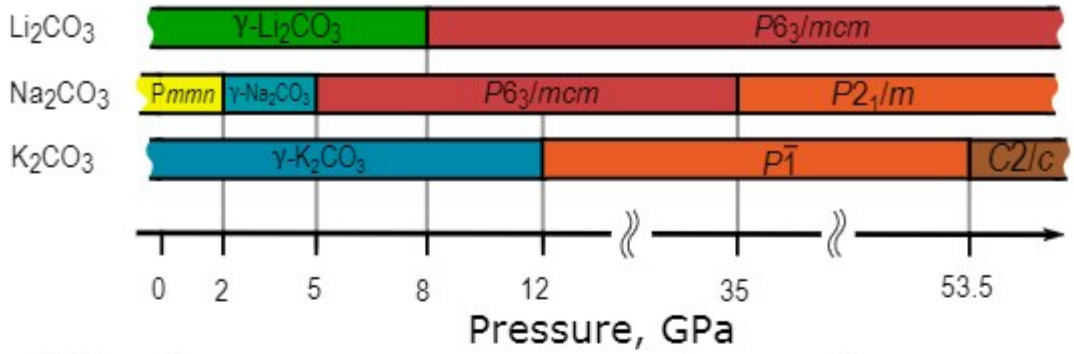


Рисунок 3.61 — Сравнение последовательностей высокобарических переходов Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3; интервалы устойчивости структур, принадлежащих к одному и тому же топологическому типу, отмечены одинаковым цветом.

GGA-псевдопотенциалами (Рис. Б.6). Фононные спектры свидетельствуют о динамической стабильности $Pnma$-фазы (Рис. 3.60).

K_2CO_3 Для K_2CO_3 были обнаружены три новые фазы: $P2_1/c$, $C2/c$ и $P\bar{1}$. Все три структуры характеризуются аналогичной топологией катионных массивов, соответствующих структурному типу AlB_2 (Рис. 3.59). Небольшое смещение $[CO_3]$-треугольников трансформирует структуру $C2/c$ в структуру $P2_1/c$, что и реализуется в ходе энергетической оптимизации при давлении выше 14 ГПа. K_2CO_3-$P\bar{1}$ является структурным аналогом Na_2CO_3-$P2_1/m$ (Рис. 3.59). Согласно проведённым расчётам при давлении 12 ГПа γ-K_2CO_3 превращается в фазу $P\bar{1}$. Аналогичный переход в случае Na_2CO_3 реализуется при 22 ГПа (Рис 3.61). В наших расчетах также обнаружены структуры K_2CO_3, аналогичные структурам β-Na_2CO_3 и $P6_3/mcm$, но их энергии выше энергий указанных структур и они не имеют полей устойчивости по давлению (Рис. 3.58). Структура K_2CO_3-Type11, обнаруженная с помощью алгоритмов моделированного отжига [30], также не имеет области термодинамической стабильности (Рис. 3.58).

Для Na_2CO_3 и K_2CO_3, помимо описанных выше расчётов энтальпии, были также проведены расчёты энергий Гиббса и построены фазовые $P-T$ диаграммы, использовавшиеся в последствии при анализе эксперимнетальных данных. Рассчитанные моновариантные кривые равновесия фаз Na_2CO_3: $\gamma \leftrightarrow P6_3/mcm$, $P6_3/mcm \leftrightarrow P2_1/m$ — представлены на Рисунке 3.62а. Согласно расчетам, как структура $P6_3/mcm$, так и структура $P2_1/m$ устойчивы в широком диапазоне температур. Верхняя граница устойчивости Na_2CO_3-$Pnma$ ограничена температурой 273 К, что объясняет отсутствие её в эксперименте (Рис.3.62). Из-за существенного структурного различия γ- и $Pnma$-фазы, превращение

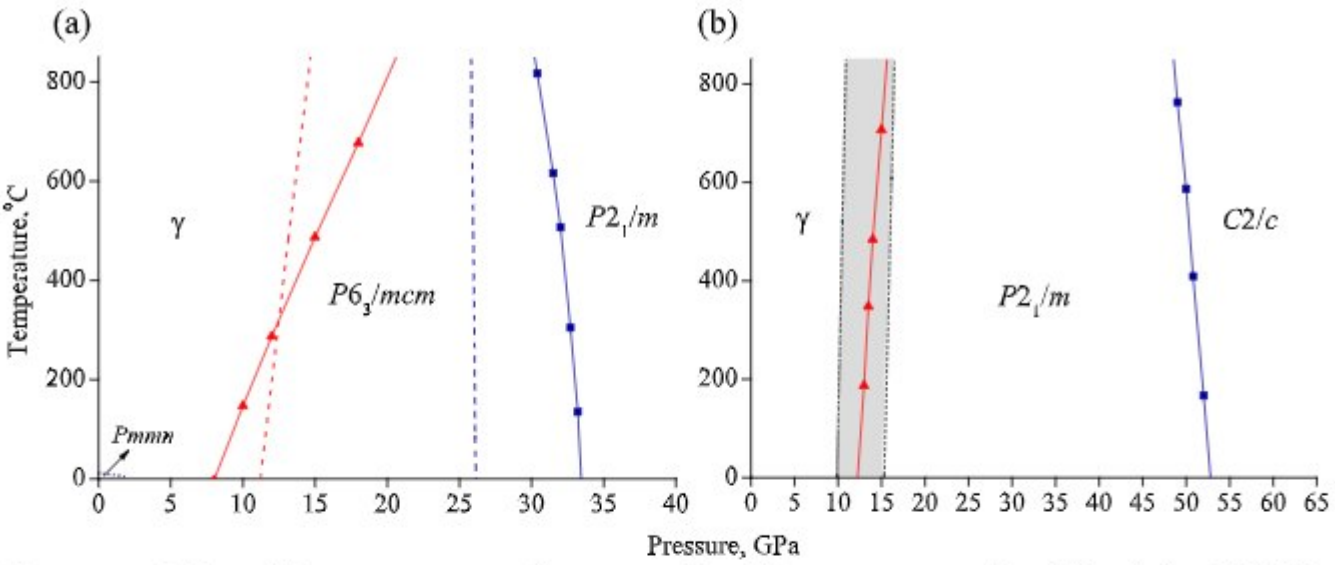


Рисунок 3.62 — Теоретические фазовые $P-T$ диаграммы Na_2CO_3 (a) и K_2CO_3 (b). Моновариантные кривые равновесия фаз согласно теоретически данным показаны сплошными линиями, согласно экспериментальным — пунктирными.

$\gamma \to Pnma$ при столь низких температура не может быть реализовано в силу кинетических факторов.

Согласно расчётам моновариантные кривые равновесия фаз γ-$K_2CO_3 \leftrightarrow$ K_2CO_3-$P2_1/m$ и K_2CO_3-$P2_1/m \leftrightarrow$ K_2CO_3-$2/c$ имеют субвертикальный характер в $P-T$ координатах, таким образом поле стабильности фазы $P2_1/m$ простирается примерно от 10 ГПа до 55 ГПа (Рис.3.62b).

Общие закономерности изменения структуры под давлением Обнаруженные фазы щелочных карбонатов характеризуются следующими топологиями катионных массивов: γ-Li_2CO_3 — анти-CaF_2, γ-Na_2CO_3 — Ni_2In, γ-K_2CO_3 — Ni_2In, Na_2CO_3-$Pmmn$ — анти-$PbCl_2$. Во всех выявленных полиморфных модификациях высокого давления, за исключением низкотемпературной фазы $Pmmn$, атомы углерода окружены двенадцатью соседними атомами щелочного металла, расположенными по вершинам гексагональной призмы. В структуре $P6_3/mcm$ эта призма идеальная, а в структурах Cm, $P2_1/m$, $P2_1/c$ и $C2/c$ — деформированная. Таким образом, общий тренд уплотнения катионного массива под давлением для щелочных карбонатов заключается в переходе от анти-CaF_2- или Ni_2In-типа к AlB_2-типу; графически это проиллюстрировано на Рисунке 3.63.

Полученная последовательность высокобарических переходов щелочных карбонатов реализуется также для щелочных сульфидов, оксидов, селенидов

и теллуридов [175–177]. При сжатии эти бинарные соединения полностью или частично претерпевают серию фазовых переходов:
анти-CaF_2 → анти-$PbCl_2$ → Ni_2In → AlB_2 (Рис.3.63). Так, согласно экспериментальным данным щелочные сульфиды Li_2S, Na_2S, K_2S, Rb_2S и Cs_2S при 16 ГПа претерпевают переход от анти-CaF_2- к анти-$PbCl_2$-типу, а при дальнейшем сжатии — от анти-$PbCl_2$- к Ni_2In-типу [178]. Согласно теоретическим предсказаниям далее должен реализовываться переход к AlB_2-типу [178]. Отличие щелочных карбонатов от бинарных соединений состоит в том, что у конкретных их представителей выпадают отдельные звенья приведённой полной последовательности переходов. Так, катионный массив Li_2CO_3 сразу переходит от типа анти-CaF_2 к типу-AlB_2.

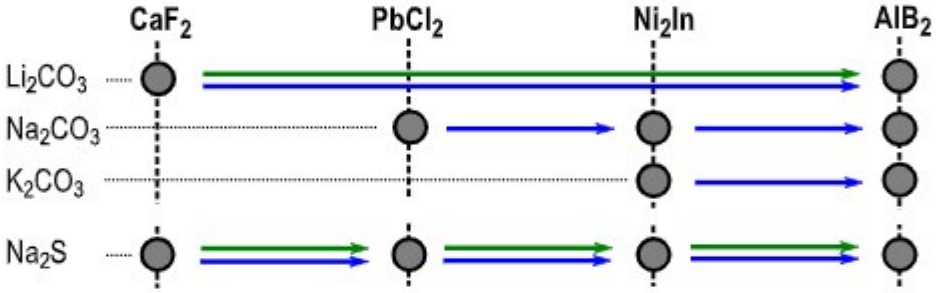


Рисунок 3.63 — Сравнение тренда щелочных сульфидов на примере Na_2S и щелочных карбонатов Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 при высоких давлениях; синие стрелки соответствуют переходам согласно экспериментальным данным, зеленые стрелки — согласно теоретическим.

3.3.2 Экспериментальные фазовые диаграмма Na_2CO_3 и K_2CO_3

Методика проведения экспериментов со щелочными карбонатами подробно описана в Главе 2. Для индицирования экспериментальных дифрактограмм мы использовали предсказанные структуры, оптимизированные при давлениях соответствующих экспериментальным. Поскольку псевдопотенциалы LDA немного занижают, а псевдопотенциалы GGA немного завышают объем элементарной ячейки, мы использовали структуры с параметрами ячейки, усредненными между параметрами, полученными с помощью LDA и GGA псевдопотенциалов. Как будет показано ниже, такой простой подход дает параметры ячейки, которые более точно соответствуют экспериментальным

значениям, что существенно облегчает индицирование дифрактограмм низкосимметричных фаз.

Na_2CO_3 Проведённые эксперименты в многопуансонных аппаратах свидетельствуют, что γ-Na_2CO_3 устойчив от атмосферного давления до давления 12 ГПа, затем происходят два фазовых перехода при 12 и при 26 ГПа (Рис. 3.64a). В экспериментах DAC-APS [7] при комнатной температуре существенных изменений дифрактограммы γ-Na_2CO_3 зафиксировано не было во всем исследованном интервале давлений до 25 ГПа (Рис. 3.64). Расщепление дифракционного пика $(40\bar{1})$, отмеченное на Рисунке 3.64b звездочкой, можно объяснить увеличением интенсивностей пиков (400) и (200) или же некоторыми структурными изменениями γ-Na_2CO_3.

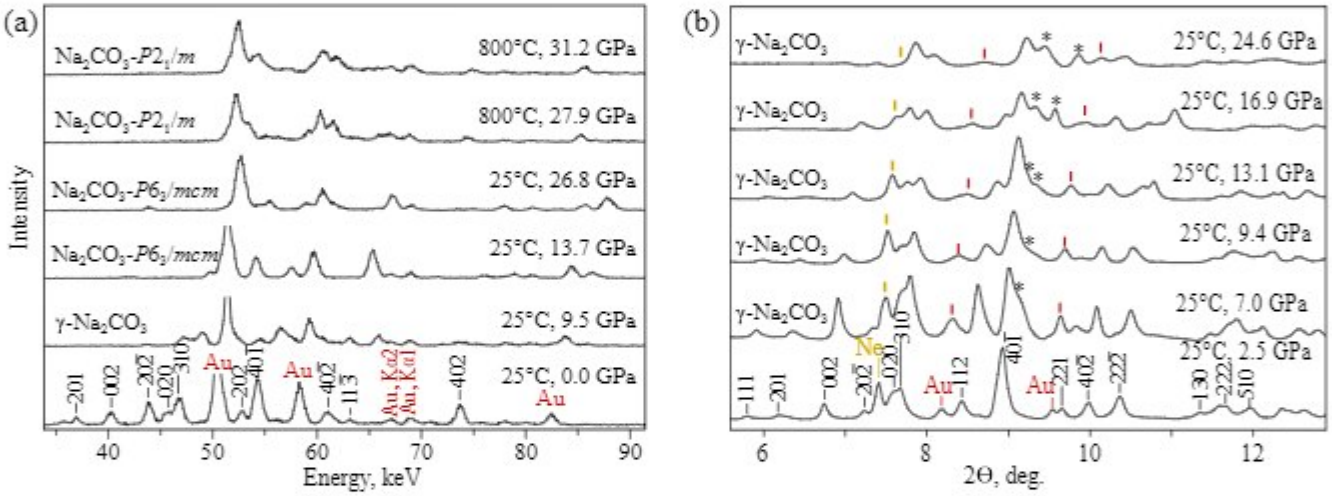


Рисунок 3.64 — Дифрактограммы Na_2CO_3, полученные в экспериментах в многопуансонных аппаратах (a) и в экспериментах в алмазной ячейке (b).

Как видно из Рисунка 3.65(a,c) положение теоретических дифракционных пиков фаз γ-Na_2CO_3 и $P6_3/mcm$-Na_2CO_3 в точности соответствует экспериментальным. Улучшение Паули даёт следующие R-факторы (Рис. 3.65(b,d)):
γ-Na_2CO_3 — R-bkg = 7.54%, wR -bkg = 13.49%,
$P6_3/mcm$ — R-bkg = 10.80%, wR-bkg = 19.95%.
Разница между параметрами ячеек до и после уточнения не превышает 0.07 Å для γ-фазы и 0.03 Å — для $P6_3/mcm$-фазы. Для структуры $P6_3/mcm$, оптимизированной с помощью LDA и GGA псевдопотенциалов эти отклонения существенно выше и достигают 0.92 Å и 0.7 Å, соответственно. Для структуры

[7] DAC – diamond anvil cell, APS – название синхротрона на котором проводились эксперимента

$P6_3/mcm$ также было проведено уточнение Ритвельда (Рис. Б.7), которое подтвердило соответствие интенсивностей пиков теоретической дифрактограмме.

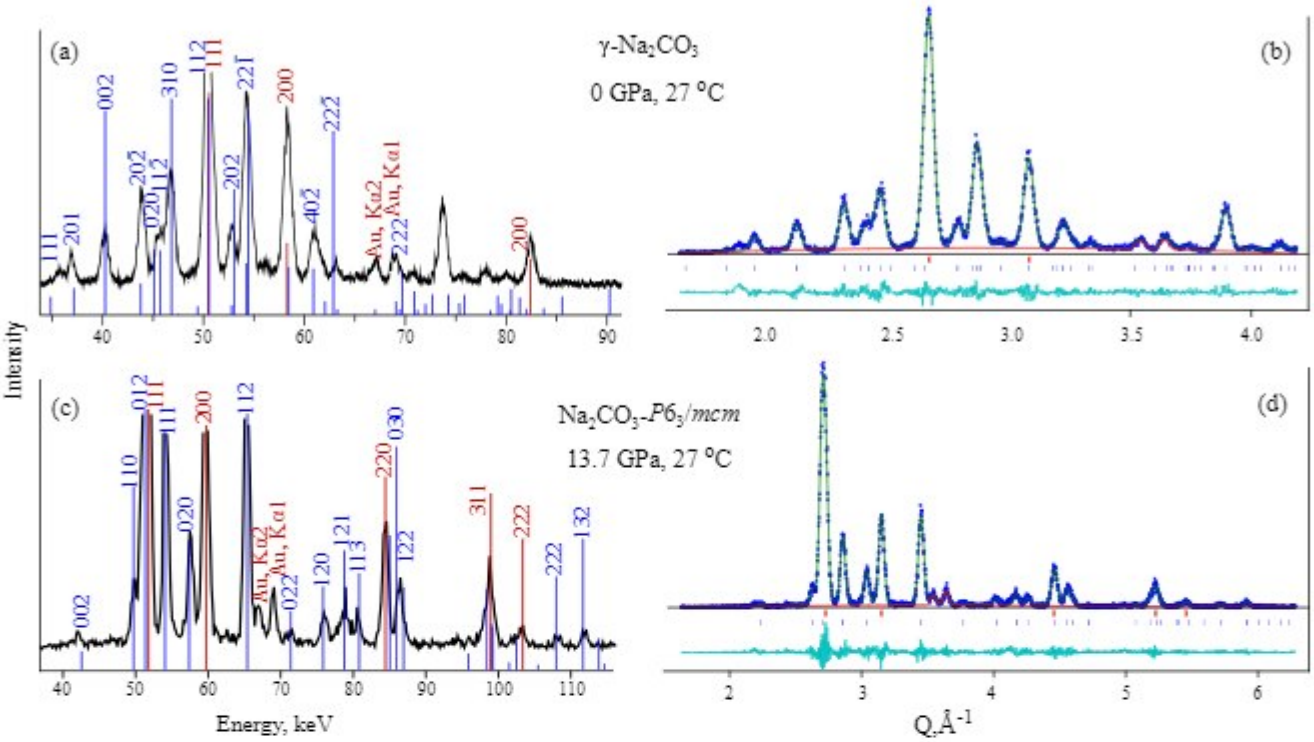


Рисунок 3.65 — Индексирование дифрактограмм на базе структур γ-Na_2CO_3 (a) и $P6_3/mcm$-Na_2CO_3 (c) и соответствующие улучшения Паули (b,d); синие полосы и риски отражают положение теоретических пиков Na_2CO_3, красные — положение пиков золота.

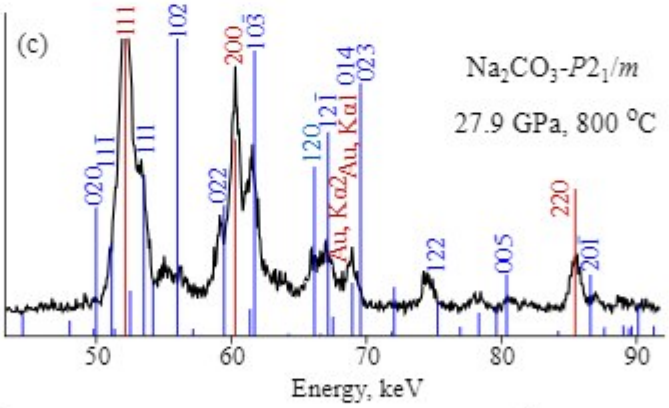


Рисунок 3.66 — Результаты индицирования дифрактограммы, снятой при давлении 27.9 ГПа на основе структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$; эксперимент в многопуансонных аппаратах.

Индексирование дифрактограмм, снятых при давлении выше 27 ГПа, на базе предсказанной структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$ неоднозначно (Рис. 3.66), т.к.

качество и количество дифракционных пиков недостаточно для проведения надежного улучшения Паули. Однако из простого визуального анализа видно, что большинство экспериментальных пиков можно отнести к пикам фазы $P2_1/m$ (Рис. 3.66), т.е. можно утверждать, что фаза Na_2CO_3-$P2_1/m$, по-крайней мере, не противоречит экспериментальным дифрактограммам при давлении выше 26 ГПа. Фазовая $P-T$ диаграмма Na_2CO_3, построенная на основе экспериментов в многопуансонных аппаратах, представлена на Рисунке 3.67. γ- и β-фазы Na_2CO_3 имеют подобные структуры, отличающиеся лишь наличием несоразмерных модуляций в случае γ-фазы [173]. Различить эти две фазы на снятых энергодисперсионных дифрактограммах затруднительно, поэтому говоря о наличии γ-фазы в эксперименте, мы подразумеваем возможность присутствия β-фазы.

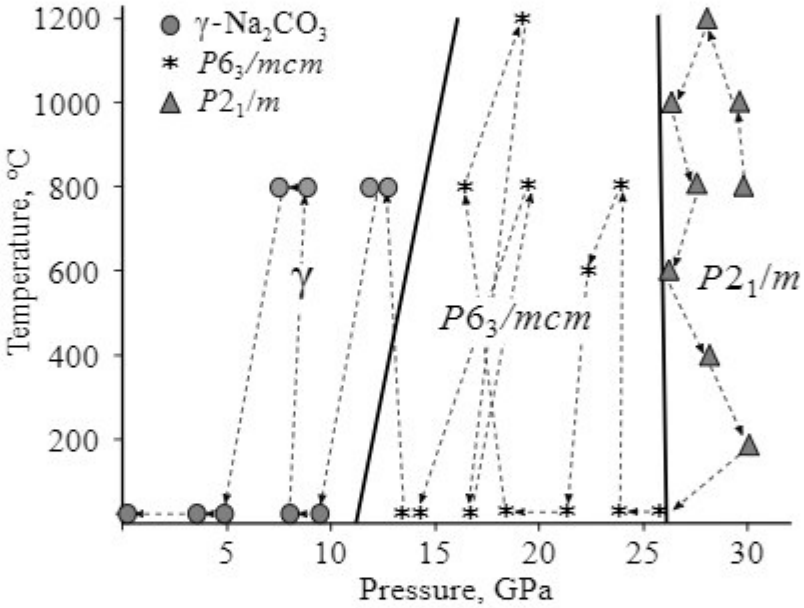


Рисунок 3.67 — Фазовая диаграмма Na_2CO_3, построенная на основе результатов экспериментов в многопуансонных аппаратах.

Структурные данные фаз высокого давления Na_2CO_3, использовавшиеся для индицирования дифрактограмм и проведения структурных улучшений представлены в Таблице 35 — Приложение А; параметры ячейки при различных давлениях и температурах для γ- и $P6_3/mcm$-фаз, определенные на основе данных из экспериментов в многопуансонных аппаратах — в Таблице 4, аналогичные параметры γ-фазы из экспериментов в алмазной ячейке — в Таблице 36 — Приложение А.

Таблица 4 — Параметры элементарных ячеек γ- и $P6_3/mcm$-Na_2CO_3 на основе результатов экспериментов в многопуансонных аппаратах

Давление (ГПа)	Температура (К)	Параметры ячейки (Å, °)				Объём (Å^3)
		a	b	c	β	
		γ-Na_2CO_3				
0.0	300	8.89(5)	5.27(2)	6.05(3)	101.33(7)	277.7(31)
3.3	300	8.73(5)	5.16(2)	5.95(3)	101.54(7)	262.7(31)
4.7	300	8.69(5)	5.12(2)	5.89(3)	101.65(7)	256.8(31)
8.6	300	8.55(5)	5.07(2)	5.91(3)	101.44(7)	250.9(31)
9.6	300	8.53(5)	5.06(2)	5.86(3)	101.67(7)	248.0(31)
7.4	1073	8.70(5)	5.13(2)	5.91(3)	101.16(7)	259.0(31)
8.8	1073	8.65(5)	5.13(2)	5.90(3)	101.41(7)	256.5(31)
12.0	1073	8.55(5)	5.06(2)	5.93(3)	101.04(7)	251.5(31)
13.0	1073	8.53(5)	5.06(2)	5.90(3)	101.53(7)	249.5(31)
		$P6_3/mcm$-Na_2CO_3				
13.7	300	4.783(2)	4.783(2)	5.621(1)		111.11(7)
14.2	300	4.775(2)	4.775(2)	5.597(1)		110.22(7)
17.5	300	4.742(2)	4.742(2)	5.562(1)		108.11(7)
18.5	300	4.726(2)	4.726(2)	5.544(1)		106.81(7)
21.5	300	4.691(2)	4.691(2)	5.503(1)		104.90(7)
24.0	300	4.670(2)	4.670(2)	5.451(1)		102.81(7)
26.8	300	4.668(2)	4.668(2)	5.436(1)		102.02(7)
15.4	1073	4.784(2)	4.748(2)	5.658(1)		111.71(7)
20.4	1073	4.731(2)	4.731(2)	5.583(1)		108.07(7)

K_2CO_3 Эксперименты в многопуансонных аппаратах и в алмазной ячейке дают согласующиеся результаты по фазовым переходам K_2CO_3 — в обоих типах экспериментов наблюдаются одни и те же фазовые переходы, причем различия в давлениях переходов не превышают 3 ГПа.

Эксперименты в многопуансонных аппаратах и эксперименты DAC-APS свидетельствуют о наличии трёх фазовых переходов при высоком давлении (Рис. 3.68), первый происходит при давлении менее 3 ГПа, второй — при 10 ГПа, третий — при 15 ГПа. Фазы стабильные в интервалах давлений: ниже 3 ГПа, 3–10 ГПа, выше 15 ГПа — мы обозначили *K_2CO_3-II*, *K_2CO_3-III* и *K_2CO_3-IV*, соответственно. Существование фазы K_2CO_3-II предполагается на основании

экспериментальных данных З. Ли с соавторами [166]. В диапазоне давлений 10–15 ГПа представлена либо смесь фаз K_2CO_3-III и K_2CO_3-IV, либо же некоторая дополнительная фаза, K_2CO_3-IIIb. K_2CO_3-IV имеет низкотемпературную и высокотемпературную формы, обозначенные α-K_2CO_3-IV и β-K_2CO_3-IV, соответственно. Изменение дифракционной картины при переходе от α-фазы в β-фазе показано на Рисунке Б.8; сравнение дифрактограмм фаз III и IV, полученных в экспериментах в алмазной ячейке и в многопуансонных аппаратах – на Рисунке Б.9 и на Рисунке Б.10.

Согласно теоретическим предсказаниям, γ-K_2CO_3 при давлении 12 ГПа трансформируется в фазу K_2CO_3-$P\bar{1}$. Структура K_2CO_3-$P\bar{1}$ характеризуется наличием псевдосимметрии и при смещении атомов на расстояния, не превышающие 0.07 Å, её симметрия увеличивается до моноклинной $P2_1/m$. Индексирование экспериментальных дифрактограмм, результаты которого представлены ниже, осуществлялось на базе моноклинного варианта структуры и именно эта структура вынесена на фазовую диаграмму на Рисунке 3.62.

Большинство пиков дифрактограммы α-K_2CO_3-IV может быть удовлетворительно объяснено на базе структуры K_2CO_3-$P2_1/m$. Однако несколько наиболее интенсивных пиков очевидно не соответствуют теоретической дифрактограмме (Рис. 3.69). Структурные данные K_2CO_3-$P2_1/m$, использованные для индицирования экспериментальных дифрактограмм, представлены в Таблице 37. Исходя из наблюдаемого различия экспериментальной и теоретической дифрактограмм, нельзя принять, что предсказанная структура $P2_1/m$ полностью соответствует фазе IV, однако, наблюдающееся сходство дифракционных картин подразумевает наличие некоторого структурного сходства.

Ни одна из снятых дифрактограмм K_2CO_3 не может быть проиндицирована на базе структуры $P6_3/mcm$, наблюдаемой для Na_2CO_3 и Li_2CO_3 [30]. Таким образом, поле устойчивости структуры $P6_3/mcm$ сужается с увеличением радиуса катиона. Для Li_2CO_3 [30] эта структура наблюдается в диапазоне давлений 10–25 ГПа, для Na_2CO_3 – в диапазоне 12–26 ГПа и для K_2CO_3 не наблюдается совсем. Фазовые диаграммы, построенные по данным экспериментов в многопуансонных аппаратах и DAC-APS, представлены на Рисунке 3.70, они в целом согласуются друг с другом и с имеющимися данными по кривым плавления и фазовым переходам при высоких давлениях K_2CO_3 [166–168], которые свидетельствуют об одном фазовом переходе при давлении 3 ГПа, и другом переходе – при давлении 13–25 ГПа.

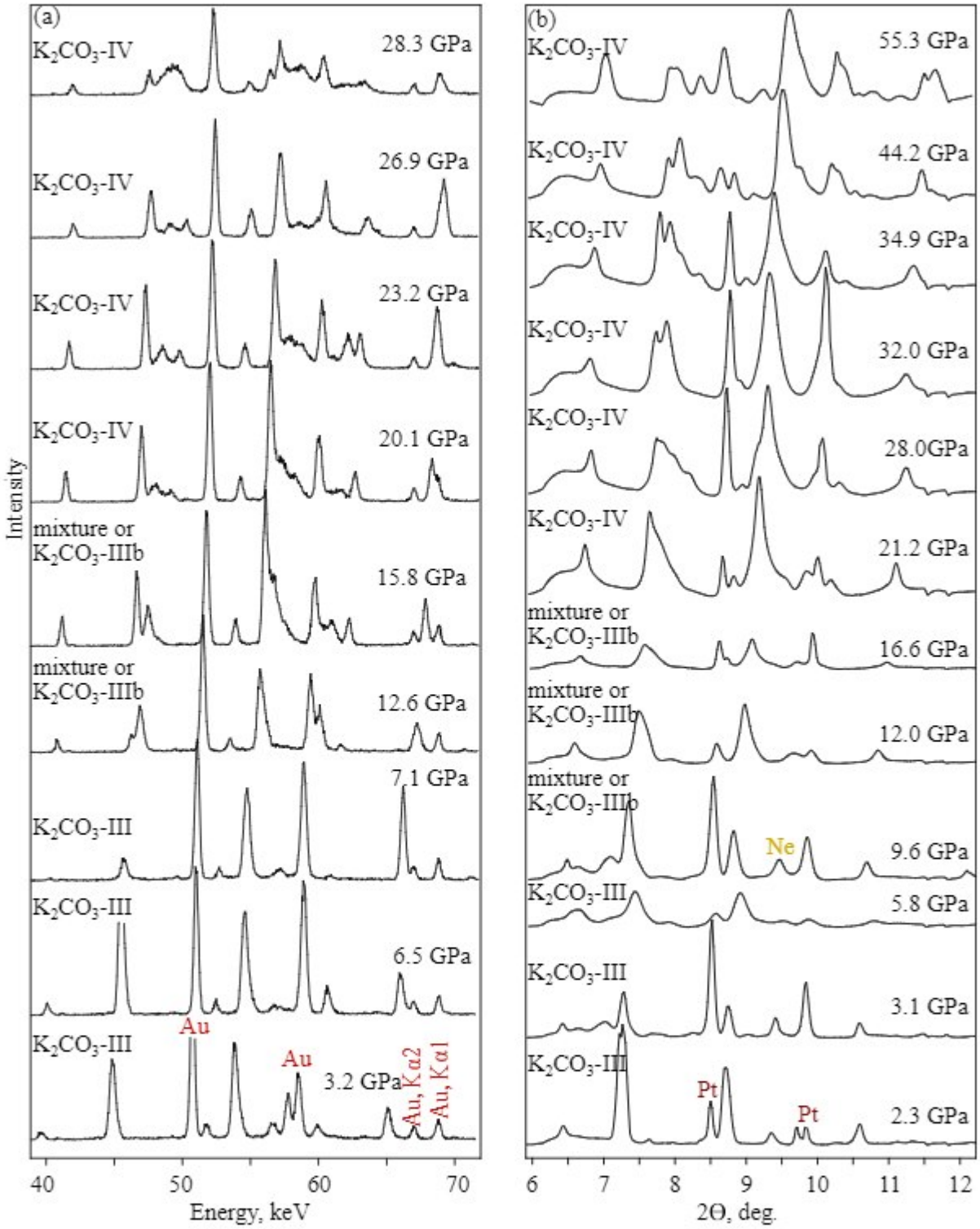


Рисунок 3.68 — Дифрактограммы K_2CO_3, полученные в экспериментах в многопуансонных аппаратах (a) и в экспериментах DAC-APS (b); температура во всех случаях комнатная.

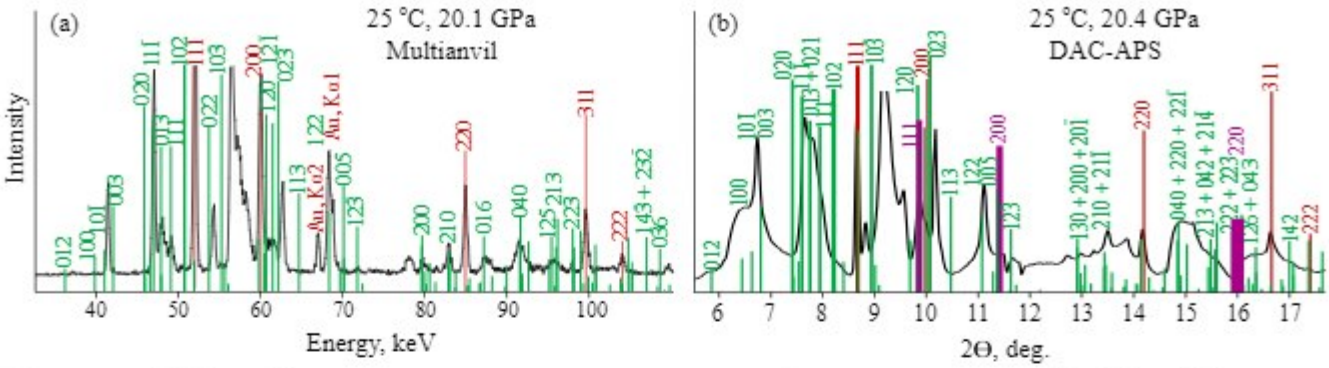


Рисунок 3.69 — Результаты индицирования дифрактограмм α-K_2CO_3-IV из экспериментов в многопуансонных аппаратах (a) и DAC-APS (b) на базе структуры K_2CO_3-$P2_1/m$; пики K_2CO_3-$P2_1/m$ показаны зеленым цветом, пики золота — красным, пики неона — фиолетовым.

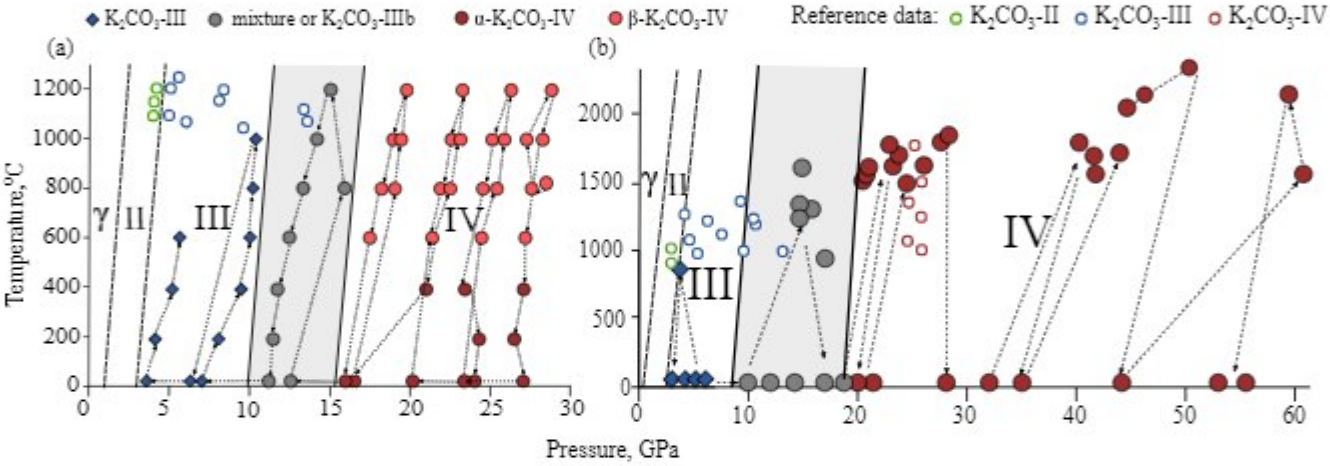


Рисунок 3.70 — Фазовые диаграммы K_2CO_3 согласно результатам экспериментов в много-пуансонных аппаратах (a) и согласно экспериментам DAC-APS (b); пустые кружки - референсные данные З. Ли с соавторами [166].

Сравнение теоретических и экспериментальных данных Рассчитанные значения объемов элементарных ячеек для γ-Na_2CO_3 и Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ хорошо воспроизводят экспериментальную зависимость $V(P)$ (Рис. 3.71). Поскольку псевдопотенциалы GGA слегка завышают объем ячейки, теоретические точки лежат выше экспериментальных. Тот факт, что теоретические точки γ-Na_2CO_3 при давлениях 8.6 и 9.6 ГПа лежат ниже экспериментальных, обусловлен погрешностью в экспериментальном определении объема элементарной ячейки. Параметры уравнения состояния Вине [179] для γ- и $P6_3/mcm$-фаз, построенного на основе теоретических данных, следующие:
γ-Na_2CO_3: $E_{0,300}$=-148.046 эВ, $K_{0,300}$ = 37.56 ГПа, $K'_{0,300}$ = 5.504, V_0 = 288.299 Å^3,
Na_2CO_3-$P6_3/mcm$: $E_{0,300}$ = -73.773 эВ, $K_{0,300}$ = 44.33 ГПа, $K'_{0,300}$ = 5.73, V_0 = 137.505 Å^3.

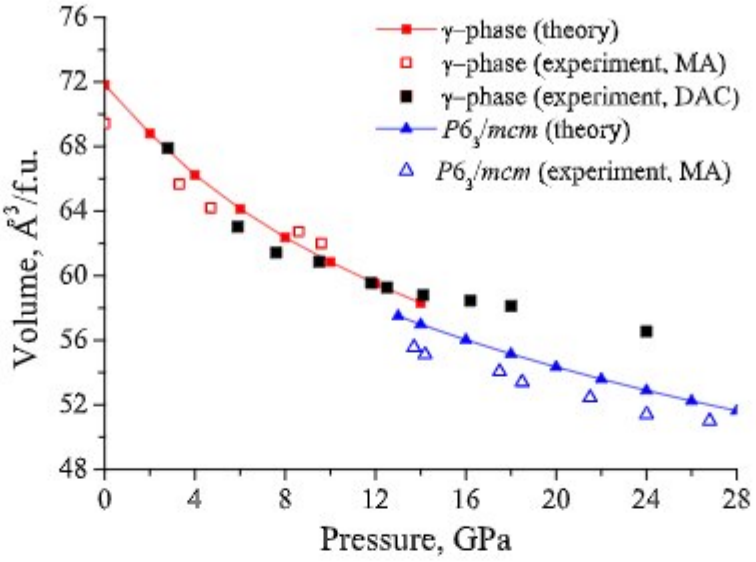


Рисунок 3.71 — Теоретические и экспериментальные зависимости объема ячейки от давления для фаз γ-Na_2CO_3 и Na_2CO_3-$P6_3/mcm$. Сплошные красные и синие линии соответствуют уравнениям состояния фаз γ-Na_2CO_3 и Na_2CO_3-$P6_3/mcm$, соответственно, построенным на основе теоретических точек.

Рассчитанные моновариантные кривые равновесия $\gamma \leftrightarrow P6_3/mcm$ и $P6_3/mcm \leftrightarrow P2_1/m$, представленные на Рисунке 3.62a, правильно воспроизводят экспериментальные результаты.

Рассчитанное поле устойчивости фазы K_2CO_3-$P2_1/m$ простирается примерно от 10 до 55 ГПа. При более высоком давлении структура $P2_1/m$ трансформируется в структуру $C2/c$ (Рис. 3.62b). Согласно полученным экспериментальным данным, примерно при тех же $P-T$ параметрах проявлена фаза K_2CO_3-IV.

Обсуждение γ-K_2CO_3 и γ-Na_2CO_3 характеризуются одним и тем же типом катионного массива, соответствующего структурному типу Ni_2In , [29] и отличаются лишь небольшим наклоном $[CO_3]$-треугольников. Полученные результаты свидетельствуют о широком поле устойчивости γ-Na_2CO_3 и об узком поле устойчивости γ-K_2CO_3 (Рис. 3.72). Это можно объяснить существенной разницей ионных радиусов Na^+ и K^+. Катион Na^+ лучше подходит структурному типу Ni_2In, чем более крупный катион K^+ [180], в результате даже при небольшом сжатии γ-K_2CO_3 переходит в другой структурный тип, проявляющийся в виде фаз K_2CO_3-II, III, IV. Ион Li^+, в свою очередь, слишком мал и неспособен

обеспечить стабильность структуры с катионным массивом типа Ni_2In, в результате при атмосферном давлении Li_2CO_3 представлен в структурном типе с катионным массивом анти-флюоритового типа [29]. Сравнение фазовых переходов при высоких давлениях щелочных карбонатов Li_2CO_3, Na_2CO_3 и K_2CO_3 представлено на Рисунке 3.72.

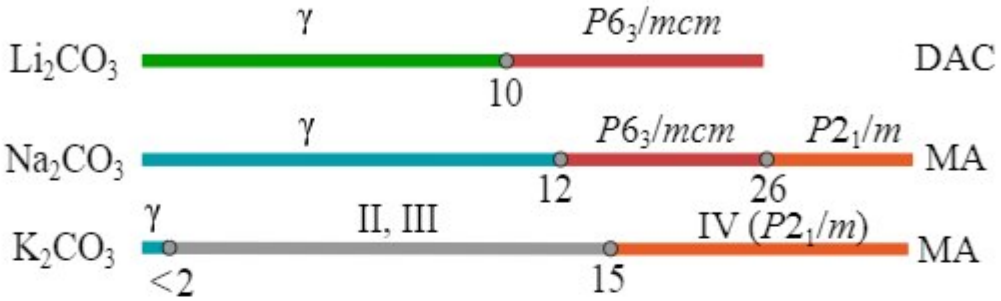


Рисунок 3.72 — Схема, обобщающая экспериментальные данные по фазовым переходам при высоких давлениях Li_2CO_3 [30], Na_2CO_3, K_2CO_3; числа отражают давления фазовых переходов в ГПа; DAC – diamond anvil cell (алмазная ячейка), MA – multi-anvil apparatus (многопуансонный аппарат).

Глава 4. Структуры карбонатов с sp^3-гибридизованным углеродом

4.1 $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$

4.1.1 Синтез $CaCO_3$-$P2_1/c$-h

Рентгеноструктурный эксперимент Сжатие при комнатной температуре до давления выше 40 ГПа приводит к появлению дифрактограммы с несколькими диффузными пиками низкой интенсивности. После отжига образца при давлении 40–102 ГПа и температуре 1500-2000 К на дифрактограмме появляются новые пики, которые могут быть отнесены к пост-арагониту ($Pmmn$) $CaCO_3$ [12; 13]. При 105 ГПа основной продукт отжига характеризуется рентгеновскими дифрактограммами с пятнистым рисунком (Рис. 4.1), который отличается от такового для пост-арагонита, при этом остаточные широкие рефлексы исходной фазы также присутствуют после нагрева. Индексирование новых отражений дифрактограммы дает моноклинные и орторомбические ячейки, соответствующие теоретически предсказанным фазам $CaCO_3$-$C222_1$ [55] и $CaCO_3$-$P2_1/c$-h [48].

Обе структуры позволяют проиндицировать новые пики дифрактограммы, давая практически одинаковые значения плотности, которые при 105 ГПа равны 5.01(2) г/см^3. Простое визуальное сравнение двух этих структур показывает высокую степень их сходства. Обе структуры характеризуются одинаковыми атомными координациями ($Ca^{[10]}C^{[4]}O_2^{(5)}O^{(4)}$) и расположением атомов кальция и углерода. Различие состоит в хиральности цепочек [CO_4]-тетраэдров. Все цепочки в структуре $CaCO_3$-$C222_1$ построены по принципу правовращающей спирали, в то время как в структуре $CaCO_3$-$P2_1/c$-h половина цепочек — правовращающие, а половина левовращающие (Рис. 4.2). Несмотря на структурное сходство, энтальпия структуры $P2_1/c$-h существенно ниже и разница энтальпий составляет 0.2 эВ/ф.е. [48], что свидетельствует в пользу образования моноклинной фазы в эксперименте. Модель структуры $CaCO_3$-$P2_1/c$-h лучше согласуется с экспериментальной дифрактограммой, позволяя индицировать расщепленные пики, такие как $\bar{1}12$ и 111, а также другие слабые отражения полученной дифрактограммы (Рис. 4.1(b)). Это при-

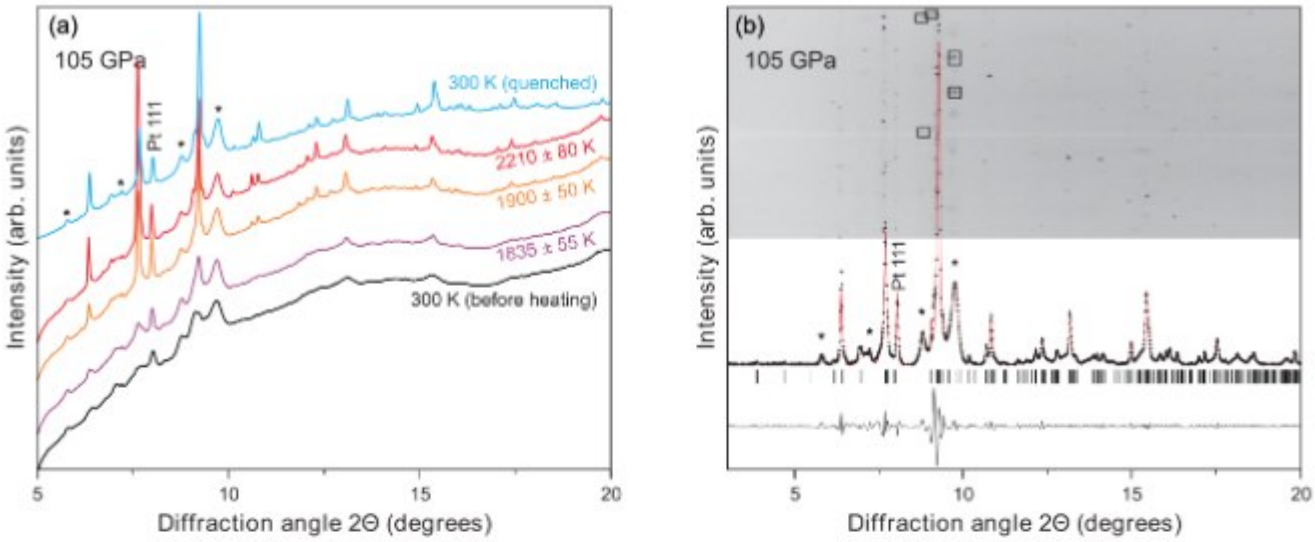


Рисунок 4.1 — Дифрактограммы образца $CaCO_3$ при 105 ГПа, снятые при 300 К после лазерного нагрева (a) и улучшение Ле Байла экспериментальной дифрактограммы (чёрные крестики) относительно структуры $CaCO_3$-$P2_1/c$ (b); тонкая черная линия – разностная кривая; звёздочками и черными прямоугольниками отмечены некоторые диффузные пики остаточного $CaCO_3$.

водит к тому, что уточнение Ле Байла экспериментальной дифрактограммы относительно $P2_1/c$-h оказывается на ∼5% лучше улучшения относительно структуры $C222_1$. Стоит обратить внимание, что, хотя мы не смогли провести полнопрофильное улучшение из-за малого количества зёрен ввиду интенсивной перекристаллизации в ходе нагрева, наблюдаемые интенсивности также соответствуют модели $P2_1/c$-h. Таким образом, полученные результаты подтверждают теоретическое предсказание о стабилизации sp^3-структуры $CaCO_3$-$P2_1/c$-h [48].

В зависимости от площади, с которой снималась дифрактограммы, мы наблюдали сосуществование пост-арагонита и фазы $CaCO_3$-$P2_1/c$-h при давлении 103–105 ГПа, что указывает на то, что это давление близко к давлению фазового перехода. При 105 ГПа и 300 К параметры элементарной ячейки пост-арагонита $CaCO_3$: $a = 3{,}9360(6)$ Å, $b = 4{,}4372(3)$ Å и $c = 3{,}9049(4)$ Å ($\rho = 4{,}87(2)$ г/см^3); параметры $CaCO_3$-$P2_1/c$-h: $a = 4{,}5288(13)$ Å, $b = 3{,}3345(3)$ Å, $c = 9{,}0927(24)$ Å и $\beta = 105{,}57(9)^\circ$ ($\rho = 5{,}01(2)$ г/см^3). Таким образом при давлении 105 ГПа, sp^3-гибридизованная структура примерно на 3% плотнее, чем sp^2-структура (Рис. 4.3), что больше, чем ранее сообщавшиеся различия плотностей в 0.5% [97] и 1.25% [13] при $sp^2 \to sp^3$-переходе. Важно отметить, что средняя длина углерод-кислородной связи увеличивается при фазовом переходе с 1.228 Å до 1.315

Å, т.е. на ~7% в результате увеличения координации углерода. Заметим, что для определения изменения длины связи C–O при $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходе $CaCO_3$, мы использовали экспериментально уточненные параметры решетки сосуществующих фаз $CaCO_3$ при 105 ГПа и теоретически рассчитанные положения атомов [48]. На основании увеличения длины связи C-O можно предполагать скачкообразное снижение частоты колебаний растяжения углерод-кислород при переход от sp^2- к sp^3-гибридизованной структуре.

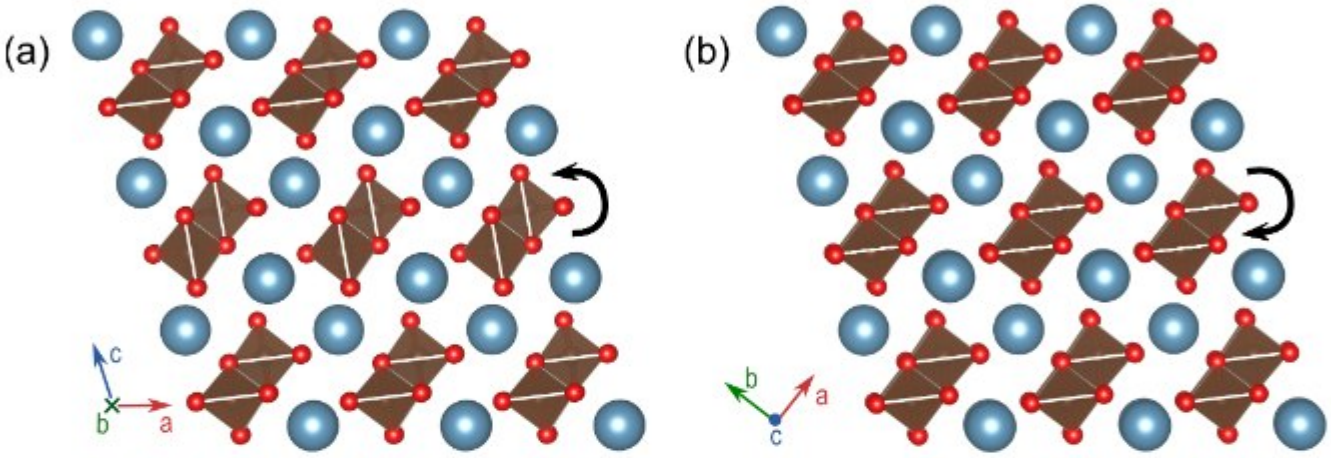


Рисунок 4.2 — $P2_1/c$-h (a) и $C222_1$ (b) структуры $CaCO_3$ с построенными $[CO_4]$-тетраэдрами; атомы кальция показаны синим цветом, углерода — коричневым, кислорода — красным; чёрные стрелки показывают хиральность цепочек $[CO_4]$-тетраэдров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния Хотя модели структур $CaCO_3$-$P2_1/c$-h и -$C222_1$ имеют похожие дифрактограммы, различие их спектров комбинационного рассеяния может оказаться существенным, что сделает идентификацию sp^3-гибридизованной фазы $CaCO_3$ более однозначной.

Теория групп для структуры $CaCO_3$-$P2_1/c$-h допускает 30 активных колебаний ($15A_g + 15B_g$). 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 в новом карбонате, поскольку частота и относительная интенсивность этих полос не зависят от длины волны возбуждения (Рис. 4.4). Особенно важна интенсивная полоса при 1025 см$^{-1}$. Учитывая увеличение длинны связи C–O в результате $sp^2 \rightarrow sp^3$ перехода, можно обоснованно предположить, что эта высокочастотная полоса соответствует вибрации растяжения связи C–O в $[CO_4]$-тетраэдре.

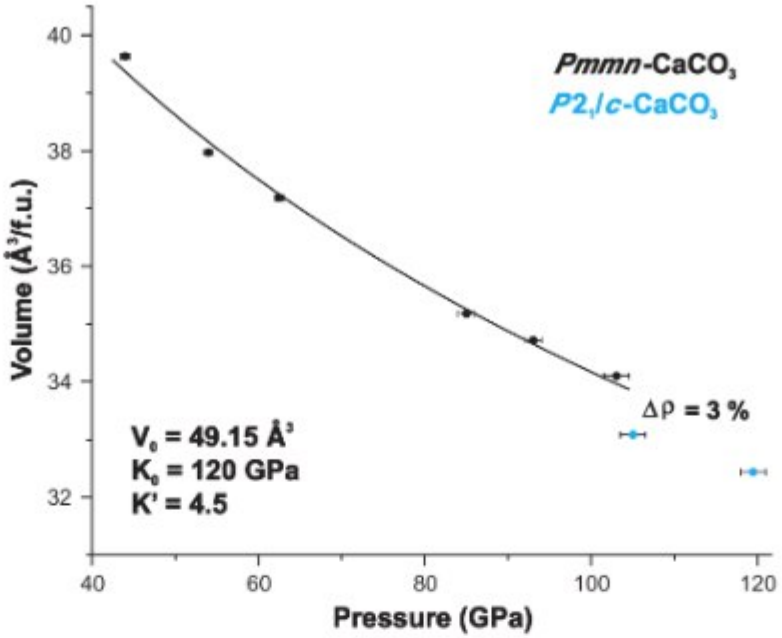


Рисунок 4.3 — Зависимость объема от давления для $CaCO_3$-$Pmmn$ (черные точки), и $CaCO_3$-$P2_1/c$-h (синие точки); чёрная линия - уравнение состояния Берча-Мурнагана третьей степени для $CaCO_3$-$Pmmn$, построенное на основе полученных данных. Наилучшее соответствие было получено с использованием ранее опубликованного значения V_0 для пост-арагонита (49.15 $Å^3$/f.u.) [12] и коэффициента K' в диапазоне 4.5–4.7. Фиксация V_0 по опубликованному значению целесообразна в виду большего количества измерений зависимости $V(P)$ в предыдущем исследовании. Соответствующие параметры УС приведены в левом нижнем углу. Предполагается, что неопределенность по давлению σ равна 0.5, 1 и 1.5 ГПа при давлении меньше 70, 80–100 и больше 100 ГПа, соответственно.

Существует грубый способ проверки этого утверждения, основанный на предположении гармонического характера колебаний и эмпирически установленной связи силовых констант и длины связи в соединениях CX [181]:
$f = a(r - 0{,}61)^{-3}$, где X - элемент второго периода периодической системы элементов, a – константа, а r – значение равновесной длины связи C-X. Принимая во внимание изменение длины связи C-O при $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходе, а также частоту симметричных колебаний растяжения связи C–O в sp^2-гибридизованном $CaCO_3$ при 105 ГПа (1290 $см^{-1}$), получается значение 1059 $см^{-1}$ для частоты этого колебания в sp^3-структуре $CaCO_3$. Это находится в пределах погрешности в 5% от наблюдаемой частоты 1025 $см^{-1}$, что подтверждает корректность отнесения этой полосы к симметричному растяжению связи C-O в $[CO_4]$-тетраэдре.

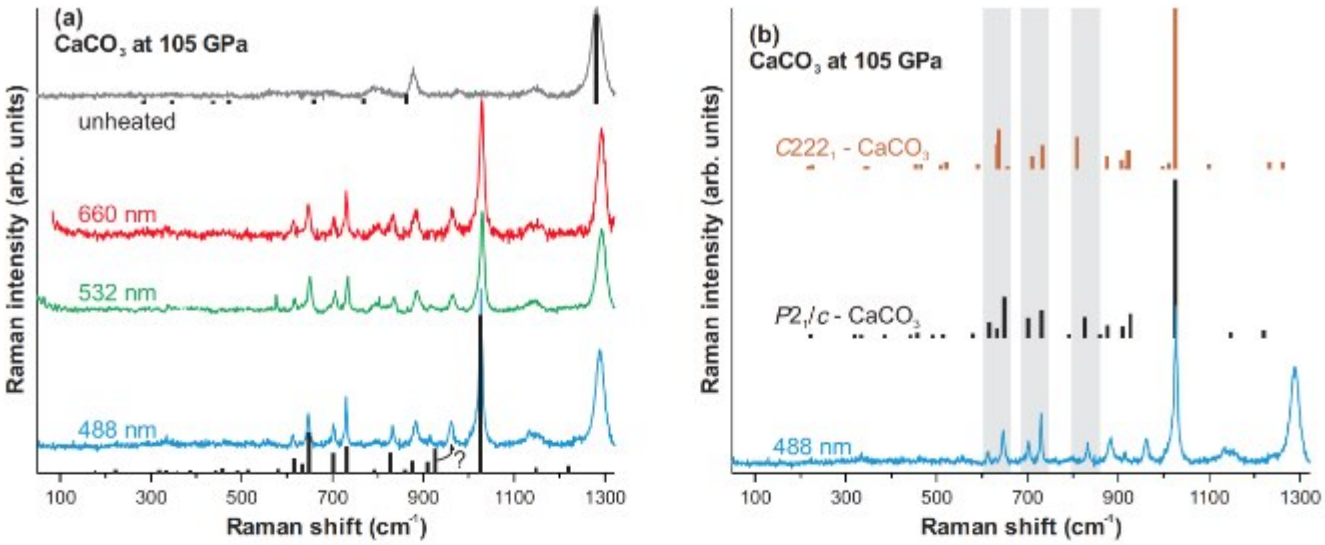


Рисунок 4.4 — (a) Спектры комбинационного рассеяния $CaCO_3$ при 105 ГПа, снятые при возбуждении 488, 532 и 660 нм. Серая кривая — спектр $CaCO_3$-$Pmmn$, снятый за пределами области нагрева; чёрные вертикальные полосы — рассчитанные моды КР-спектров $CaCO_3$-$P2_1/c$ (внизу) и -$Pmmn$ (вверху) с поправкой на увеличение частоты на 1.5% и 0.5% соответственно. Высота полос пропорциональна интенсивности моды; пик, обозначенный вопросительным знаком, значительно отличается от расчётного спектра $CaCO_3$-$P2_1/c$ и может происходить от не нагревавшегося $CaCO_3$, некоторой новой модификацией $CaCO_3$ или от незначительного количества немолекулярного CO_2, образовавшегося в результате термического разложении $CaCO_3$ на частицах Pt. (b) Экспериментальный спектр образца $CaCO_3$ после лазерного нагрева при 105 ГПа в сравнении с теоретическими спектрами фаз $CaCO_3$-$P2_1/c$-h и $CaCO_3$-$C222_1$ при 105 ГПа. Серые области показаны для удобства визуального сравнения расчётных и экспериментальных спектров.

Далее, нами были воспроизведены частоты и интенсивности всех экспериментально наблюдаемых полос КР-спектра с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности для $CaCO_3$-$P2_1/c$-h при 105 ГПа. Наши расчеты систематически давали на ~1.5% более низкие частоты для всех полос спектра, наблюдаемых в эксперименте. Однако с соответствующей поправкой они оказываются в точном соответствии с экспериментальным спектром (Рис. 4.4). Такая коррекция оправдана, поскольку расчёты с использование LDA-псевдопотенциалов дают значение объема ячейки, которое отклоняется от наблюдаемого в эксперименте, как правило, на несколько процентов [182]. Кроме того, мы рассчитали КР-спектр $CaCO_3$-$C222_1$ при 105 ГПа. Как и ожидалось,

он воспроизводит частоту колебаний связи C–O (996 см$^{-1}$) очень близкую к частоте колебаний аналогичной связи в структуре $CaCO_3$-$P2_1/c$-h (1011 см$^{-1}$). Несмотря на это сходство, положение и интенсивности полос комбинационного рассеяния в диапазоне 600-850 см$^{-1}$ демонстрируют хотя и тонкие, но важные различия между структурами $C222_1$ и $P2_1/c$-h. Эти различия, вероятно, связаны с отмеченным различием в хиральности цепочек [CO_4]-тетраэдров, приводящим к незначительным различиям в частотах деформационных колебаний в [CO_4]-тетраэдре. Как ясно видно из Рис. 4.4b, структура $P2_1/c$-h лучше согласуется с экспериментом, чем структура $C222_1$. Это обеспечивает убедительное спектроскопическое доказательства существования $CaCO_3$-$P2_1/c$-h при 105 ГПа.

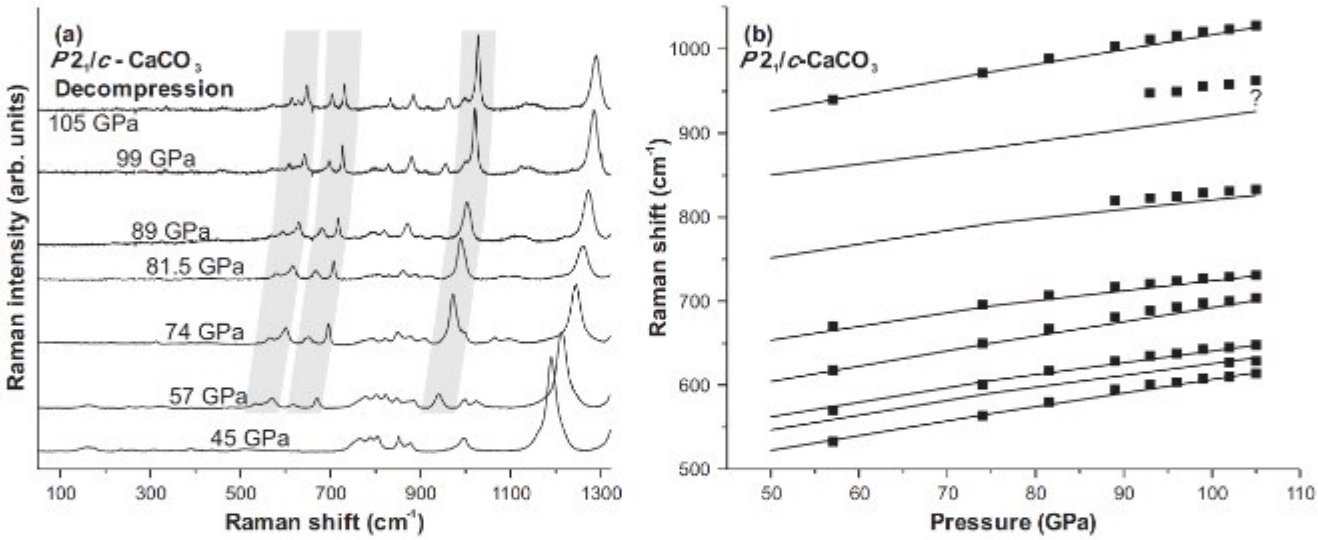


Рисунок 4.5 — (a) КР-спектры (λ = 488 нм) $CaCO_3$, снятые при декомпрессии после лазерного нагрева. Серыми полосами выделены характерные полосы КР-спектра $CaCO_3$-$P2_1/c$-h. (b) Зависимости рамановского сдвига от давления наблюдаемые в эксперименте (квадраты) и рассчитанные теоретически для $CaCO_3$-$P2_1/c$ (линии); шкала погрешности для экспериментальных измерений не показана, поскольку она меньше, чем размер точек (черных квадратов).

После декомпрессии мы смогли проследить основные полосы КР-спектра sp^3-гибридизованной структуры $CaCO_3$, вплоть до 57 ГПа (Рис. 4.5). На спектрах, снятых ниже 57 ГПа, ни одна из полос не может быть надежно отнесена к структуре $CaCO_3$-$P2_1/c$-h. Очевидно, это указывает на полное её превращение в фазу с sp^2-гибридизованным углеродом, при давлении ниже 57 ГПа, что также следует из увеличения интенсивности полосы при ~1200 см$^{-1}$, характерной для колебаний симметричного растяжения [CO_3]-групп.

4.1.2 $SrCO_3$ и $BaCO_3$ при давлении 200 ГПа

Для стехиометрий $SrCO_3$ и $BaCO_3$ были проведены предсказания структуры при давлениях 0, 25, 50, 100, 150, и 200 ГПа с помощью программного пакета USPEX. Рассматривались структуры, содержащие 1–4 ф.е. в элементарной ячейке.

В результате предсказаний не было выявлено ни одной новой структуры кроме арагонита и пост-арагонита. Фаза со структурой пост-арагонита оставалась наиболее энергетически выгодной вплоть до давления 200 ГПа. Для $BaCO_3$ этот результат согласуется с экспериментальными данными, согласно которым структура пост-арагонита наблюдалась во всём исследованном интервале давлений и температур, до 150 ГПа и 2000 К [183].

Отсутствие sp^3-структур $SrCO_3$ и $BaCO_3$ свидетельствует о том, что не все карбонаты переходят к структурам с sp^3-гибридизованным углеродом при экстремально высоких давлениях. Чтобы ответить на вопрос проявляются ли sp^3-гибридизованные структуры в случае щелочных карбонатов, нами были проведены предсказания структур Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3 при давлениях 100–200 ГПа. Результаты этих расчётов представлены в следующем разделе.

4.2 Карбонаты состава M'$_2$CO$_3$ (M'=Li, Na, K)

Li_2CO_3 В качестве наиболее выгодной структуры Li_2CO_3 при давлениях 100, 150 и 200 ГПа была обнаружена ранее известная $P6_3/mcm$-структура с sp^2-гибридизованным углеродом. Данная фаза характеризуется широким интервалом устойчивости, простирающимся от 8 ГПа до, по-крайней мере, 200 ГПа.

Na_2CO_3 В Разделе 3.3.2 на основе проведённых предсказаний было показано, что наиболее энергетически выгодной структурой Na_2CO_3 в интервале давлений до 90 ГПа является структура с симметрией $P2_1/m$. При давлении 150 ГПа, предсказания выявили новую структуру Na_2CO_3-$C2/m$, которая характеризуется атомами углерода в тетраэдрической координации. При давлении 127 ГПа эта

фаза становится более энергетически выгодной, чем Na_2CO_3-$P2_1/m$ (Рис. 4.6). Переход от структуры $P2_1/m$ к структуре $C2/m$ сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки на 2%, как это показано на Рисунке 4.7. Соответствующие параметры элементарной ячейки приведены в Таблице 38 – Приложение А. При этом переходе оси элементарной ячейки b и c расширяются, а ось a сокращается (Рис. 4.8).

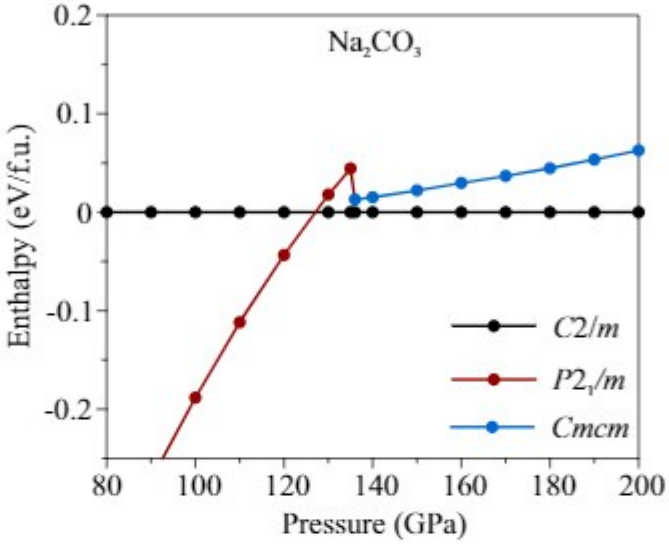


Рисунок 4.6 — Зависимости энтальпии от давления для структур Na_2CO_3.

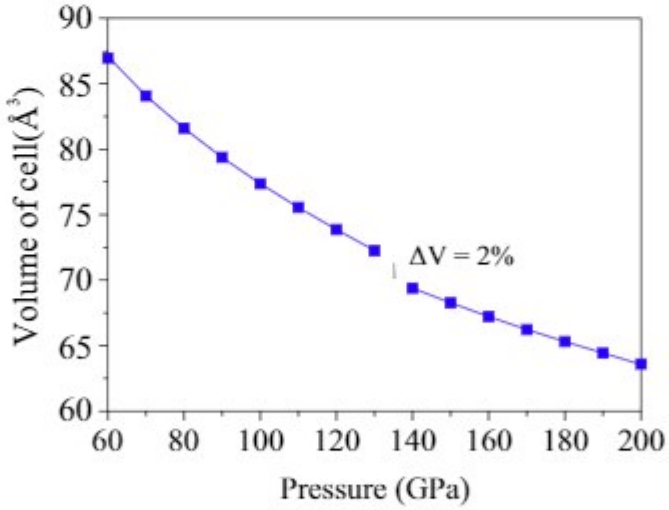


Рисунок 4.7 — Зависимость объема элементарной ячейки Na_2CO_3-$P2_1/m$ от давления.

Структуры $P2_1/m$ и $C2/m$ характеризуются схожими катионными массивами, и разница между ними практически неразличима, если рассматривать их в направлении, перпендикулярном плоскости $[CO_3]$-треугольника (Рис. 4.9), при этом в направлении вдоль $[CO_3]$-треугольника отчётливо видно, что в структуре $P2_1/m$ атомы углерода находятся в $[CO_3]$-треугольниках, а в структуре $C2/m$

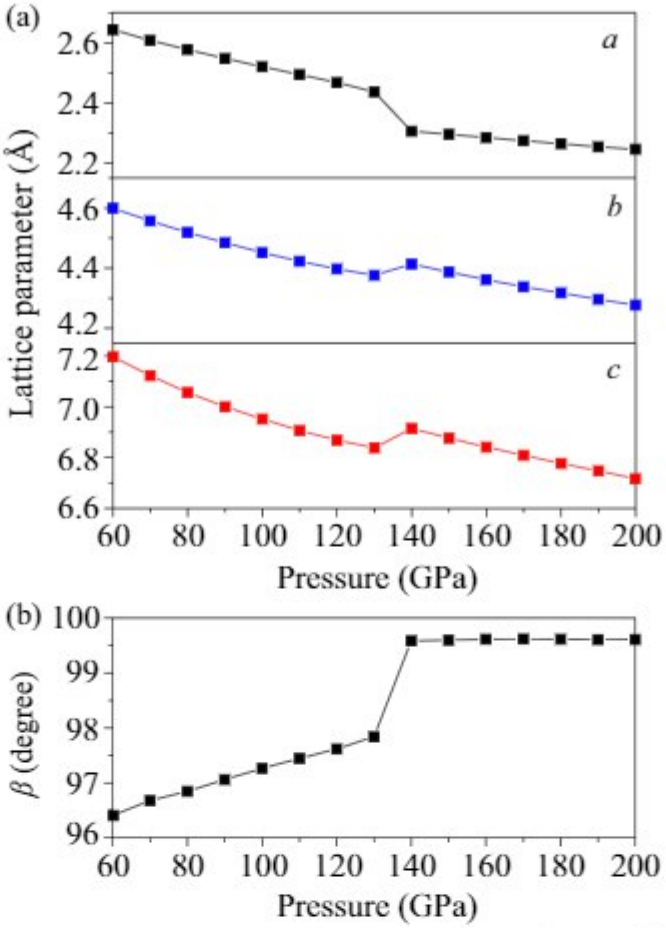


Рисунок 4.8 — Зависимости параметров решетки a, b и c (a) и угла β (b) структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$ от давления.

— в $[CO_4]$-тетраэдрах, соединенных общими вершинами в цепочки (Рис. 4.9, Рис. 4.10).

Цепочки $[CO_4]$-тетраэдров структуры Na_2CO_3-$C2/m$ состоят из двусвязных (two-connected) топологически эквивалентных тетраэдров одинаковой ориентировки (Рис. 4.11c). Это цепочка типа ${}^2T_1$, также называемая *метагерманатной цепью* [184], которая отличается от цепочек, наблюдаемых в модификациях высокого давления $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Цепочки sp^3-гибридизованных структур щелочноземельных карбонатов, $CaCO_3$-$P2_1/c$-h и $MgCO_3$-$Pna2_1$, пироксеноподобные и относятся к типу ${}^2T_2$ (Рис. 4.11a,b). В этих цепочках все тетраэдры также находятся в одинаковой ориентировке, но период повторяемости содержит не один, а два тетраэдра (Рис. 4.11a,b). Несмотря на это, цепочки карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов имеют очевидное визуальное сходство и могут быть получены путем соединения одного и того же блока, состоящего из двух $[CO_4]$-тетраэдров, разными способами. Трехчленные кольца в структурах $MgCO_3$-$P\bar{1}$, $MgCO_3$-$C2/m$ и $MgCO_3$-$P2_1$ подобны цепоч-

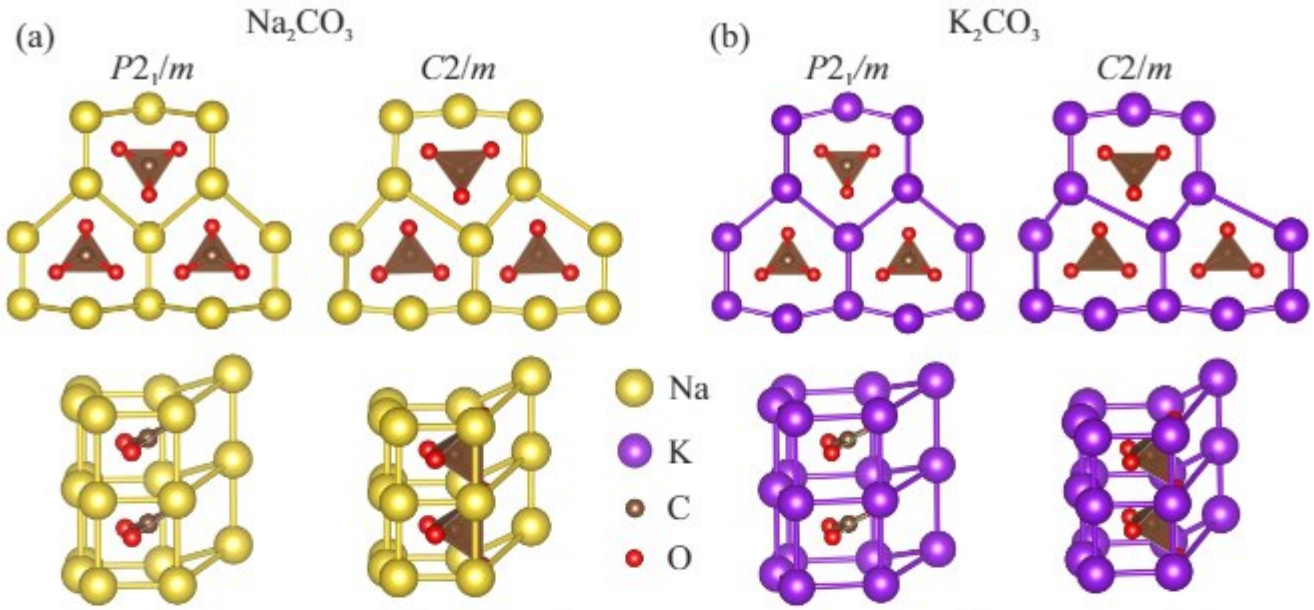


Рисунок 4.9 — $P2_1/m$ и $C2/m$ структуры Na_2CO_3 (a) и K_2CO_3 (b).

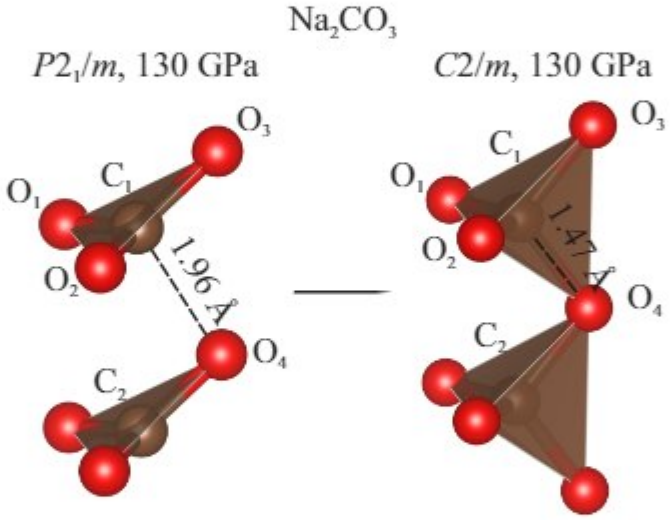


Рисунок 4.10 — Переход от изолированных $[CO_3]$-треугольников к цепочкам $[CO_4]$-тетраэдров, реализующийся при переходе от структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$ к структуре Na_2CO_3-$C2/m$.

кам карбонатов щелочных металлов в том отношении, что в них все тетраэдры также имеют одинаковую ориентировку (Рис. 4.11d).

Сходство структур $P2_1/m$ и $C2/m$ приводит к тому, что структура $P2_1/m$, оптимизированная при давлениях выше 130 ГПа, трансформируется в структуру, аналогичную $C2/m$, но с симметрией $Cmcm$ (Рис. 4.6). Согласно полученным кривым дисперсии фононов, структура $Cmcm$ динамически нестабильна (Рис. 4.12) и при достаточно смещении атомов она, вероятно, превратится в динамически стабильную структуру $C2/m$ (Рис. 4.12). Структурные данные Na_2CO_3-$C2/m$ и Na_2CO_3-$Cmcm$ приведены в Таблице 39 - Приложение

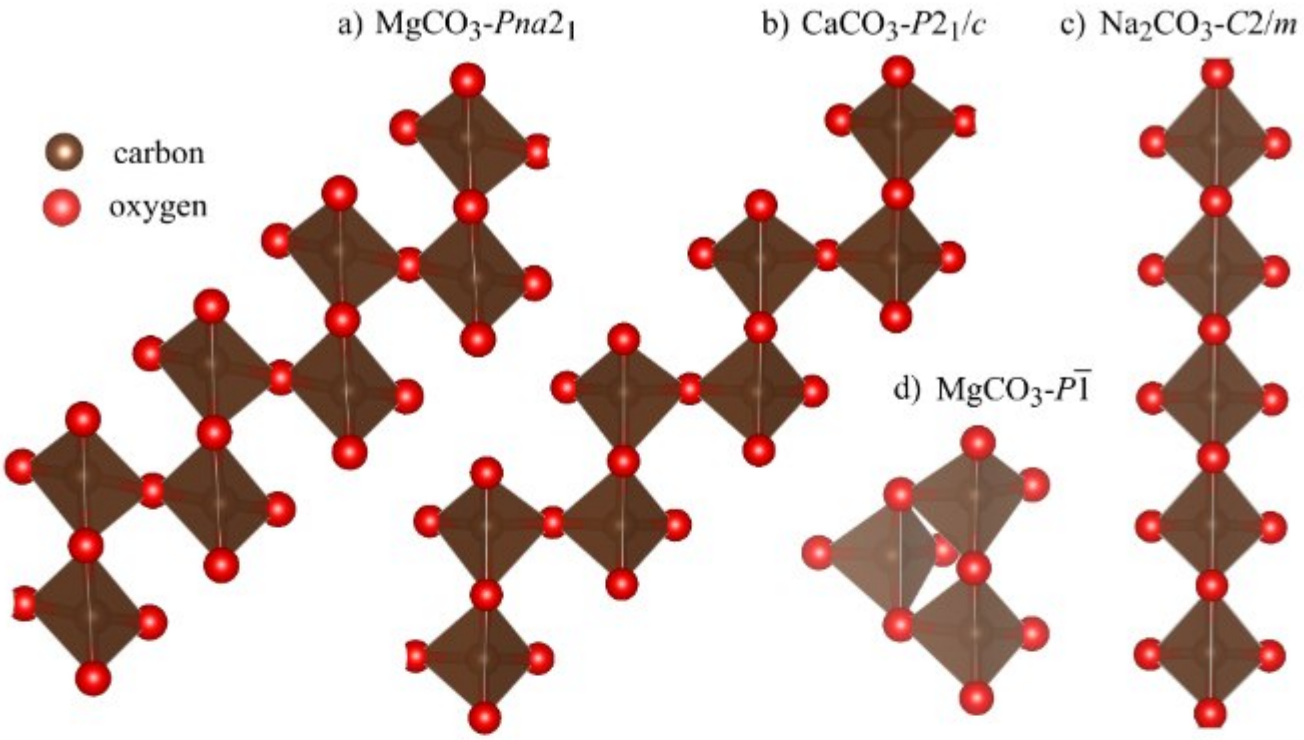


Рисунок 4.11 — Цепочки $[CO_4]$-тетраэдров, представленные в структурах $MgCO_3$-$Pna2_1$ (a), $CaCO_3$-$P2_1/c$-h (b), Na_2CO_3-$C2/m$ (c), и кольцо $[CO_4]$-тетраэдров в структуре $MgCO_3$-$P\bar{1}$ (d).

А, а для аналогичных структур K_2CO_3 — в Таблице 40 - - Приложение А. Суммарная фазовая $P-T$ диаграмма представлена на Рисунке 4.13.

Анализ симметрийных представлений Na_2CO_3-$C2/m$ и K_2CO_3-$C2/m$ дает следующие моды: $\Gamma = 12A_g + 6A_u + 6B_g + 12B_u$, где A_u и $2B_u$ — акустические моды. Имеется 15 инфракрасно-активных мод $(5A_u + 10B_u)$ и 18 рамановски-активных мод $(12A_g + 6B_g)$. Рассчитанные колебательные моды Na_2CO_3-$C2/m$ и K_2CO_3-$C2/m$ при 150 ГПа представлены в Таблице 41 - Приложение А.

В $[CO_4]$-тетраэдре структуры Na_2CO_3-$C2/m$ связи между атомом углерода C1 и мостиковыми атомами кислорода O3 и O4 равны 1.47 Å, связи между атомом C1 и концевыми атомами кислорода O1 и O2 короче и равны 1.26 Å при 130 ГПа (Рис. 4.10). Углы O–C–O внутри $[CO_4]$-тетраэдра отклоняются от идеального значения ∼109.5° примерно на ±5°, будучи равными 104.4° и 115.1°. Полученные расстояния и углы связей свидетельствуют о ковалентной природе всех четырех C–O связей в $[CO_4]$-тетраэдре. Чтобы подтвердить этот вывод, мы также провели расчёт разностных карт электронной плотности[1]. На полученной

[1]электронная плотность в кристалла минус суперпозиция плотностей в изолированных атомах

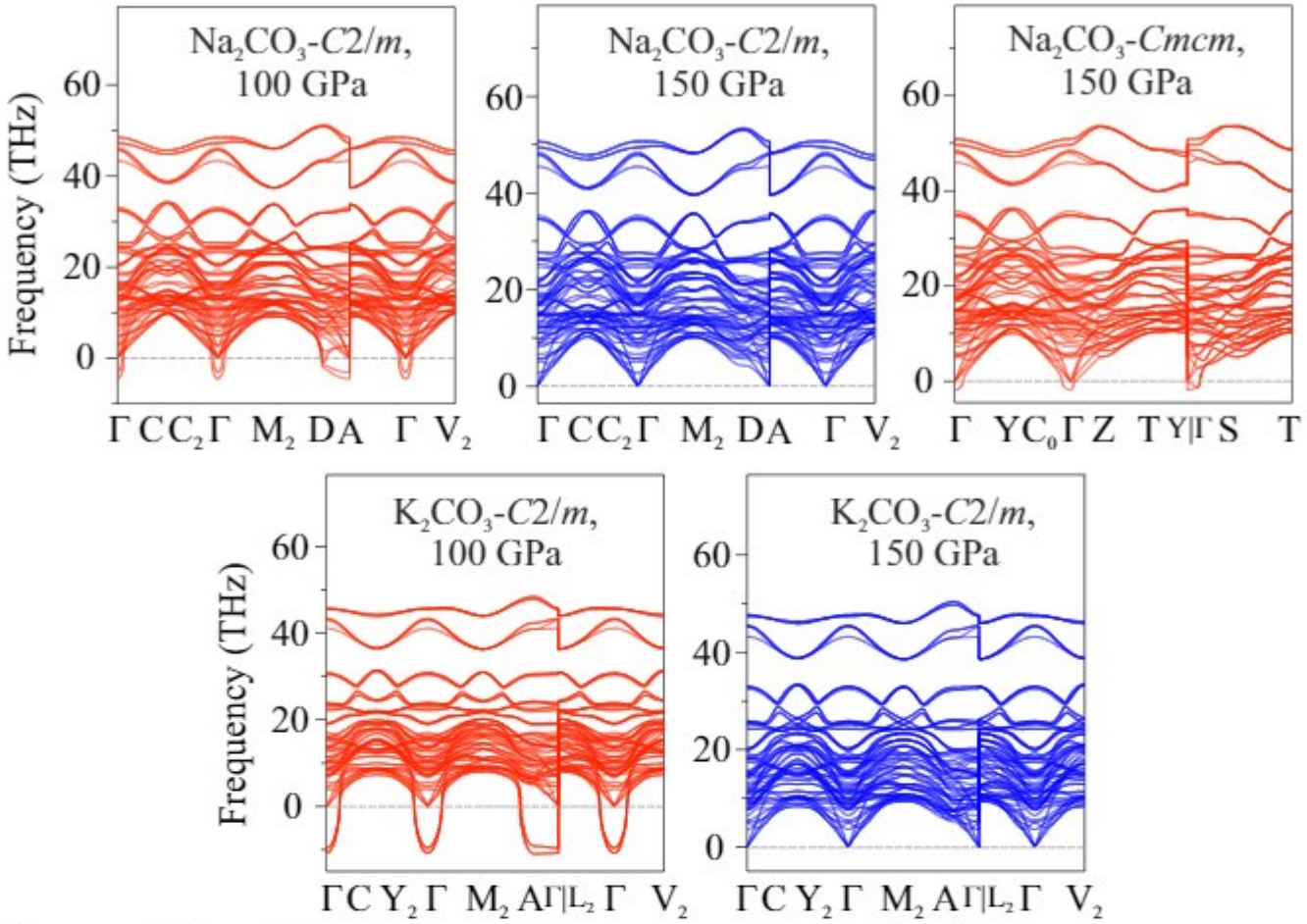


Рисунок 4.12 — Дисперсионные кривые фонов для sp^3-гибридизованных структур Na_2CO_3 и K_2CO_3 при различных давлениях.

карте накопление заряда наблюдается на серединах отрезков C1–O1, C1–O2, C1–O3, C1–O4, что подтверждает ковалентной природу этих связей (Рис. Б.11).

Интересно также рассмотреть эволюцию $[CO_3]$-треугольника по мере увеличения давления. При давлении 60 ГПа связи C–O1 и C–O2 составляют 1.2 Å, связь C–O3 немного короче и равна 1.25 Å. Отклонение формы [CO3]-групп от правильного треугольника отмечается также при атмосферном давлении, где разброс длин связей C–O составляет 1.24–1.32 Å[185]. Связь с четвертым ближайшим атомом кислорода O4 примерно в 1.8 раза длиннее и равна 2.24 Å при 60 ГПа (Рис. Б.12). При давлении 130 ГПа все три связи C–O1, C–O2, C–O3 становятся равными 1.24 Å (Рис. Б.12). Как отмечалось, оптимизация структуры $P2_1/m$ при давлении выше 130 ГПа приводит к ее трансформации в структуру $C2/m$. При этом превращении длина связи C–O4 резко сокращается на ~0.5 Å и становится равной 1.45 Å, а длины связей C–O1, C–O2 и C–O3 увеличиваются на 0.01–0.25 Å. Наибольшее изменение длины претерпевает связь C–O3, которая удлиняется примерно на 0.25 Å и теперь становится длиннее связи C–O4 на

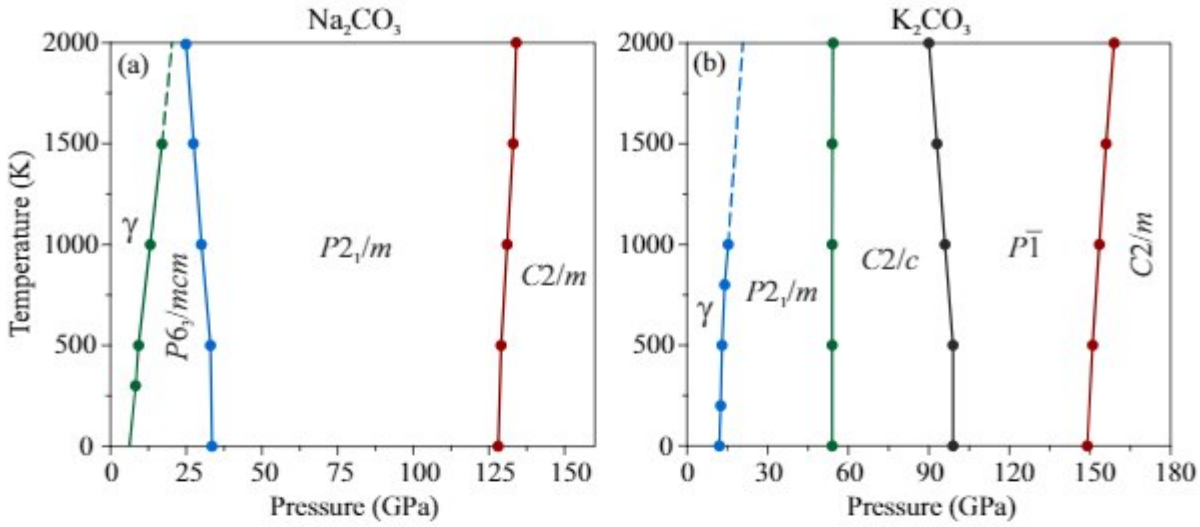


Рисунок 4.13 — Фазовая $P-T$ диаграмма Na_2CO_3 (a) и K_2CO_3 (b).

0.05 Å. Длины связей C–O1 и C–O2 изменяются незначительно, на расстояние ∼0.01 Å. Существенное сокращение длины связи C–O4, ориентированной вдоль цепочек, приводит к сокращению длины оси a, а увеличение длин связей C–O1, C–O2 и C–O3 — к увеличению длин осей b и c.

Изменение длин связей сопровождается изменением двугранного угла C-O-O-O[2], что указывает на то, что атом углерода находится вне плоскости, определяемой тремя атомами кислорода. Уже при давлении 60 ГПа, $[CO_3]$-треугольник в структуре $P2_1/m$ существенно отклоняется от плоской формы; указанный двугранный угол составляет ∼5°. При увеличении давления от 60 до 130 ГПа двугранный угол постепенно увеличивается до 15°, а затем, при переходе к структуре $C2/m$, скачкообразно увеличивается до значения 31° (Рис. 4.14). Увеличение двугранного угла указывает на наличие существенного взаимодействия между атомом углерода и четвертым атомом кислорода, которое в конечном итоге приводит к образованию sp^3-структуры.

K_2CO_3 При давлениях до 100 ГПа K_2CO_3 претерпевает серию фазовых переходов: γ-фаза $\rightarrow$ $P2_1/m$ $\rightarrow$ $C2/c$ $\rightarrow$ $P\bar{1}$ — давления переходов равны 10, 55 и 106 ГПа, соответственно (Рис. 3.7). При давлении 150 ГПа энергия sp^3-гибридизованной структуры $C2/m$ становится ниже энергии sp^2-структуры $P\bar{1}$, а при давлении 158 ГПа структура K_2CO_3-$P\bar{1}$ теряет устойчивость и самопроизвольно трансформируется в структуру $C2/m$ при энергетиеской

[2]В таком обозначении, атомы во второй и третьей позициях являются общими для обеих полуплоскостей, а атомы в первой и четвертой позициях соответствуют разным полуплоскостям.

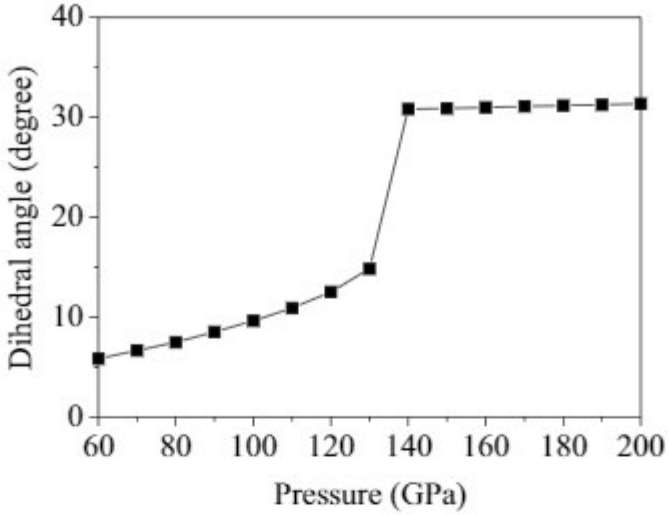


Рисунок 4.14 — Зависимость двугранного угла C1-O1-O2-O3 от давления для структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$.

оптимизации (Рис. 4.15). В случае Na_2CO_3, переход к структуре $C2/m$ осуществлялся не от структуры $P\bar{1}$, а от структуры $P2_1/m$. K_2CO_3-$P\bar{1}$ и K_2CO_3-$P2_1/m$ структурно близкие фазы, ниже подробно рассмотрено их соотношение.

При давлении 50 ГПа смещение атомов на расстояния, не превышающие 0.07 Å превращает K_2CO_3-$P2_1/m$ в K_2CO_3-$P\bar{1}$. При давлениях ниже 50 ГПа, фаза K_2CO_3-$P2_1/m$ несколько более выгодна, чем K_2CO_3-$P\bar{1}$, но разница энтальпий менее 0.01 эВ/ф.е., что близко к погрешности метода (Рис. Б.13). С увеличением давления структурное различие между фазами увеличивается, и при давлении 100 ГПа превращение одной структуры в другую требует смещения атомов на расстояния достигающие 0.37 Å. Это также влияет на соотношение их энергий. Начиная с давления ~55 ГПа, фаза K_2CO_3-$P\bar{1}$ становится более выгодной, чем K_2CO_3-$P2_1/m$, а при 70 ГПа разница энтальпий достигает 0.04 эВ/ф.е. (Рис. Б.13). При более высоких давлениях структура K_2CO_3-$P2_1/m$ дестабилизируется и спонтанно трансформируется в структуру $P\bar{1}$.

Изменения объема (Рис. Б.14, Таблица 42 - Приложение А), параметров ячеек (Рис. Б.15), длин связей C–O (рис. Б.16) и двугранных углов C-O-O-O при $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходе K_2CO_3 аналогичны таковым Na_2CO_3 (Рис. Б.17).

Согласно полученным дисперсионным кривым фононов, структура K_2CO_3-$C2/m$ динамически стабильна при давлении 150 ГПа (Рис. 4.12). Однако, вне поля энергетической стабильности $C2/m$-структура, как для K_2CO_3, так и для Na_2CO_3, быстро теряет динамическую устойчивость и уже при 100 ГПа на дисперсионных кривых фононов присутствуют мнимые частоты (Рис. 4.12). Вероятно, аналогичная ситуация имеет место и в отношении карбонатов ще-

лочно-земельных металлов, поскольку их sp^3-структуры при декомпрессии до атмосферного давления трансформируются обратно в sp^2-гибридизованные модификации [10; 186].

Структурные данные фазы $C2/m$ приведены в Таблице 31 — Приложение А. В этой же таблице приведены данные для структур $P\bar{1}$ и $C2/c$ при давлениях 140 ГПа и 100 ГПа, соответственно.

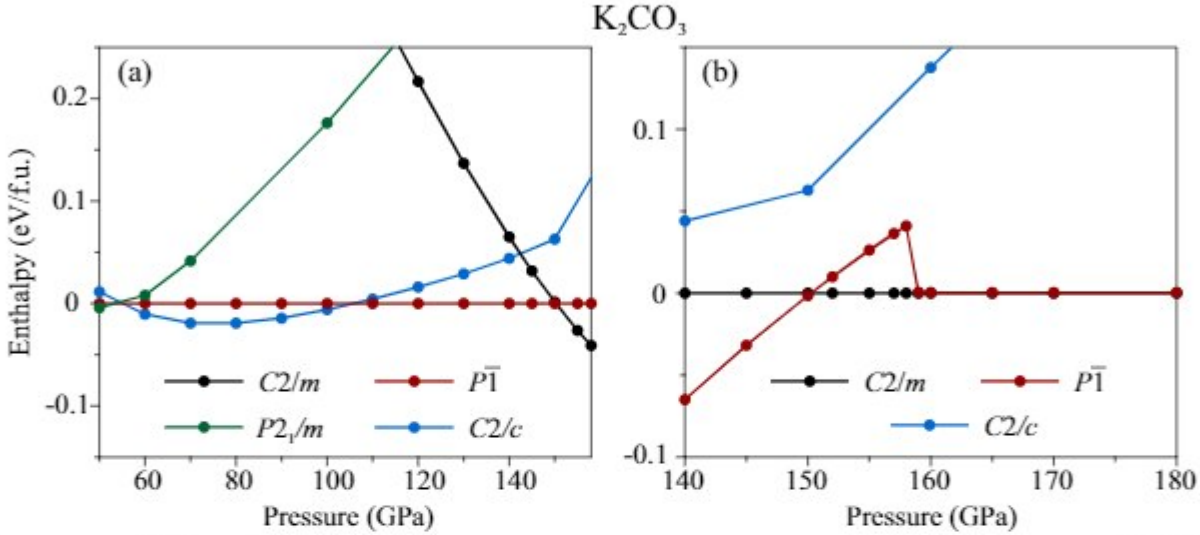


Рисунок 4.15 — Зависимости энтальпии от давления для структур K_2CO_3

Топологический поиск Чтобы проверить, имеют ли sp^3-структуры карбонатов аналоги среди силикатов или фосфатов, был проведён автоматический топологический поиск по базе данных ICSD. В результате было обнаружено порядка 2000 соединений с цепочками $[SiO_4]$- или $[PO_4]$-тетраэдров топологически эквивалентными цепочкам $[CO_4]$-тетраэдров щелочных или щелочно-земельных карбонатов, а также порядка 200 соединений с трехчленными кольцами тетраэдров. Однако среди этих структур ни одна не является топологическим аналогом sp^3-структур карбонатов, т.е. они характеризуются различными полными топологиями (overall topology).

Обсуждение результатов Переходы от sp^2- к sp^3-гибридизованным структурам, обнаруженные для Na_2CO_3 и K_2CO_3, по-видимому, являются первым примером таких переходов, имеющих дисторсионный, а не реконструктивный характер. Дисторсионные переходы к sp^3-структурам известны для шортита ($Na_2Ca_2(CO_3)_3$) [187] и доломита [188]. Однако, оба этих перехода реализуются

в экспериментах без нагрева, что предполагает метастабильный характер образующихся фаз. Образование sp^3-гибридизованной структуры, в результате небольшого смещения атомов в ходе энергетической оптимизации наблюдалось также в отношении $CaCO_3$, это переход $CaCO_3$-$P2_1/c$-l $\rightarrow$ $CaCO_3$-$P2_1/c$-h (Рис. 3.4), рассматривавшийся выше. Три приведенных примера свидетельствуют, что изменение гибридизации атомов углерода в результате дистросионного перехода, по-видимому, является не столь редким явлением, по-крайней мере, для метастабильных структур.

Ниже приведено более подробное рассмотрение перехода шортит $\rightarrow$ шортит-II [187]. Этот переход отличается от описанных $sp^2 \rightarrow sp^3$ переходов тем, что атомы углерода в структуре шортита-II находятся как в треугольной (зонтичной), так и в тетраэдрической (3+1) координациях. Проведённая нами энергетическая оптимизация показала, что шортит-II динамически нестабилен и неизбежно трансформируется в исходную структуру шортита. Однако следует отметить, что расщепление позиций с их частичной занятостью, присутствующее в структуре шортита-II, в наших моделях аппроксимировалось путём распределения атомов в суперячейке, что предполагает некоторое различие между реальной и теоретической моделями. Можно предположить, что именно наличие расщепленных позиций динамически стабилизирует шортит-II. Обращает на себя внимание также значительное отклонение $[CO_3]$-треугольника от плоской формы в шортите-II. Нами было отмечено, что в случае Na_2CO_3 и K_2CO_3 двугранный угол C-O-O-O достигал 12–15°, в случае шортита-II он почти вдвое больше этого значения и равен 23°. Это указывает на возможность существенного отклонения $[CO_3]$-треугольника от плоской формы в области высоких давлений.

В случае карбоната калия и карбоната натрия переход в sp^3-фазы происходит при приближении четвертого атома кислорода к атому углерода на расстояние ~2 Å, далее следует самопроизвольное сокращение длины связи до 1.5 Å. Несмотря на то, что переход от структуры $P2_1/c$-l к структуре $P2_1/c$-h для $CaCO_3$ реализуется при существенно меньших давлениях (85 ГПа), он также начинается, когда длина связи C–O4 становится равной ~2 Å. При атмосферном давлении в структурах карбонатов щелочных и щелочно-земельных металлов расстояния C–O4 варьируют в пределах 3–3.8 Å. Уменьшение длины этой связи в 1.5–2 раза, необходимое для реализации перехода к sp^3-структуре, очевидно, требует приложения значительного давления, которое, исходя из

имеющихся данных, можно оценить на уровне 100 ГПа. В то же время, для Li_2CO_3-$P6_3/mcm$, $SrCO_3$-пост-арагонита и $BaCO_3$-пост-арагонита переходы к sp^3-структурам не фиксируются даже при давлении ~200 ГПа. Длины связей C–O4 для этих трех структур при 200 ГПа составляют 2.38 Å, 2.25 Å и 2.33 Å, соответственно. Для Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ мы также провели расчёты по энергетической оптимизации при экстремально высоких давлениях 400 ГПа и 700 ГПа, но и при этих давлениях углерод находится в треугольной координации, длина связи C–O4 равна 2.21 Å при 400 ГПа и 2.07 Å при 700 ГПа. Такая устойчивость структуры $P6_3/mcm$ к sp^3-переходу понятна, $[CO_3]$-треугольники в ней имеют параллельную ориентировку и расположены друг над другом. При таком взаимном расположении сжатие структуры приводит к тому, что длина связи C–C оказывается короче длины связи C–O4. Для Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ при 200 ГПа связь C–C составляет 2.0 Å, а связь C–O4 — 2,38 Å. Таким образом дальнейшее увеличение давления приведет к образованию ковалентной связи C–C и новому классу карбонатных структур. Как будет показано в Главе 6, такие структуры действительно были обнаружены для $FeCO_3$.

Глава 5. Ортокарбонаты и окси-ортокарбонаты

Ортокарбонат магния состава Mg_4CO_4 долгое время привлекал внимание исследователей как возможная фаза глубинных оболочек Земли. Насколько нам известно, Файфе был первым, кто предположил возможность образование Mg_2CO_4 со структурой шпинели в результате взаимодействия магнезита и периклаза: $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$ [189]. Затем возможность реализации этой реакции рассматривалась Ирвингом и Уилли [190] и Кацурой [191]. Однако ни теоретических ни экспериментальных доказательств возможности взаимодействия магнезита и периклаза получено не было. Не были обнаружены и энергетически выгодные структуры состава Mg_2CO_4 с помощью метода USPEX, проведённых К.Яо со соавторами [57]. Энтальпии всех структур промежуточного состава найденные в этой работе были выше энтальпии механической смеси $MgCO_3$+MgO. Нами было проведено детальное изучение структур промежуточного состава в системах MO–MCO_3, где M=Mg, Ca, Sr, Ba, в результате которых для всех соединений включая Mg_2CO_4, были обнаружены термодинамически стабильные структуры. В виду актуальности Mg_2CO_4 для наук о Земле были также проведены эксперименты по синтезу этого соединения.

5.1 M_2CO_4, M_3CO_5 (M=Ca, Sr, Ba)

Поиск новых стабильных структур в системах CaO-$CaCO_3$, SrO-$SrCO_3$ и BaO-$BaCO_3$ проводился с помощью методов AIRSS [192] и USPEX [60; 61; 193] при давлениях 0, 25 и 50 ГПа. Предсказания структур были проведены для следующих составов: Ca_2CO_4, Ca_3CO_5, $Ca_3C_2O_7$, Sr_2CO_4, Sr_3CO_5, $Sr_3C_2O_7$, Ba_2CO_4, Ba_3CO_5 и $Ba_3C_2O_7$. Как и в большинстве случаев предсказания проводились для структур с 1–4 формульными единицами в элементарной ячейке.

Для расчёта фононных спектров и энергии Гиббса использовались суперячейки 2×2×2 для SrO-$Fm\bar{3}m$, SrO-$Pm\bar{3}m$, $SrCO_3$-$Pnma$, $SrCO_3$-$Pmmn$, Sr_2CO_4-$Pnma$, BaO-$Fm\bar{3}m$, BaO-$P6_3/mcm$, BaO-$P4/nmm$, $BaCO_3$-$Pnma$, $BaCO_3$-$Pmmn$ и Ba_2CO_4-$Pnma$; 2×2×1 для for Ca_3CO_5-$I4/mcm$, Sr_3CO_5-$I4/mcm$, Ba_3CO_5-$I4/mcm$, и 2×1×2 для Sr_3CO_5-$Cmcm$.

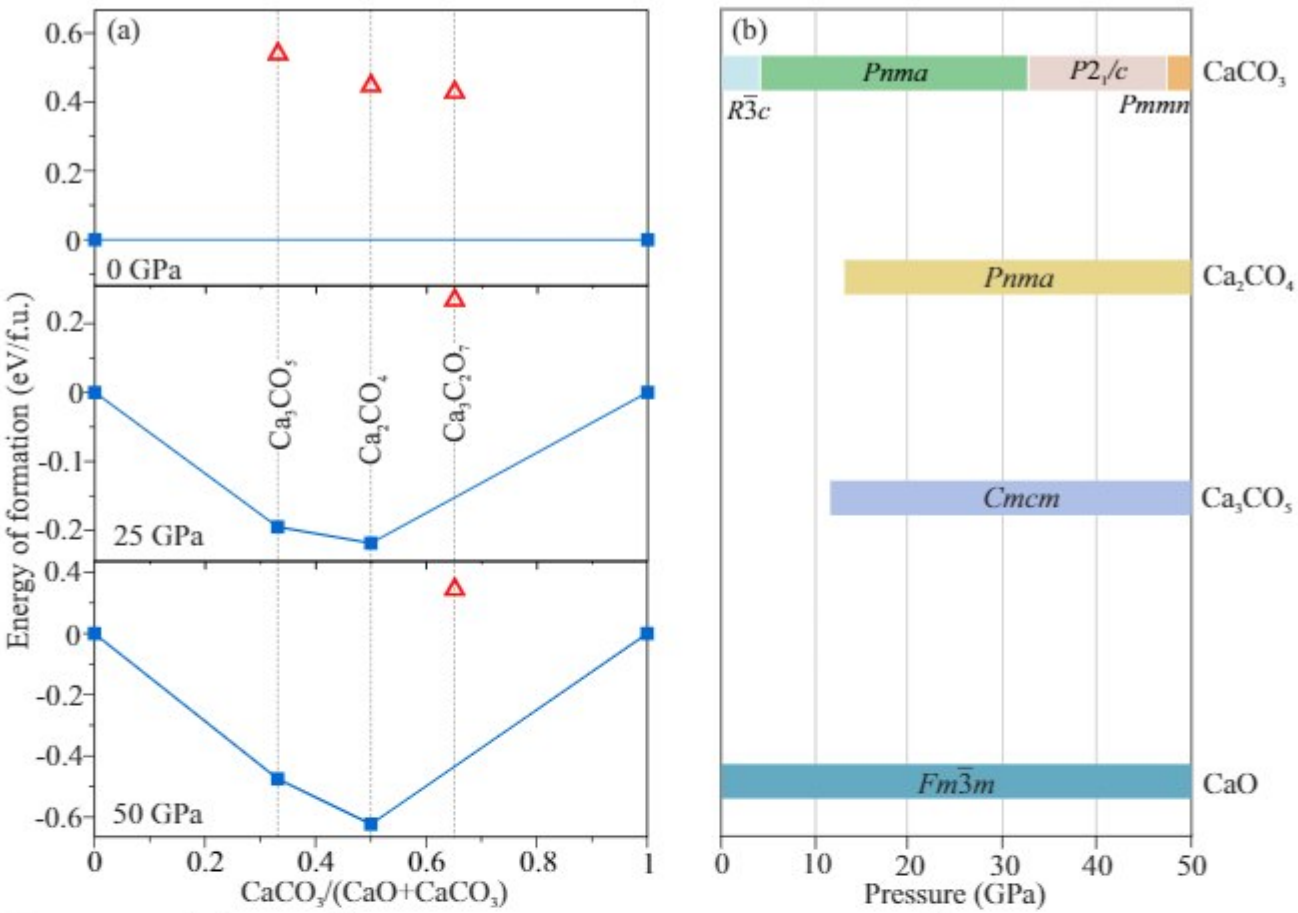


Рисунок 5.1 — Термодинамические выпуклые оболочки для системы CaO-$CaCO_3$ (a) и схемы фазовых переходов соответствующих соединений (b) при 0 K; синие квадраты обозначают стабильные структуры, красные треугольники — метастабильные структуры.

Предсказание структур Расчеты по предсказанию структур выявили стабильные структуры состава M_2CO_4 и M_3CO_5 (M—Ca, Sr, Ba) только при повышенных давлениях. Энтальпии обнаруженных структур при 0 ГПа лежат выше термодинамической выпуклой оболочки, следовательно они нестабильны и будут разлагаться в эксперименте (Рис. 5.2 и Рис. 5.3). Энтальпии реакций разложения промежуточных соединений не менее 0.4 эВ/ф.е.

В расчётах при 25 и 50 ГПа, для Ca_2CO_4, Sr_2CO_4, Ba_2CO_4 USPEX выявил стабильную структуру, обладающую симметрией *Pnma* (Рис. 5.1a, Рис. 5.2a, Рис. 5.3a). В рассмотренном диапазоне давлений 0–50 ГПа при 0 K, для этих трёх соединений фазовых переходов обнаружено не было и структура *Pnma* оставалась стабильной до 50 ГПа (Рис. 5.1b, Рис. 5.2b, Рис. 5.3b).

Для Ca_3CO_5 и Sr_3CO_5 термодинамически стабильные структуры были обнаружены как при 25, так и при 50 ГПа (Рис. 5.3a, Рис. 5.2a), в то время как для Ba_3CO_5 — только при 25 ГПа (Рис. 5.3a). Ca_3CO_5 в интервале дав-

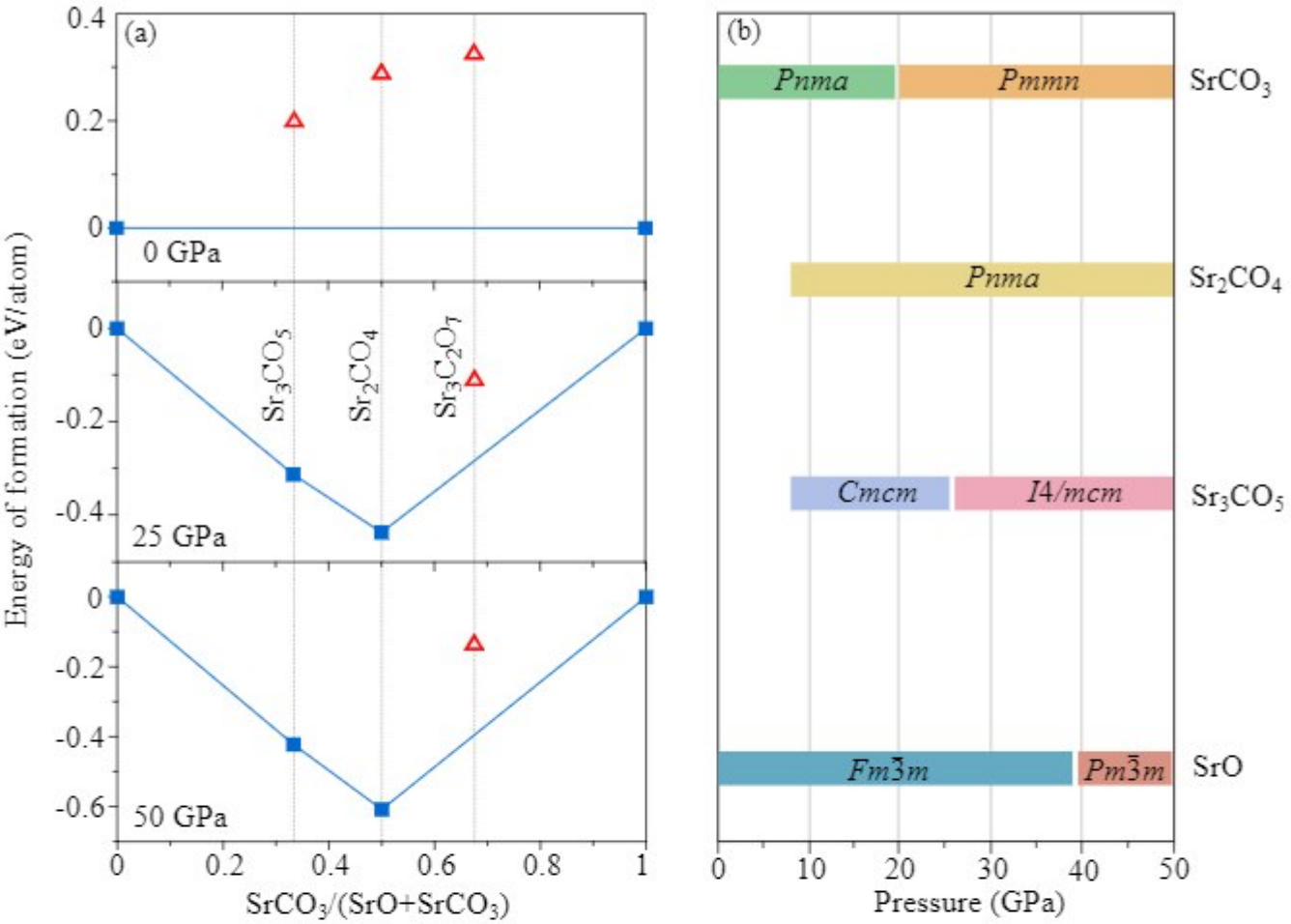


Рисунок 5.2 — Термодинамические выпуклые оболочки для системы SrO-$SrCO_3$ (a) и схемы фазовых переходов соответствующих соединений (b) при 0 K; синие квадраты обозначают стабильные структуры, красные треугольники — метастабильные структуры.

лений от 11 до 55 ГПа представлен в структуре $Cmcm$, а выше 55 ГПа — в структуре $I4/mcm$, что полностью согласуется с результатами К.Яо с соавторами. Sr_3CO_5 при 25 ГПа претерпевает фазовый переход от структуры $Cmcm$ к структуре $I4/mcm$ (Рис. 5.2b и Рис. Б.26c). Ba_3CO_5 при 25 ГПа представлен в структуре $I4/mcm$ и диапазон стабильности этой фазы простирается от 16 до 32 ГПа (Рис. 5.2b). $I4/mcm$ структуры Ca_3CO_5, Sr_3CO_5, Ba_3CO_5 изотипны, $Cmcm$ структуры Sr_3CO_5 и Ca_3CO_5 также изотипны.

Поиск стабильных структур соединений $M_3C_2O_7$ не дал результатов. Энтальпии реакций разложения всех обнаруженных структур положительны и не опускаются ниже 0.2 эВ/ф.е. (Рис. 5.2a, Рис. 5.3a, Табл. 43 — Приложение А).

Нижний предел термодинамической стабильности кристаллических структур M_2CO_4 и M_3CO_5 по давлению варьирует в пределах 5–13 ГПа; для Ca_2CO_4

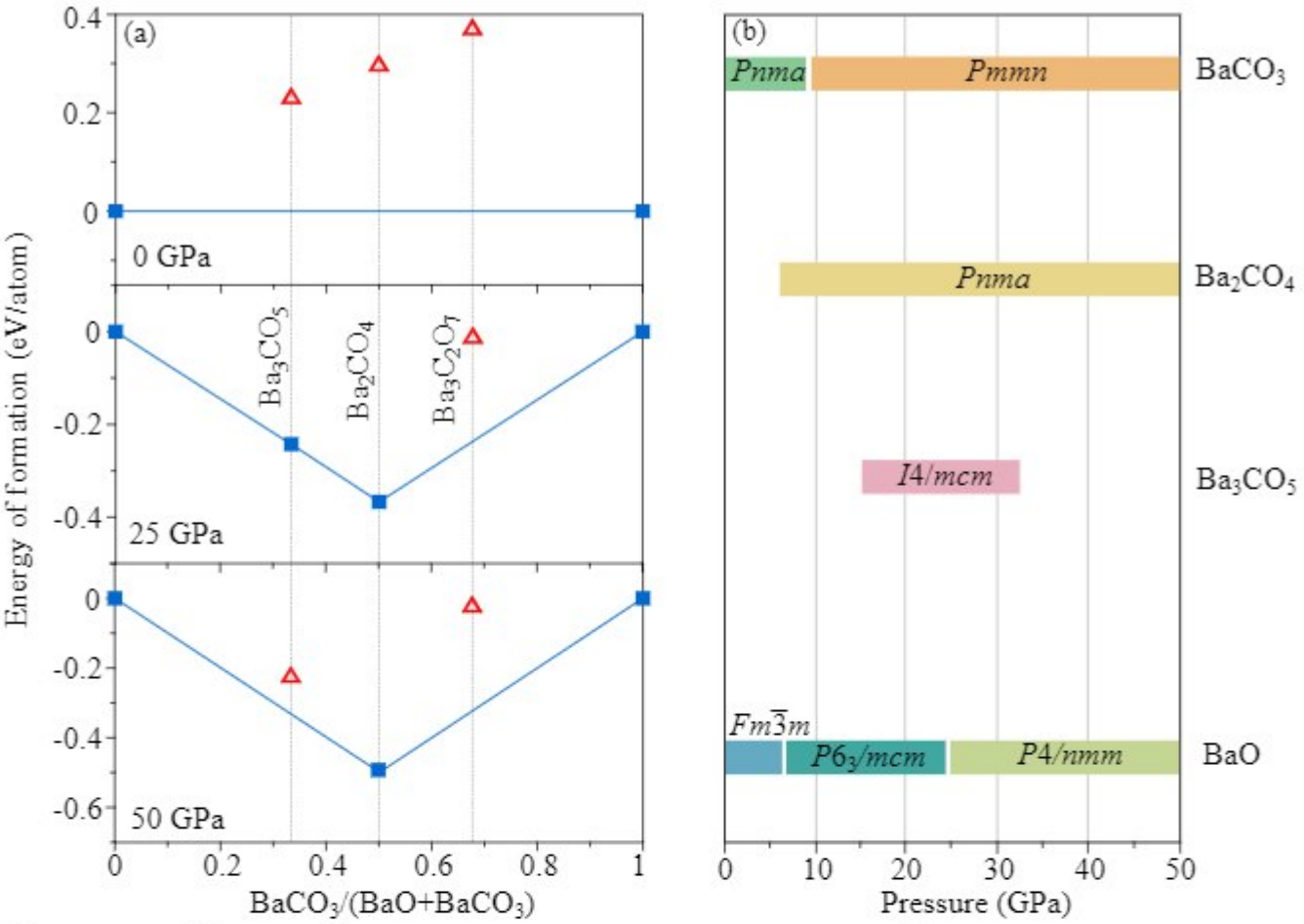


Рисунок 5.3 — Термодинамические выпуклые оболочки для системы BaO-$BaCO_3$ (a) и схемы фазовых переходов соответствующих соединений (b) при 0 K; синие квадраты обозначают стабильные структуры, красные треугольники — метастабильные структуры.

это давление равно 12–13 ГПа, для Sr_2CO_4 — 8–9 ГПа, для Ba_2CO_4 — 5–7 ГПа (Рис. 5.2b и Рис. 5.3b).

Рассчитанные кривые дисперсии фононов свидетельствуют, что предсказанные структуры динамически стабильны(Рис. 5.4, Рис. 5.5, Рис. 5.6, Рис. 5.7). Структуры Sr_2CO_4-*Pnma* (Рис. 5.6a) и Sr_3CO_5-*Cmcm* (Рис. 5.8) стабильны не только в области высоких давлений, но также при 0 ГПа. Дисперсионные кривые фононов других структур при 0 ГПа характеризуются наличием мнимых частот, т.е. они динамически не стабильны.

Фазовая $P-T$ диаграмма Рассчитанные зависимости свободной энергии Гиббса от температуры показали, что моновариантные кривые равновесия $MCO_3 + MO \leftrightarrow M_2CO_4$ (M = Ca, Sr, Ba) практически не зависят от температуры и характеризуются субвертикальными положением в $P-T$ координатах

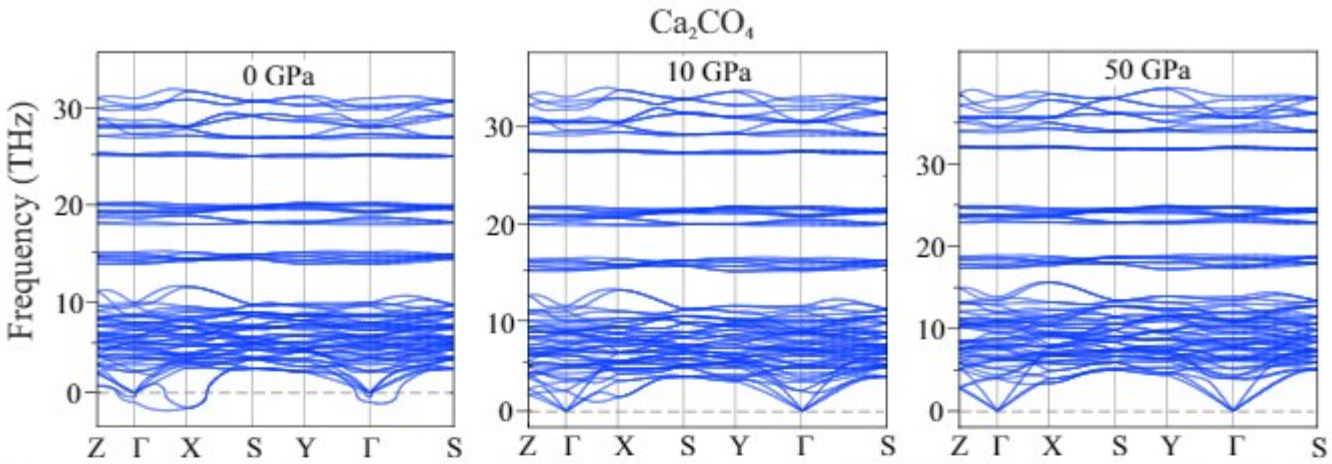


Рисунок 5.4 — Дисперсионные кривые фононов Ca_2CO_4-$Pnma$ при 0, 10, 50 ГПа.

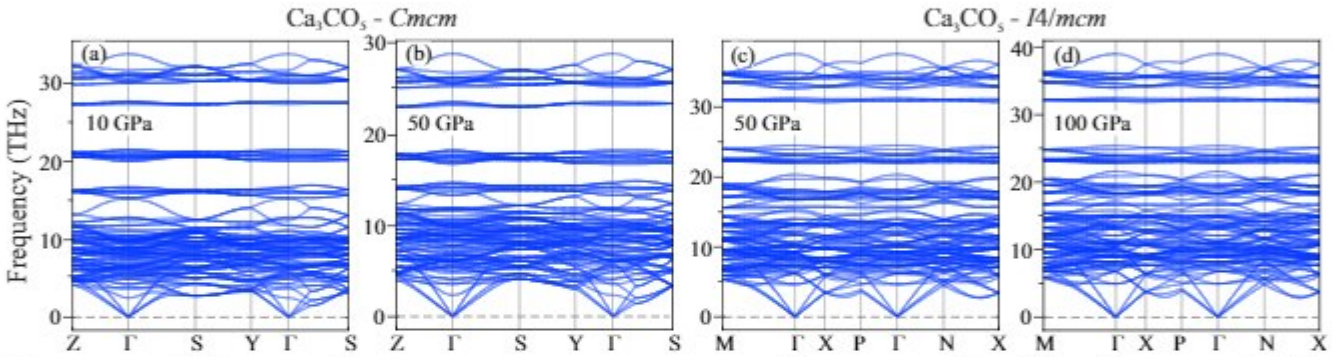


Рисунок 5.5 — Дисперсионные кривые фононов Ca_3CO_5-$Cmcm$ (a,b), Ca_3CO_5-$I4/mcm$ (c,d).

(Рис. 5.9). Также было обнаружено, что в интервале давлений 10–50 ГПа должно происходить образование Sr_2CO_4-$Pnma$ из смеси (Sr_3CO_5+$SrCO_3$) при температурах ниже 500–1700 K, (Рис. 5.9c). Аналогичным образом должна образовываться фаза Ba_2CO_4-$Pnma$ при температурах ниже 400–1200 K и тех же давлениях (Рис. 5.9e). Образование Ca_2CO_4-$Pnma$ из смеси Ca_3CO_5+$CaCO_3$ должно происходить при температурах ниже 750 K и в узком интервале давлений 11–13 ГПа (Рис. 5.9e).

Моновариантная кривая равновесия фаз Ca_3CO_5-$Cmcm$ и Ca_3CO_5-$I4/mcm$ характеризуется отрицательным наклоном Клапейрона, переход между этими структурами происходит при давлениях 40–50 ГПа и температурах 1700–0 K (Рис. 5.9b). Структуры M_3CO_5 (M=Sr, Ba) становятся менее выгодными, чем смесь (M_2CO_4+MO) в низкотемпературной области, при температурах ниже 400 K (Рис. 5.9d,f). Структура Sr_3CO_5-$Cmcm$ не имеет поля стабильности на фазовой $P-T$-диаграмме, она более выгодна, чем структура Sr_3CO_5-$I4/mcm$ при

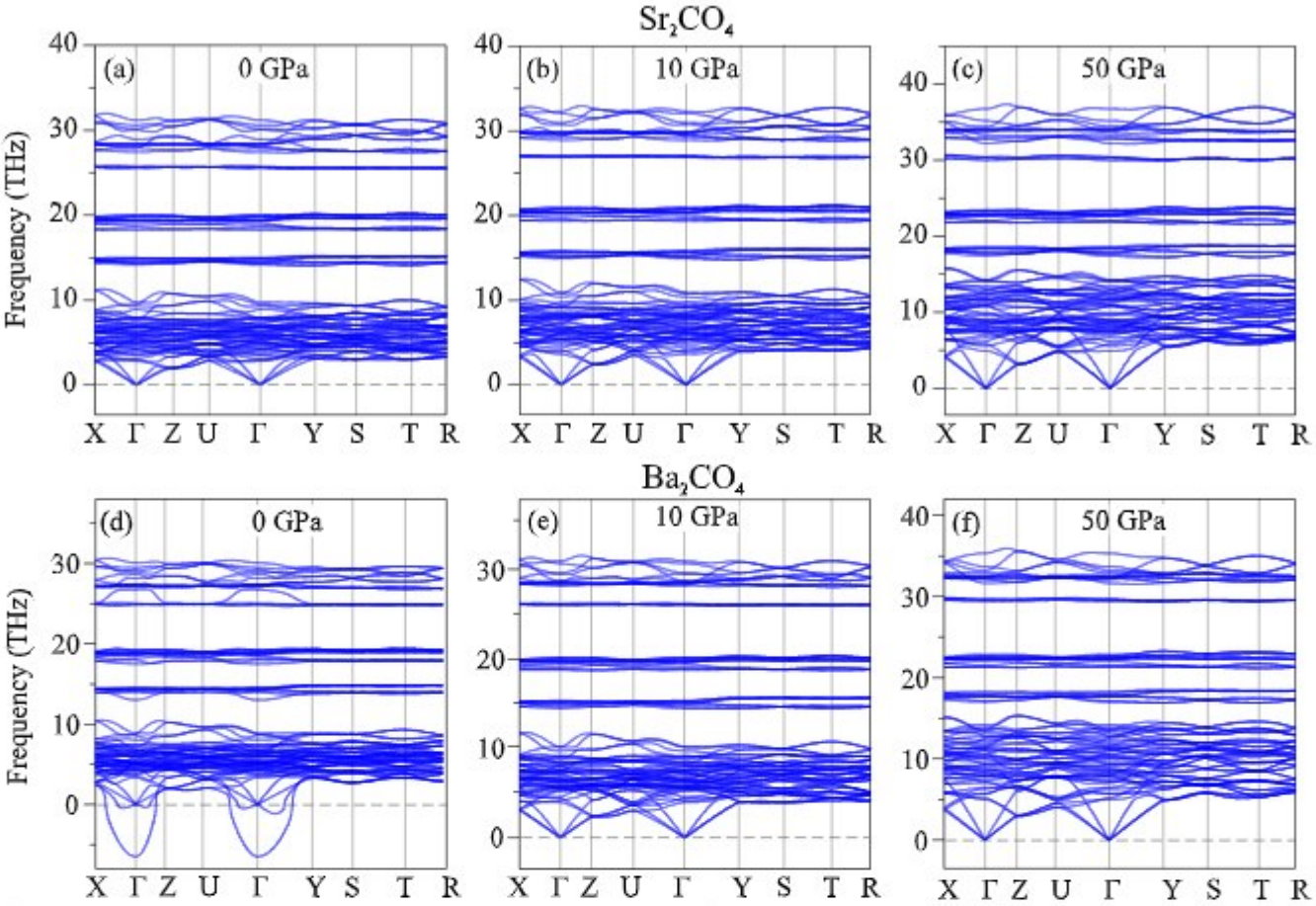


Рисунок 5.6 — Дисперсионные кривые фононов для Sr_2CO_4-$Pnma$ (a–c) и Ba_2CO_4-$Pnma$ (d–f).

$P-T$ параметрах, соответствующих полю устойчивости смеси (Sr_2CO_4+SrO) (Рис. Б.28, Рис. 5.9).

Описание кристаллических структур Структурные данные обнаруженных структур приведены в Таблице 5 и в Таблице 6. Во всех структурах M_2CO_4 и M_3CO_5 углерод находится в тетраэдрической [CO_4] координации. Ковалентные связи C–O в пределах [CO_4] тетраэдра характеризуются примерно одинаковой длиной. Например, в структуре Sr_2CO_4-$Pnma$ длины связей варьируют в диапазоне 1.386–1.4 Å, в Sr_2CO_4-$Pnma$ — в диапазоне 1.386–1.4 Å, в Sr_3CO_5-$Cmcm$ — в диапазоне 1.408–1.415 Å, а в структуре Sr_3CO_5-$I4/mcm$ все четыре длины связей равны 1.379 Å при 50 ГПа. Углы между связями C–O отклоняются от таковых в правильном тетраэдре на 0.3–3.5°для Ca_2CO_4-$Pnma$, на 4.5–5°– для Sr_2CO_4-$Pnma$ и Ba_2CO_4-$Pnma$. Для Ca_3CO_5-$Cmcm$ отклонение составляет 1–3.5° при 25 ГПа, для Sr_3CO_5-$I4/mcm$ — 0.2° при 50 ГПа и для Ba_3CO_5-$I4/mcm$ — 1–3° при 50 ГПа. Популяционный анализ Малликена, про-

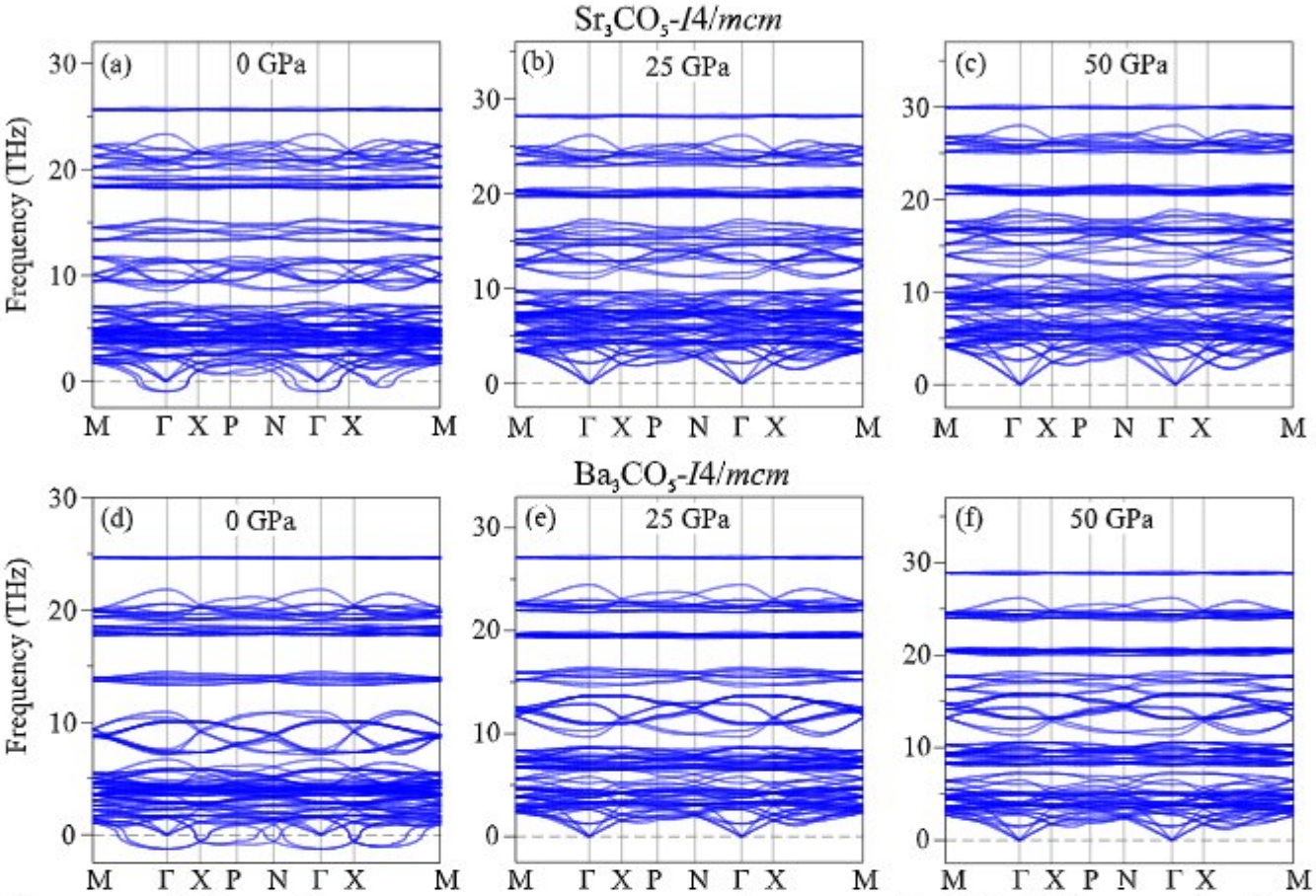


Рисунок 5.7 — Дисперсионные кривые фононов Sr_3CO_5-$I4/mcm$ (a–c) и Ba_3CO_5-$I4/mcm$ (d–f).

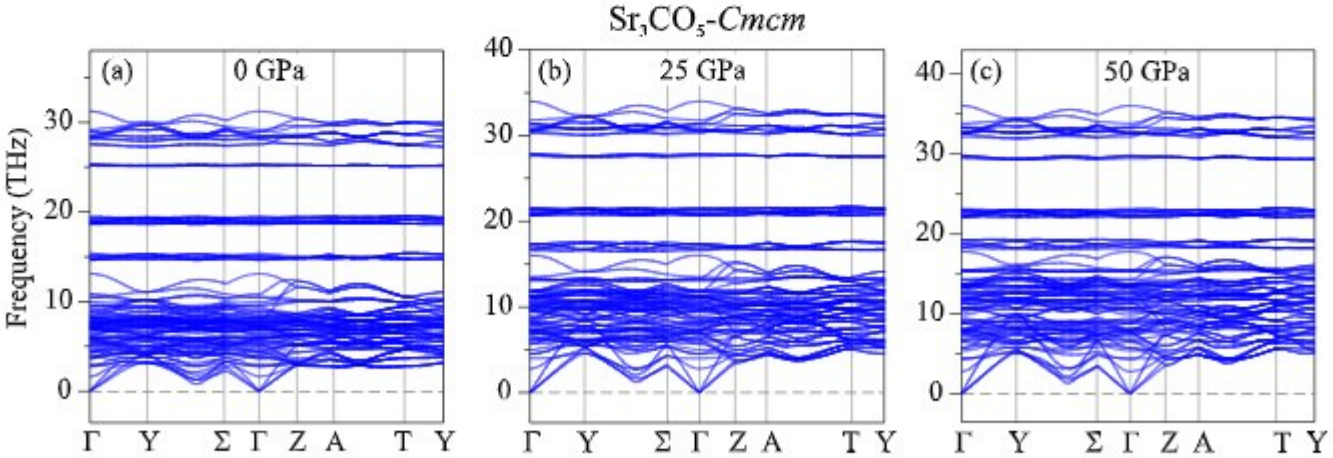


Рисунок 5.8 — Дисперсионные кривые фононов Sr_3CO_5-$Cmcm$ при 0 (a), 25 (b), и 50 GPa (c).

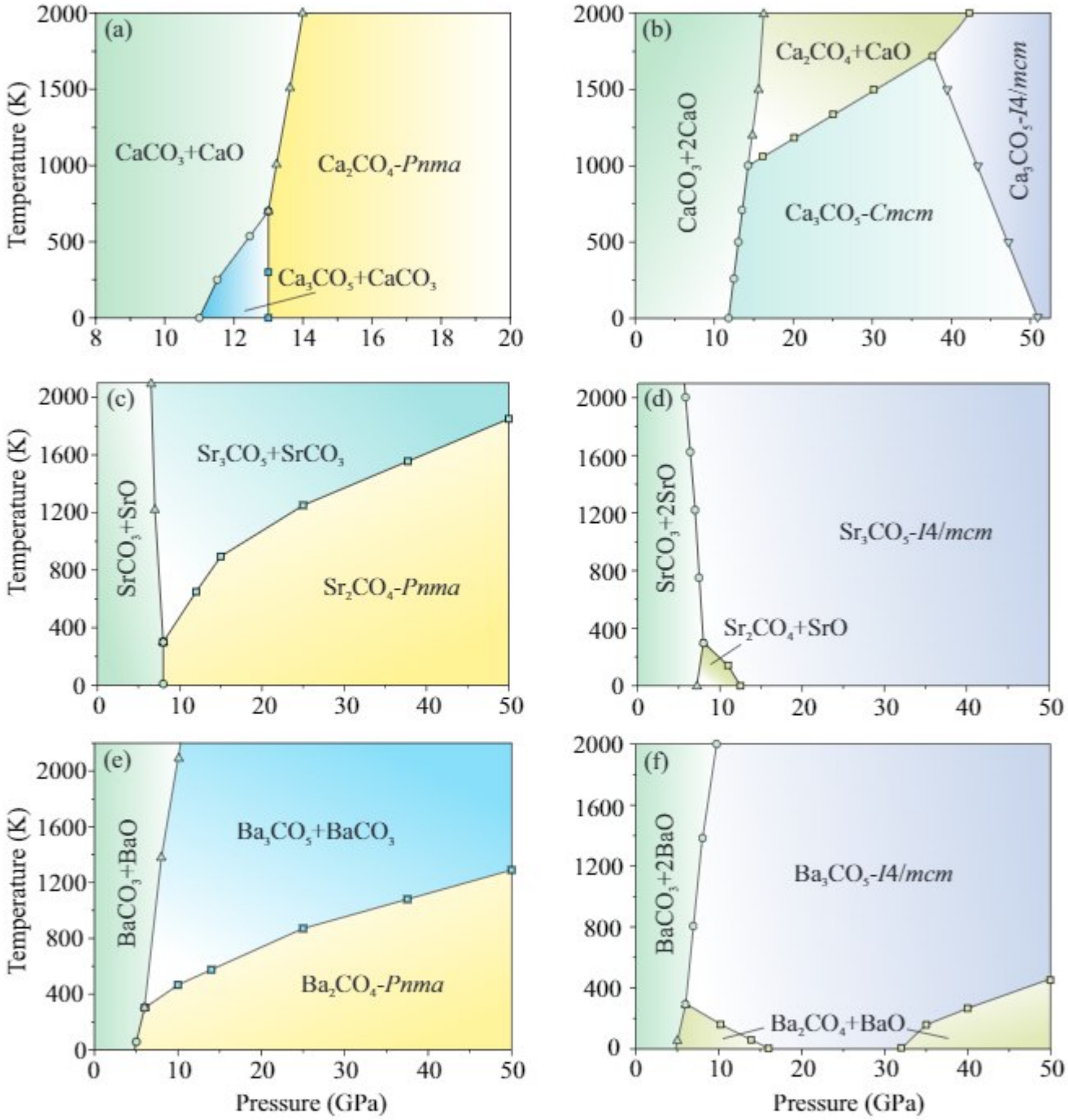


Рисунок 5.9 — Фазовые $P-T$-диаграммы Ca_2CO_4 (a), Ca_3CO_5 (b), Sr_2CO_4 (c), Sr_3CO_5 (d), Ba_2CO_4 (e), Ba_3CO_5 (f).

Таблица 5 — Структурные данные предсказанных модификаций Sr_2CO_4 и Sr_3CO_5 при 0 K

Фаза (#пр.гр.)	P(ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
Sr_2CO_4-*Pnma*	50	$a = 6.635$	$b = 5.038$	$c = 8.760$	Sr1	0.514	0.250	0.315
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.845	0.250	0.590
					C1	0.761	0.250	-0.081
					O1	0.185	0.024	0.651
					O2	0.691	0.250	0.069
					O3	-0.028	0.250	-0.093
Sr_3CO_5-*I4/mcm*	50	$a = 6.207$	$b = 6.207$	$c = 9.438$	Sr1	0.174	0.674	0.000
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.000	0.000	0.250
					C1	0.000	0.500	0.250
					O1	0.128	0.628	0.666
					O2	0.000	0.000	0.000
Sr_3CO_5-*Cmcm*	10	$a = 5.162$	$b = 12.094$	$c = 7.138$	Sr1	0.000	0.143	0.522
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.000	0.563	0.250
					C1	0.000	0.315	0.250
					O1	0.000	0.381	0.085
					O2	0.223	0.249	0.250
					O3	0.000	0.013	0.250

веденный Ланиэлем с соавторами [194], подтвердил ковалентную природу всех четырех связей C–O внутри $[CO_4]$-тетраэдров в структуре Sr_2CO_4-*Pnma*.

Во всех трех структурах M_3CO_5-*I4/mcm*, M_3CO_5-*Cmcm* и M_2CO_4-*Pnma* (M=Ca, Sr и Ba) атомы металла занимают две симметрично неэквивалентные позиции, характеризующиеся различными координационными числами. В M_3CO_5-*I4/mcm* эти координационные числа равны 8 и 10 (Рис. 5.10b), в M_3CO_5-*Cmcm* — 8 и 9 (Рис. 5.10b), а в M_2CO_4-*Pnma* — 9 и 11 (Рис. 5.10c). $[CO_4]$ тетраэдры имеют общие вершины, ребра и даже грани с координационными полиэдрами атомов металла (Рис. 5.10).

Основное отличие структур M_2CO_4 от M_3CO_5 (M=Ca, Sr и Ba) заключается в наличии так называемых "дополнительных"атомов кислорода, не связанных с атомами углерода в структурах M_3CO_5 (Рис. 5.10), на основании чего соединение M_3CO_5 может быть названо окси-ортокарбонатом. Как было показано на примере силикатов, германатов, сульфатов и фосфатов, описание структур с дополнительными атомами кислорода в рамках анионноцентрированного подхода оказывается более простым и эффективным [195].

Таблица 6 — Структурные данные предсказанных модификаций Ba_2CO_4 и Ba_3CO_5 при 0 К

Фаза (пр.гр.)	P(ГПа)	Парамстры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
Ba_2CO_4-*Pnma*	50	$a = 6.807$	$b = 5.102$	$c = 8.829$	Ba1	0.521	0.250	0.320
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.836	0.250	0.597
					C1	0.750	0.250	-0.084
					O1	0.174	0.030	0.653
					O2	0.686	0.250	0.063
					O3	-0.047	0.250	0.899
Ba_3CO_5-*I*4/*mcm*	50	$a = 6.554$	$b = 6.554$	$c = 9.903$	Ba1	0.174	0.674	0.000
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.000	0.000	0.250
					C1	0.000	0.500	0.250
					O1	0.128	0.623	0.328
					O2	0.000	0.000	0.000

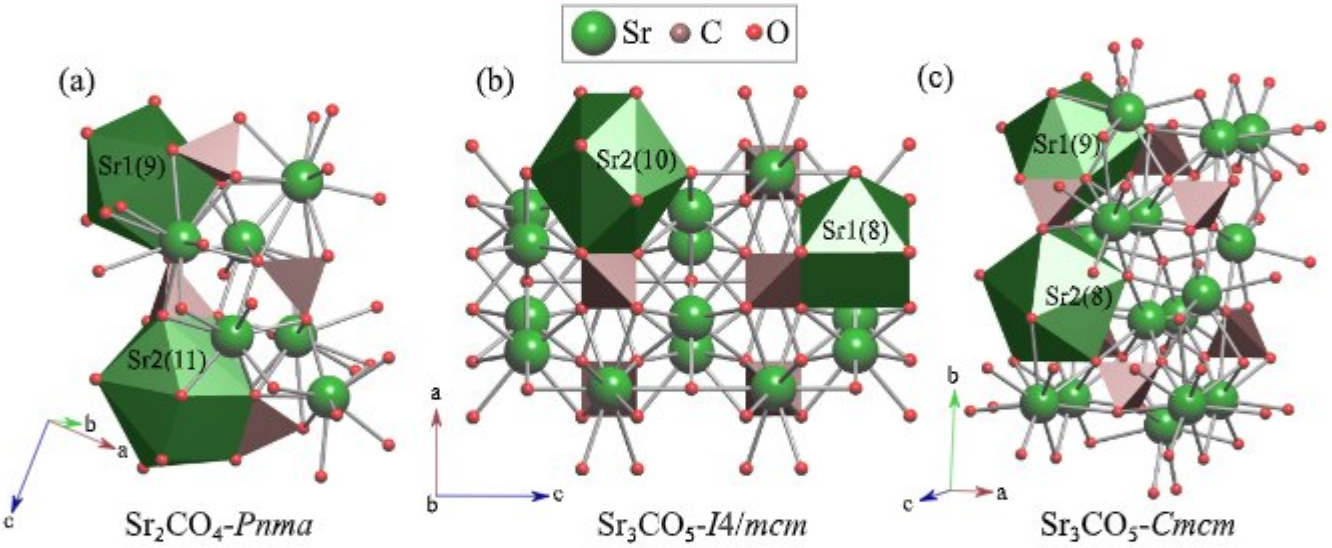


Рисунок 5.10 — Структуры Sr_2CO_4-*Pnma* (a), Sr_3CO_5-*I*4/*mcm* (b), Sr_3CO_5-*Cmcm* (c) с построенными C- и Sr-центрированными полиэдрами.

В анионноцентрированном представлении структуры Ca_3CO_5-, Sr_3CO_5-, Ba_3CO_5-*I*4/*mcm* являются производными структурного типа 3*C* антиперовскита. Дополнительные атомы кислорода в этих структурах соединены с шестью соседними атомами Sr, образуя почти правильный октаэдр (Рис. 5.11а). Октаэдры $[OSr_6]$ соединены вершинами в антиперовскитовый каркас с полостями, занятыми $[CO_4]$-группами. Октаэдры $[OSr_6]$ повернуты по сравнению с идеальным кубическим перовскитом, что снижает симметрию до тетрагональной (Рис. 5.11а).

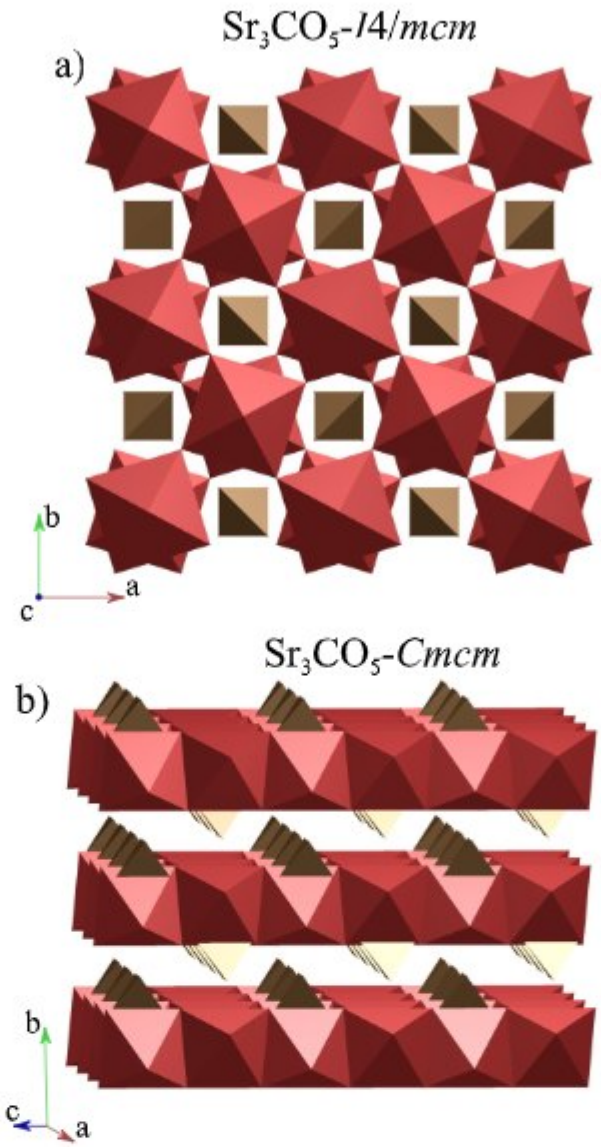


Рисунок 5.11 — Структура Sr_3CO_5-$I4/mcm$ (a), и Sr_3CO_5-$Cmcm$ (b) с коричневыми $[CO_4]$-тетраэдрами и красными $[OSr_6]$-октаэдрами.

Структуры Ca_3CO_5-$Cmcm$ и Sr_3CO_5-$Cmcm$ также характеризуются октаэдрическими координационными полиэдрами $[OSr_6]$ и $[OCa_6]$, хотя и достаточно деформированными. Октаэдры соединены по рёбрам, образуя бесконечные цепи, которые соединяясь через вершины, образуют бесконечные слои, между которыми располагаются $[CO_4]$-тетраэдры (Рис. 5.11b).

Структурная аналогия между ортокарбонатами и ортосиликатами Все обнаруженные $Pnma$-структуры ортокарбонатов M_2CO_4 имеют изоструктурные или изотипные аналоги среди силикатов того же металла. Ca_2CO_4-$Pnma$ изоструктурен Ca_2SiO_4-$Pnma$ (α'_H), Sr_2CO_4-$Pnma$ изоструктурен Sr_2SiO_4-$Pnma$, Ba_2CO_4-$Pnma$ изоструктурен Ba_2SiO_4-$Pnma$ (Табл. 7

Таблица 7 — Структурная аналогия между ортокарбонатами и ортосиликатами; жирным шрифтом выделены различающиеся структуры.

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

и Рис. Б.30), причём плотность ортокарбонатов M_2CO_4 (M=Ca, Sr, Ba) на 3.6-5.5% выше плотности ортосиликатов.

Для окси-ортокарбонатов M_3CO_5 структурная аналогия с силикатами не столь полная. Ca_3CO_5, Sr_3CO_5 и Ba_3CO_5 представлены в структуре $I4/mcm$, которая, как было показано выше, является производной $3C$-антиперовскита. Sr_3SiO_5 и Ba_3SiO_5 также представлены в структуре этого политипа перовскита (Табл. 7), а Ca_3SiO_5 представлена в виде антиперовскита $3R$ (Рис. Б.32). Для Ca_3CO_5-$Cmcm$, структурного аналога среди силикатов обнаружено не было. Структуры Sr_3CO_5-$I4/mcm$ и Sr_3SiO_5-$I4/ncc$ несколько отличаются поворотом координационных полиэдров, что приводит к различным пространственным группам (Рис. Б.31). Расчёты по энергетической оптимизации показали, что структура Sr_3CO_5 в форме $P4/ncc$ неустойчива и трансформируется в структуру $I4/mcm$. Структуры M_3CO_5 (M=Ca, Sr, Ba) также характеризуются более высокими плотностями по сравнению с изотипными силикатами, разница плотностей в этом случае составляет 3-4%.

5.2 Предсказание и синтез Mg-ортокарбоната

5.3 Предсказание структур Mg_2CO_4

Как отмечалось выше стабильных структур Mg_2CO_4 ни экспериментально, ни теоретически выявить не удалось, поэтому чтобы повысить шансы обнаружения энергетически выгодных представителей, расчёты по предсказанию структур были проведены как методом USPEX, так и методом AIRSS, каждый из которых имеет очевидные преимущества [196]. Расчеты методом USPEX [60–62; 193] были проведены для 1–4 ф.е. состава Mg_2CO_4 при 25, 50 и 100 ГПа.

Помимо этого было проведено рассмотрение структур Mg_2CO_4, сконструированных на основании известных структур ортосиликатов Mg- и Zn- с изолированными $[SiO_4]$-тетраэдрами, а также некоторых сульфатов с изолированными $[SO_4]$-тетраэдрами:
рингвудит (Mg_2SiO_4-$Fd\bar{3}m$ (8)[1]) [197],
порьерит (Mg_2SiO_4-$Pmma$ (4)) [198],
вадслеит (Mg_2SiO_4-$Imma$ (8)) [199],
форстерит (Mg_2SiO_4-$Pnma$ (4)) [200],
Zn_2SiO_4-$Pbca$ (8) [197],
Zn_2SiO_4-$I\bar{4}2d$ (4) [197],
Na_2SO_4-$Fddd$ (8) [201],
Li_2SO_4-$P2_1/c$ (4) [202],
Ca_2CO_4-$Pnma$ (4).

Предсказание структур В расчетах по поиску кристаллических структур при давлениях 25 и 50 ГПа, USPEX выявил структуру Mg_2CO_4-$Pnma$ как наиболее энергетически выгодную. Эта структура имеет более низкую энтальпию, чем структура обнаруженная AIRSS с симметрией Cm, и чем структуры, построенные на основе структур силикатов и сульфатов (Рис. 5.12 и Рис. Б.33).

При давлении 100 ГПа, USPEX обнаружил еще одну энергетически выгодную структуру с симметрией $P2_1/c$. Переход от Mg_2CO_4-$Pnma$ к Mg_2CO_4-$P2_1/c$

[1] цифры в скобках обозначают количество формульных единиц в элементарной ячейке

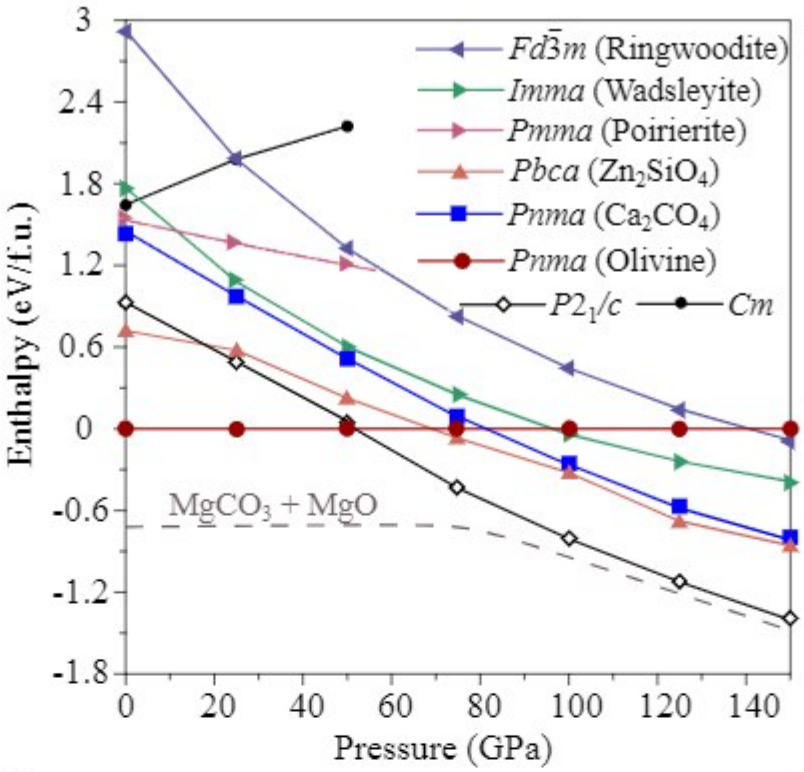


Рисунок 5.12 — Зависимости энтальпии от давления структур Mg_2CO_4; в скобках указаны изоструктурные соединения.

происходит при давлении 52 ГПа, в приближении статических атомов. При давлении выше 52 ГПа, Mg_2CO_4-$P2_1/c$ остаётся наиболее энергетически выгодной модификацией вплоть до 100 ГПа (Рис. 5.12 и Рис. Б.33).

Другие структуры, построенные на основе полиморфных модификаций Mg_2SiO_4 (рингвудит, вадслеит, пуарьерита) не обладают диапазоном устойчивости по давлению. Однако в области устойчивости Mg_2CO_4-$P2_1/c$, при увеличении давления, реализуется серия фазовых переходов: форстерит → пуарьерит → вадслеит → рингвудит. Т.е. для ортокарбоната Mg и ортосиликата Mg реализуются одни и те же переходы, однако в случае ортокарбоната они происходят в метастабильной области.

Фазовая $P-T$ диаграмма Mg_2CO_4 Проведённые расчеты энтальпии структур Mg_2CO_4, MgO и $MgCO_3$ показали, что как Mg_2CO_4-$Pnma$, так и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ лежат над энергетической выпуклой оболочкой, т.е. они неустойчивы и должны распадаться на смесь ($MgO+MgCO_3$), если не рассматривается влияние температуры (Рис. Б.38).

Проведенные расчеты свободных энергий Гиббса в диапазоне температур 0–3000 K показали, что Mg_2CO_4-$Pnma$ не имеет поля стабильности в

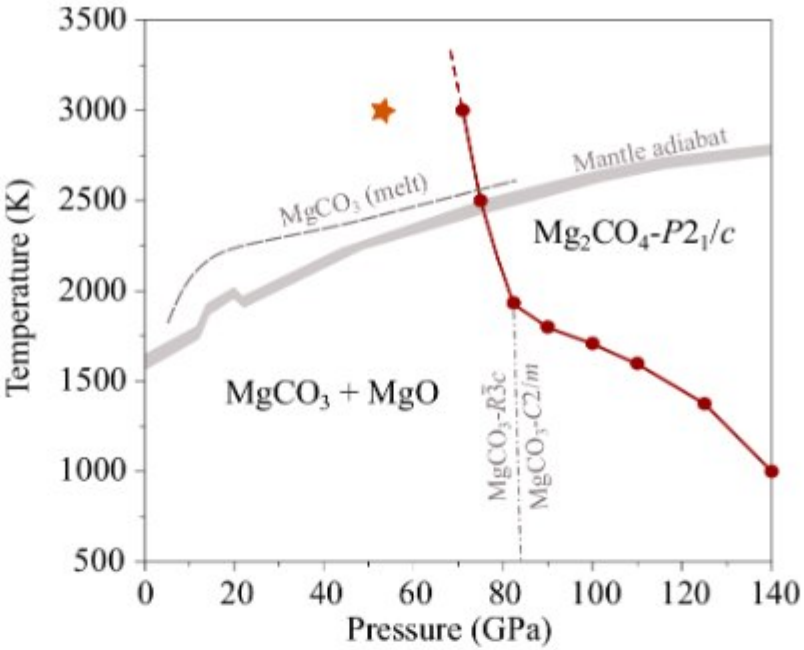


Рисунок 5.13 — Фазовая $P-T$ диаграмма Mg_2CO_4; оранжевая звезда экспериментальные условия синтеза; серая сплошная линия – мантийная адиабата [203], серая пунктирная линия – кривая плавления магнезита ($MgCO_3$-$R\bar{3}c$) [204], серая штрих-пунктирная линия – граница фазового перехода $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ $\leftrightarrow$ $MgCO_3$-$C2/m$.

$P-T$ координатах, а вот Mg_2CO_4-$P2_1/c$ становится энергетически более выгоден, чем смесь (MgO+$MgCO_3$), начиная с некоторой температуры. Кривая равновесия смеси $MgCO_3$-$R\bar{3}c$+MgO $\leftrightarrow$ Mg_2CO_4-$P2_1/c$ имеет субвертикальный характер в $P-T$ координатах. При давлении 70 ГПа, температура перехода $MgCO_3$-$R\bar{3}c$+MgO $\leftrightarrow$ Mg_2CO_4-$P2_1/c$ равна ~2500 K. После перехода $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ в $MgCO_3$-$C2/m$ кривая равновесия существенно выполаживается и при давлении 140 ГПа температура перехода понижается до 1000 K (Рис. 5.13).

Необходимо отметить, что как Mg_2CO_4-$Pnma$, так и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ динамически стабильны не только в области высоких давлений, но и при 0 ГПа (Рис. 5.14). Динамическая стабильность структур при атмосферном давлении указывает на возможность их извлечения из среды высокого давления и возможную сохранность в геологических образцах. На Рисунке Б.35 также представлены дисперсионные кривые фононов для $MgCO_3$ и MgO, использовавшиеся для расчёта энергии Гиббса реакции $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$.

Описание структур Структурные данные Mg_2CO_4-$Pnma$ и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ представлены в Таблице 8. Mg_2CO_4-$Pnma$, изоструктурен минералу форстери-

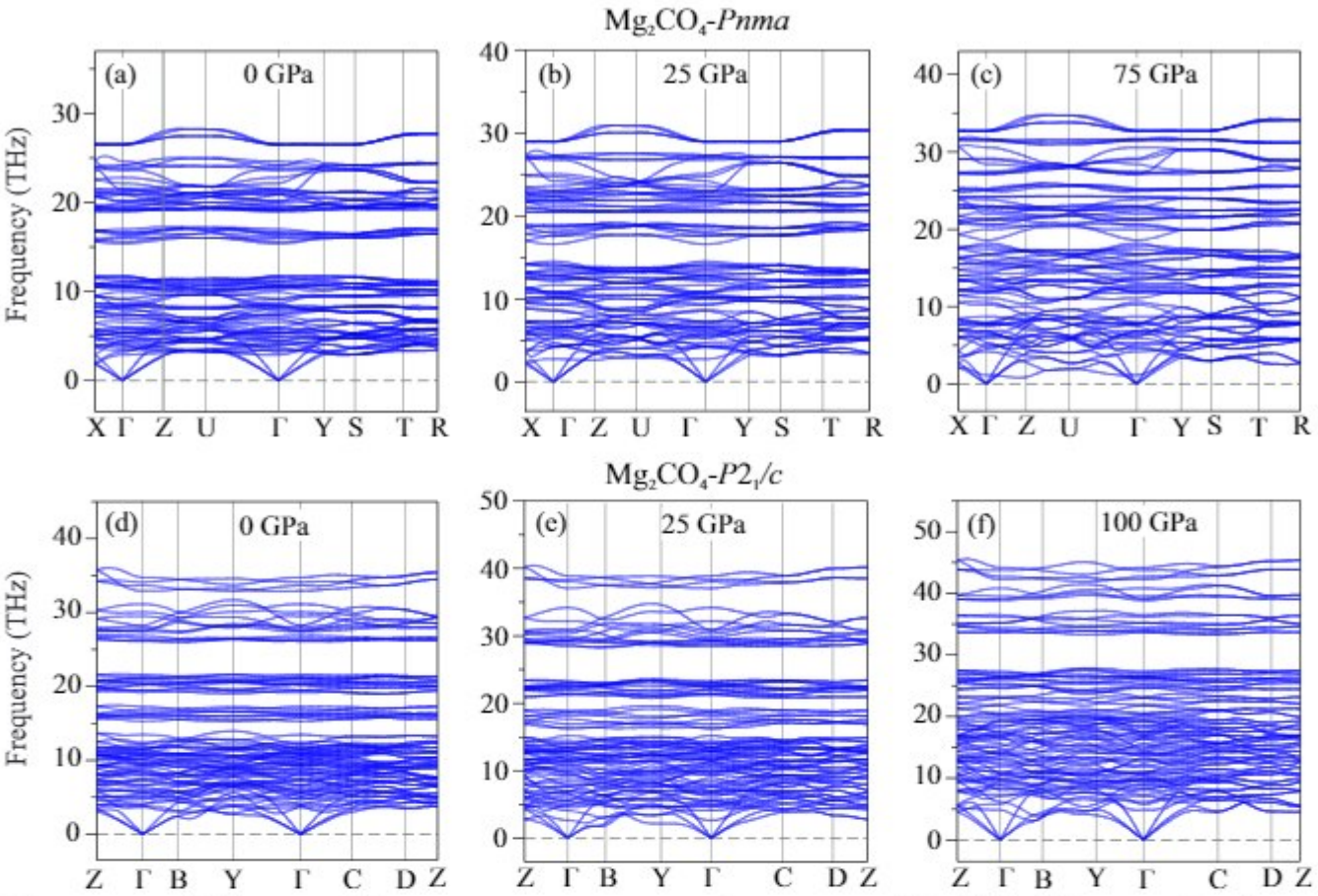


Рисунок 5.14 — Кривые дисперсии фононов Mg_2CO_4-$Pnma$ (a-c) и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ (d-f) при различных давлениях.

ту (Рис. 5.15a,b). Углерод находится внутри $[CO_4]$-тетраэдров, а атомы магния в обеих позициях Mg(1) и Mg(2) характеризуются октаэдрической координацией (Рис. 5.15c). Mg_2CO_4-$P2_1/c$ изоструктурен β-Ca_2SiO_4 (минерал ларнит) и может быть рассмотрен как моноклинный аналог описанных выше Ca_2CO_4-, Sr_2CO_4-, Ba_2CO_4-$Pnma$. В кристаллической структуре Mg_2CO_4-$P2_1/c$ также имеются две неэквивалентные позиции Mg(1) и Mg(2). Существует некоторая неоднозначность в определении координационных чисел атомов Mg из-за плавного изменения длин связей Mg–O. В первой позиции Mg(1) связан с шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах сильно деформированной тригональной призмы (Рис. 5.15d). Длины связей Mg–O в пределах этой призмы варьируют в пределах 1.832–2.073 Å, расстояние до седьмого атома кислорода равно 2.382 Å. Во второй позиции Mg(2) связан с восемью атомами кислорода, которые расположены в вершинах квадратной антипризмы. Длины этих восьми связей Mg–O варьируют в пределах 1.887–2.126 Å, девятая связь Mg–O существенно длиннее и равна 2.688 Å. Для сравнения, в структуре Mg_2CO_4-$Pnma$ атомы кислорода в первой координационной сфере удалены на 1.815–1.888 Å от

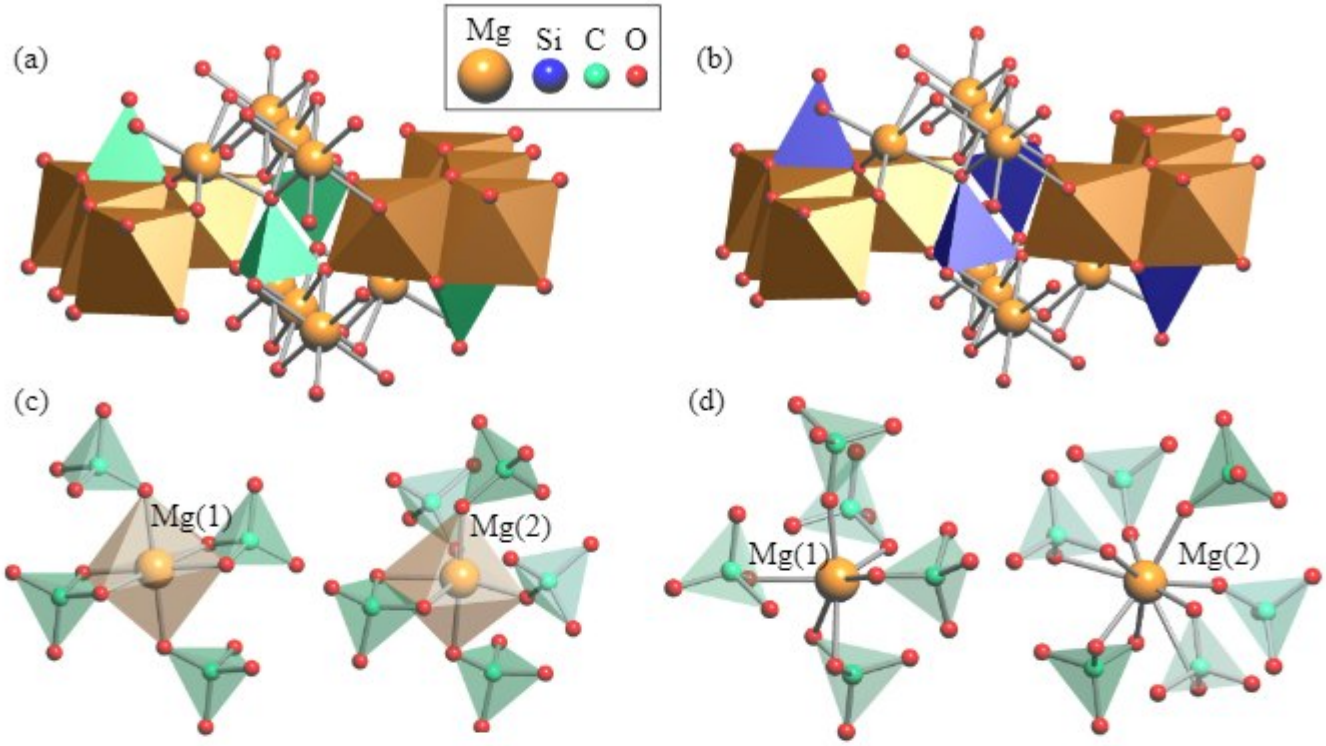


Рисунок 5.15 — Сравнение структур Mg_2CO_4-*Pnma* (a) и Mg_2SiO_4-*Pnma* (b) вдоль [010]; анионное окружение вокруг атомов Mg(1) и Mg(2) в структурах Mg_2CO_4-*Pnma* (c) и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ (d).

атома Mg(1) и на 1.781–1.95 Å — от атома Mg(2), при давлении 100 ГПа. В кристаллических структурах *Pnma* и $P2_1/c$ координационные полиэдры атомов Mg имеют общие вершины и ребра с $[CO_4]$-тетраэдрами (Рис. 5.15c,d). $P2_1/c$ структура существенно плотнее, чем *Pnma*, разница объёмов составляет 5.7 % (Рис. Б.34).

Аналога перехода Mg_2CO_4-*Pnma*→Mg_2CO_4-$P2_1/c$ среди полиморфных модификаций Mg_2SiO_4 отсутствует, однако такой аналог существует для полиморфных модификаций Ca_2SiO_4. Поскольку γ-Ca_2SiO_4 изоструктурен Mg_2CO_4-*Pnma* и β-Ca_2SiO_4 — Mg_2CO_4-$P2_1/c$, превращение γ-Ca_2SiO_4 в β-Ca_2SiO_4, реализуемое при сжатии [205], является аналогом перехода от Mg_2CO_4-*Pnma* к Mg_2CO_4-$P2_1/c$ (Рис. Б.36). На основе подобия фазовых переходов при высоких давлениях Mg_2CO_4 и Ca_2SiO_4 можно предположить существование перехода β-Ca_2SiO_4 → α'_H-Ca_2SiO_4 в случае Mg_2SiO_4. В этом случае при нагревании Mg_2CO_4-$P2_1/c$ должен переходить в гипотетическую фазу Mg_2CO_4-*Pnma*-II, аналог α'_H- Ca_2SiO_4. Проведенные расчеты дисперсионных кривых фононов Mg_2CO_4-*Pnma*-II показали динамическая нестабильность

Таблица 8 — Структурные данные Mg_2CO_4

P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётка (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
50	$Pnma$	$a = 8.926$	$b = 5.565$	$c = 4.221$	Mg1	0.000	0.000	0.500
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Mg2	0.721	0.250	0.531
					C1	-0.097	0.250	0.087
					O1	-0.091	0.250	0.770
					O2	0.548	0.250	0.284
					O3	0.169	0.552	0.786
100	$P2_1/c$	$a = 4.408$	$b = 5.383$	$c = 8.345$	Mg1	0.702	0.360	0.425
		$\alpha = 90.0$	$\beta = 117.65$	$\gamma = 90.0$	Mg2	-0.022	0.000	0.693
					C1	0.355	0.282	0.082
					O1	0.146	0.334	0.638
					O2	0.681	0.245	0.197
					O3	0.272	0.168	-0.080
					O4	0.295	0.520	0.064

этой фазы (Рис. Б.37). Однако нельзя исключать стабилизацию структуры за счет факторов, не учитывающихся в квазигармоническом приближении.

Анализ распределения электронной плотности В обеих найденных структурах, $Pnma$ и $P2_1/c$, четыре связи C–O внутри $[CO_4]$- тетраэдра имеют примерно одинаковую длину. При давлении 100 ГПа, длины связей варьируют в пределах 1.32–1.37 Å. Близкие значения длин связей предполагают их ковалентную природу.

Изоструктурный характер Mg_2CO_4-$Pnma$ и Mg_2SiO_4-$Pnma$ дает редкую возможность провести сравнение распределения электронной плотности в структурах карбоната и силиката. При давлении 0 ГПа связь Si–O длиннее связи C–O на 15–19%. Полученный заряд Баадера (Baader) C^{4+} равен 3.109, что ожидаемо ниже чем у Si^{4+}, для которого он равен 1.914 (Баадеровские заряды остальных атомов суммированы в Таблице 9), что указывает на существенно большую степень ковалентности связи C–O по сравнению со связью Si–O. Несмотря на изоструктурный характер ортокарбонатов и ортосиликатов,

различие в природе связей совместно с различием размеров атомов является очевидным препятствием реализации изоморфизма (Si,C).

Таблица 9 — Сравнение зарядов Баадера структурах Mg_2SiO_4-*Pnma* и Mg_2CO_4-*Pnma* при 0 ГПа.

	Mg1	Mg2	C/Si	O1	O2	O3
Mg_2SiO_4	1.731	1.745	3.109	-1.645	-1.657	-1.641
Mg_2CO_4	1.724	1.745	1.914	-1.412	-1.340	-1.315

5.3.1 Синтез Mg_2CO_4-$P2_1/c$

Как отмечалось выше, в отношении Mg_2CO_4 нами были также поставлены эксперименты, направленные на синтез этого соединения. Были проведены *in* situ эксперименты в алмазной ячейке с лазерным нагревом, в ходе которых были записаны рентгенодифракционные и КР-спектры при давлении ∼50 ГПа[2].

Всего было проведено три эксперимента:
EXP1: с нагревом до 3600 К при ∼50 ГПа и дальнейшим снятием порошковых дифрактограмм;
EXP2: с нагревом до 2700 К при ∼55 ГПа и дальнейшим снятием монокристальных дифрактограмм;
EXP3: с нагревом не выше 3000 К при ∼55 ГПа, и дальнейшим снятием порошковых дифрактограмм.

КР-спектры, записанные до и после нагрева при 50 и 55 ГПа, показаны на Рисунке 5.16. Спектры, снятые перед нагреванием, 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 [10]. Высокочастотные полосы в диапазоне 800–1300 см$^{-1}$ объясняются внутренними колебаниями $[CO_3]$-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

[2]В данном случае давление было выбрано вне поля устойчивости предсказанной фазы в силу наличия ограничений при проведении эксперимента

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.

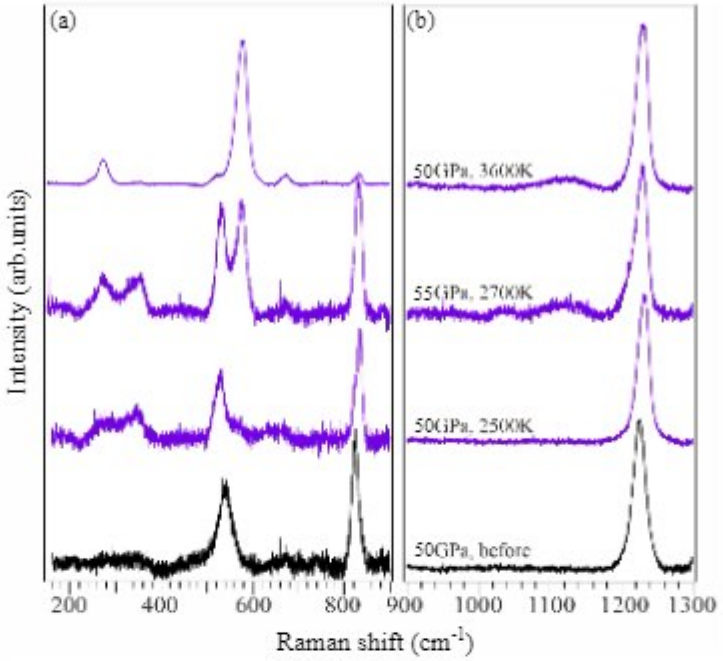


Рисунок 5.16 — КР-спектры, снятые до и после нагрева при 50 и 55 ГПа.

Новые полосы появляются в диапазоне 100–800 см$^{-1}$ на КР-спектрах, снятых при 2500 К, и их интенсивность увеличивается с температурой. При 2500 К различаются по крайней мере три новых моды колебаний: при 285 см$^{-1}$, 565 см$^{-1}$ и 644 см$^{-1}$. 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 моды магнезита ν_1. Дальнейшая эволюция спектров после нагрева при 2700 К отмечена увеличением интенсивности полос 565 см$^{-1}$ и 644 см$^{-1}$ и новыми особенностями при 250 см$^{-1}$ и 1040, 1100 см$^{-1}$. КР-спектры, снятые после нагрева до 3600 К, показывают тот же набор мод, однако со значительно уменьшенной относительной интенсивностью исходных полос магнезита и преобладанием новых пиков ниже 900 см$^{-1}$.

Появление новых полос свидетельствует об образовании фаз отличных от магнезита. Для идентификации этих фаз были рассмотрены все известные соединения в системе Mg–C–O. Высокочастотные 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 ($Pa\bar{3}$) 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 [206]. Моды этих колебаний появляются в спектре закаленного образца только после нагрева при 2700 K. Из-за перекрытия пиков нельзя однозначно заключить, какая из модификаций появилась в эксперименте (Рис. Б.39).

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 K. На основе сравнения полученных экспериментальных КР–спектров с рассчитанными КР-спектрами моноклинной ($P2_1/c$) и ромбической ($Pnma$) фаз Mg_2CO_4 (Рис. 5.17 и Рис. Б.39), новые пики в низкочастотной области могут быть удовлетворительно объяснены комбинацией магнезита и Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Моноклинная фаза Mg_2CO_4-$P2_1/c$ лучше согласуется с экспериментальными спектрами, чем ромбическая Mg_2CO_4-$Pnma$. КР-спектр единственного стабильного при 50–55 ГПа карбида, Mg_2C-$Pnma$, не соответствует экспериментальному(Рис. Б.39).

Эксперименты по рентгеновской дифракции Проведённое картирование рентгенограмм, снятых в EXP1, показало появление новой фазы с пиком вблизи $d = 1.90$ Å в пятне нагрева (Рис. Б.40a). К сожалению, мы не смогли однозначно идентифицировать какие-либо другие рентгеновские пики, принадлежащие этой фазе, ни на порошковых, ни на монокристальных дифрактограммах (последнее из-за малого угла раскрытия алмазной ячейки ($\pm 10°$), которая использовалась в этих экспериментах). Единственной фазой в системе Mg–C–O, характеризующейся интенсивным пиком при 1.9 Å, является пероксид MgO_2-$I4/mcm$ (Рис. 5.18a), присутствие которого согласуется с КР-спектрами.

Во второй попытке воспроизвести образование новых фаз при лазерном нагреве в EXP3, аналогичная смесь ($MgO + MgCO_3 + Pt$) сжималась почти до того же давления ~50 ГПа, но нагревалась до более низких температур, не превышающих 3000 K. Порошковые рентгенограммы, снятые после нагрева, снова показали появление пиков, указывающих на образование новой фазы. В качестве такой фазы мы предполагаем ортокарбонат Mg_2CO_4-$P2_1/c$, который показывает лучшее соответствие с экспериментальными спектрами по сравнению с другими фазами (Рис. 5.18b). Необходимо отметить и некоторую

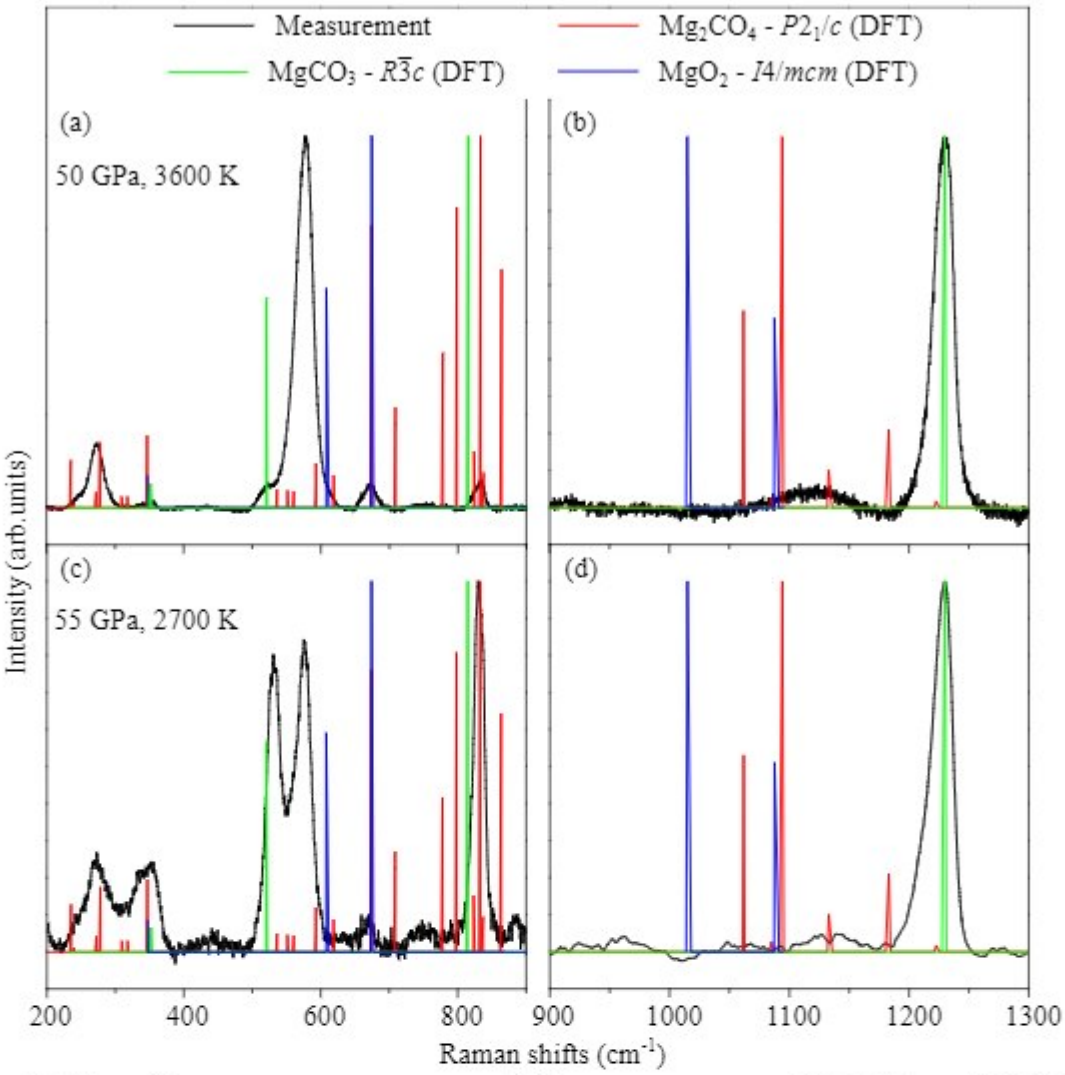


Рисунок 5.17 — Экспериментальные КР-спектры при 3600 K и 50 ГПа (a, b) и при 55 ГПа и 2700 K (c, d) в сравнении со спектрами рассчитанными на основе теории функционала плотности для фаз Mg_2CO_4-$P2_1/c$, $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ и MgO_2-$I4/mcm$ при 60 ГПа.

разницу в положениях и интенсивностях экспериментальных пиков и пиков Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Основываясь на этом различии, мы предполагаем, что в экспериментах была синтезирована фаза, не идентичная, но структурно близкая Mg_2CO_4-$P2_1/c$.

В EXP2 для снятия монокристальных рентгенограмм с зёрен новообразованных фаз использовалась алмазная ячейка с большим углом раскрытия. Используемый метод позволил произвести индицирование "поликристаллических"данных, по которым были проиндицированы следующие фазы:

1) тригональная или гексагональная фаза с характерной ячейкой a = 4.378(4) Å и c = 12.67(3) Å, однозначно интерпретируемая как магнезит;

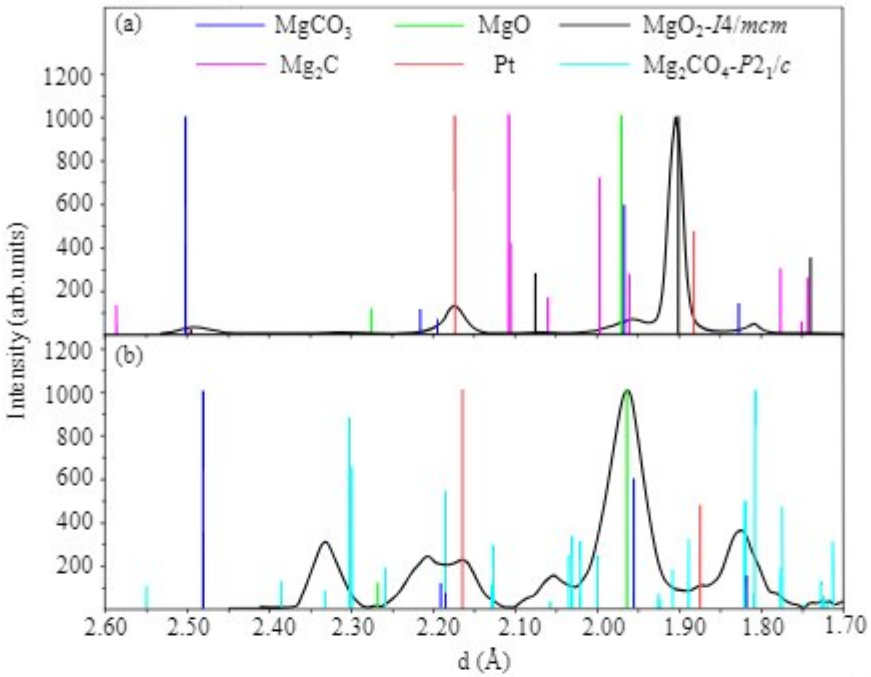


Рисунок 5.18 — Порошковые рентгенограммы, снятые в EXP1 (a) и EXP3 (b) и положения пиков Pt, MgO, MgO_2-$I4/mcm$, магнезита, Mg_2C, Mg_2CO_4-$P2_1/c$ при давлении ∼50 ГПа.

2) кубическая фаза с $a = 3.741(2)$ Å, однозначно интерпретируемая как Pt при давлении ∼55 ГПа;

3) неизвестная тригональная или гексагональная фаза с характерной ячейкой $a = 2.693(4)$ Åи $c = 6.517(12)$ Å.

Просвечивающая электронная микроскопия Поперечное сечение области образца, в которой проводился лазерный нагрев, было подготовлено для анализа методом просвечивающей электронной микроскопии с целью исследования текстур, пространственного распределения и полуколичественных химических составов синтезированных фаз. Тонкие пленки были изготовлены из областей лазерного нагрева до температур 3600 K при давлении 50 ГПа. Микрофотографии TEM свидетельствуют о многофазном характере образца в зоне нагрева (Рис. Б.40b). Большая пустота в центре образца на Рисунке Б.40 отражает присутствие флюидной фазы при высоких давлениях и температурах, которая высвобождалась в процессе декомпрессии. Ассоциации фаз изменяются от центра нагретого пятна и образуют отдельные зоны, появляющиеся из-за наличия температурного градиента. В образце были обнаружены следующие фазы: нетрансформированный магнезит и оксид магния во внешней зоне, новый карбонат/ортокарбонат магния в середине и платина с остатками оксида

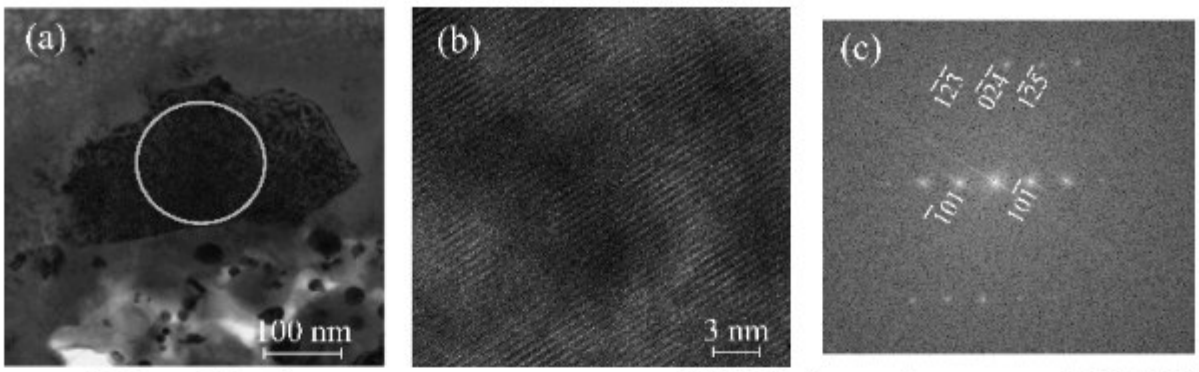


Рисунок 5.19 — Изображение светлого поля TEM (a), изображение HRTEM (b) и дифракционная картина (FFT) (c) новой фазы; *hkl* индексы приведены в соответствии со структурой Mg_2CO_4-$P2_1/c$; область, с которой были получены изображение высокого разрешения и электронно-дифракционная картина, показана белым кружком.

ближе к центру. EDS спектр нового Mg-карбоната/ортокарбоната показан на Рисунке Б.40c.

Были получены три HRTEM изображения и соответствующие электронные дифрактограммы новой карбонатной/ортокарбонатной фазы. Дифракционные картины не могут быть проиндицированы с помощью структуры магнезита. Обе фазы ортокарбоната, Mg_2CO_4-$Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 9.94$ Å, $b = 5.96$ Å, $c = 4.46$ Å и Mg_2CO_4-$P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.172$ Å, $b = 6.174$ Å, $c = 9.278$ Å, $\beta = 120.486°$, показывают приемлемое соответствие с полученными дифракционными спектрами. Отклонение экспериментально измеренных межплоскостных расстояний не превышает 0.08 Å при среднем значении 0.03 Å, а отклонение углов между плоскостями *hkl* находится в пределах двух градусов (Рис. 5.19).

EELS спектры $C - K$ края Mg-карбоната (Рис. 5.20) 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 $O - K$ краев новой карбонатной фазы также отличаются от спектров магнезита с основными пиками, наблюдаемыми в положениях выше по энергии на 1–2 эВ.

Обсуждение результатов КР-спектры и спектры рентгеновской дифракции однозначно свидетельствуют об образовании новой фазы в результате реакции между $MgCO_3$ и MgO при давлениях около 50 ГПа.

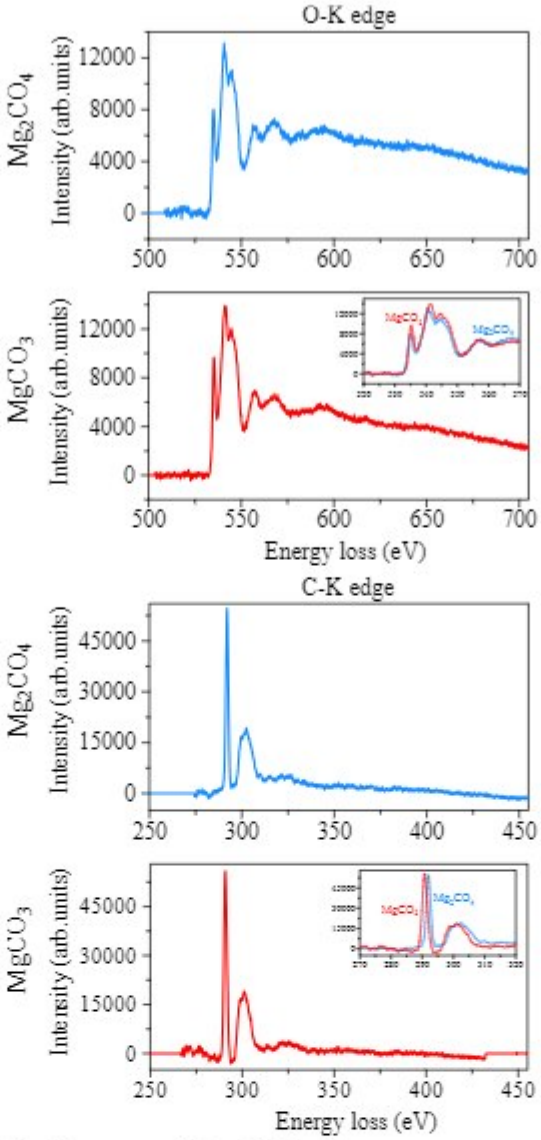


Рисунок 5.20 — *O-K* и *C-K* края Mg_2CO_4 (синяя кривая) и эталонного $MgCO_3$ (красная кривая).

В системе Mg–C–O при давлениях выше 50 ГПа известны восемь соединений: $MgCO_3$, Mg_2CO_4, MgO, MgO_2, Mg_2C, C, O_2, CO_2. $MgCO_3$ и MgO являлись исходными реагентами и наблюдались во всех экспериментах в виде непрореагировавших компонентов. Пики углерода в форме алмаза, O_2 или CO_2 не были идентифицированы ни на КР-спектрах, ни на рентгенограммах. Проведенные расчеты (Рис. Б.41) показали, что единственной фазой карбида Mg, стабильной при 50-60 ГПа, является Mg_2C-$Pnma$, и мы не наблюдали эту фазу в эксперименте.

Таким образом единственной фазой в системе Mg–C–O, которая не находится в явном противоречии полученным спектрам является Mg_2CO_4-$P2_1/c$. Мы также исключаем возможность реакции между исходными реагентами ($MgCO_3$, MgO) и платиной, поскольку многочисленные эксперименты с этими

соединениями, в которых Pt использовался в качестве поглотителя лазерного излучения, не обнаружили признаков их взаимодействия [207; 208]

Это согласуется с результатами наших расчётов, согласно которым фаза Mg_2CO_4-$P2_1/c$ является стабильной, а фаза Mg_2CO_4-$Pnma$ метастабильна во всем диапазоне давлений и температур, по крайней мере, в квазигармоническом приближении (Рис. 5.13). Результаты, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, свидетельствуют о стабильности синтезированного Mg-ортокарбоната при атмосферном давлении. Согласно расчетам фононных спектров, фаза Mg_2CO_4-$P2_1/c$ также динамически стабильна при атмосферном давлении. Mg_2CO_4-$P2_1/c$ согласно нашим расчетам становился стабилен, начиная с давления 70 ГПа, что примерно на 20 ГПа выше, чем давление появления ортокарбоната магния в эксперименте (Рис. 5.13).

Обнаруженное появление пероксида магния в экспериментах заслуживает внимания. Мы предполагаем, что он образуется в результате реакции, характерной и для других систем MCO_3–MO со щелочноземельными металлами. По крайней мере, в наших неопубликованных экспериментах мы наблюдали образование SrO_2 при нагревании смеси ($SrCO_3$+SrO). Рассчитанные значения свободных энергий Гиббса показали, что MgO_2 метастабиилен при давлениях ниже 100 ГПа и должен разлагаться на смесь ($MgO + 0.5O_2$) (Рис. Б.42). Реакция, по которой образовывался MgO_2 в наших экспериментах неясна.

Обнаруженное сложное фазовое поведение системы $MgCO_3$–MgO при высоких давлениях и температурах и возможное существование принципиально новых фаз, которые не были описаны в предыдущих экспериментах, расширяют список возможных фаз-концентраторов углерода в мантии Земли. Ранее предполагалось, что магнезит является основным носителем углерода при $P - T$ параметрах нижней мантии Земли, и только выше 80 ГПа он переходит в модификацию $MgCO_3$-II с тетраэдрической координированным углеродом. Установленная реакция магнезита с периклазом подразумевает, что ортокарбонат магния с тетраэдрической координированным углеродом может образовываться при существенно более низких давлениях, не более 50 ГПа.

5.4 Li_4CO_4, Na_4CO_4, K_4CO_4

Ранее возможность стабилизации ортокарбонатов щелочных металлов с sp^3-гибридизованным углеродом рассматривалась в работе [58; 209] Аль-Шемали и Болдырева [209], где был проведен поиск структуры Na_4CO_4 стабильной при атмосферном давлении и в цикле работ З. Канкаревича с соавторами, где был проведён поиск стабильных структур, оксидов, карбонатов и ортокарбонатов щелочных металлов (Li, Na, K, Rb и Cs) при высоких давлениях [56; 210]. В результате были обнаружены структуры ортокарбонатов стабильные в интервале давлений от 22 ГПа для Rb_4CO_4 до 220 ГПа для Cs_4CO_4 [58]. Для Li_4CO_4 давление стабилизации равно 80 ГПа, для Na_4CO_4 – 37 ГПа, а для K_4CO_4 – 23 ГПа. Однако эти оценки основаны на расчёте энтальпии реакции образования ортокарбонатов $M'_2O + M'_2CO_3 \leftrightarrow M'_4CO_4$, в которой в качестве высокобарических модификаций карбонатов рассматривались структуры, обнаруженные в работе [56]. Как было показано в Разделе 3.3.1 эти структуры являются не самыми энергетически выгодными. С учётом обнаруженных структур карбонатов с более низкой энергией, можно ожидать, что давления переходов будут выше, а возможно ортокарбонаты окажутся вообще нестабильны. С другой стороны более высокая эффективность эволюционных алгоритмов предсказания структур по сравнению с методами моделированного отжига, которыми пользовались З. Канкаревичем с соавторами, даёт основание предполагать, что и для ортокарбонатов могут быть выявлены более энергетически выгодные структуры.

Помимо предсказания структур щелочных ортокарбонатов Li_4CO_4, Na_4CO_4 и K_4CO_4 в настоящем разделе также подробно рассмотрены результаты предсказания структур щелочных оксидов, которые необходимы для расчёта энергии Гиббса реакции образования ортокарбоната.

Для предсказания структур ортокарбонатов использовались программные пакеты USPEX [60; 61; 193] и AIRSS [63; 192]. Предсказания проводились при давлении 0, 25 и 50 ГПа для составов M'_4CO_4 и M'_2O (M' = Li, Na, K). Поиск с помощью USPEX проводился для структур, содержащих 1–4 формульные единицы в элементарной ячейке, в качестве затравочных структур использовались структуры силикатов Li_4SiO_4-$P2_1/m$, [211] Li_4SiO_4-$P\bar{1}$, [212] Na_4SiO_4-$P\bar{1}$, [213] K_4SiO_4-$P2_1/c$, [214] и структуры щелочных ортокаробнатов из работы

З. Канкаревича с соавторами [58]. В расчетах по предсказанию кристаллических структур щелочных оксидов в качестве затравок также использовались структуры, предсказанные в работе З. Канкаревича с соавторами [210].

Предсказание структур оксидов Наиболее энергетически выгодные модификации M'$_2$O (M' = Li, Na, K), обнаруженные USPEX, соответствуют таковым полученным ранее [210; 215]. Согласно предсказаниям при давлении 0 ГПа, Li_2O, Na_2O и K_2O устойчивы в структуре антифлюорита $Fm\bar{3}m$. При давлениях 25 и 50 ГПа наименьшей энергией обладают структуры антикотуннита Na_2O-$Pnma$ и K_2O-$Pnma$, для Li_2O при 25 ГПа наиболее выгодной оказалась структура $Fm\bar{3}m$, а при 50 ГПа – $Pnma$. Расчеты энтальпии в приближении статических атомов показали, что при увеличении давления рассмотренные оксиды претерпевают полиморфный переход от структуры $Fm\bar{3}m$ к структуре $Pnma$ (Рис. Б.43). Согласно полученным результатам, давление перехода составляет 38 ГПа для Li_2O (Рис. 5.21a), 11.6 ГПа – для Na_2O (Рис. 5.21b), и 4.5 ГПа – для K_2O (Рис. 5.21c). Давление фазового перехода Li_2O согласуется с имеющимися теоретическими и экспериментальными данными, согласно которым он реализуется в интервале 37 и 50 ГПа, соответственно [215; 216].

Предсказание структур ортокарбонатов Проведённый поиск структур Li_4CO_4 выявлил структуру с симметрией $C2/c$, более энергетически выгодную, чем предсказанная ранее Li_4CO_4-$C2$ [58] (Рис. Б.44a). Структура Li_4CO_4-$C2/c$, выявленная USPEX, становится стабильной относительно распада, начиная с давления 29 ГПа (Рис. 5.21a), в то время как для структуры Li_4CO_4-$C2$ это давление составляет ~80 ГПа [58].

Для Na_4CO_4 была выявлена структура с симметрией $C2/c$, которая в среднем на 0.6 эВ/ф.е. выгоднее предсказанной ранее Na_4CO_4-$I\bar{4}2m$ [58] (Рис. Б.44b). Стабилизация фазы Na_4CO_4-$C2/c$ относительно распада начинается с давления 25 ГПа (Рис. 5.21b), в то время как структура Na_4CO_4-$I\bar{4}2m$ становится стабильной начиная с 37 ГПа [58].

Для K_4CO_4 также удалось выявить более энергетически выгодную структуру K_4CO_4-$P2_1/c$, обладающую энтальпией нижем чем энтальпии предсказанных ранее K_4CO_4-$I\bar{4}$ и -$P4_2/n$ [58] (Рис. Б.44c). Стабилизация этой структуры относительно распада начинается с давления 23 ГПа (Рис. 5.21c).

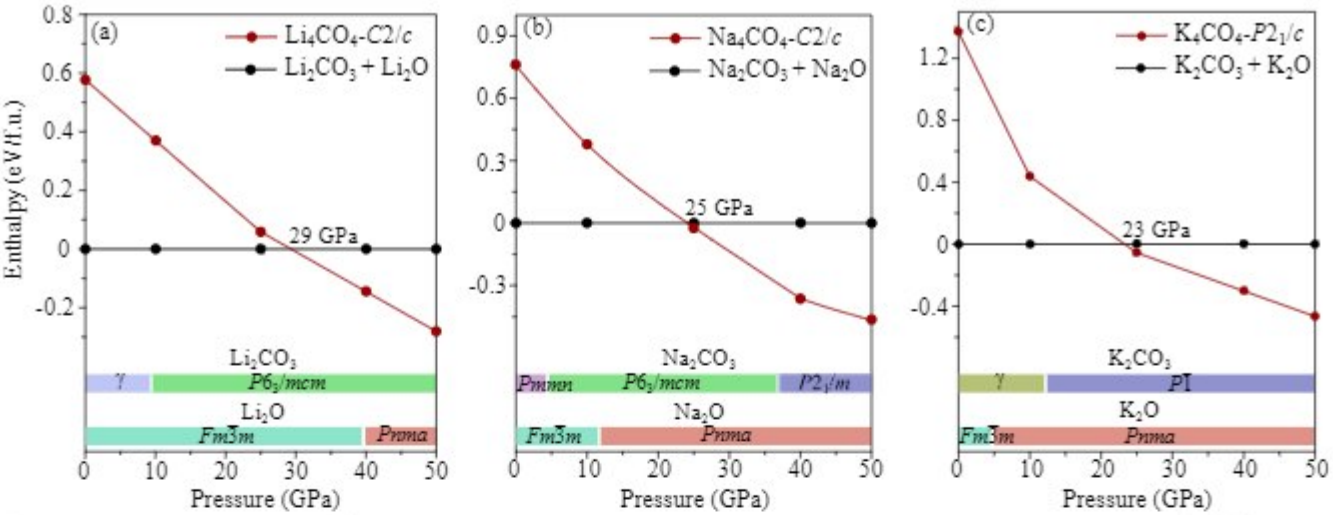


Рисунок 5.21 — Зависимости энтальпии от давления для M'_4CO_4 и (M'_2CO_3+M'_2O) при 0 K, где M' = Li (a), Na (b) , K (c) и схемы фазовых переходов M'_2CO_3 и M'_2O (внизу).

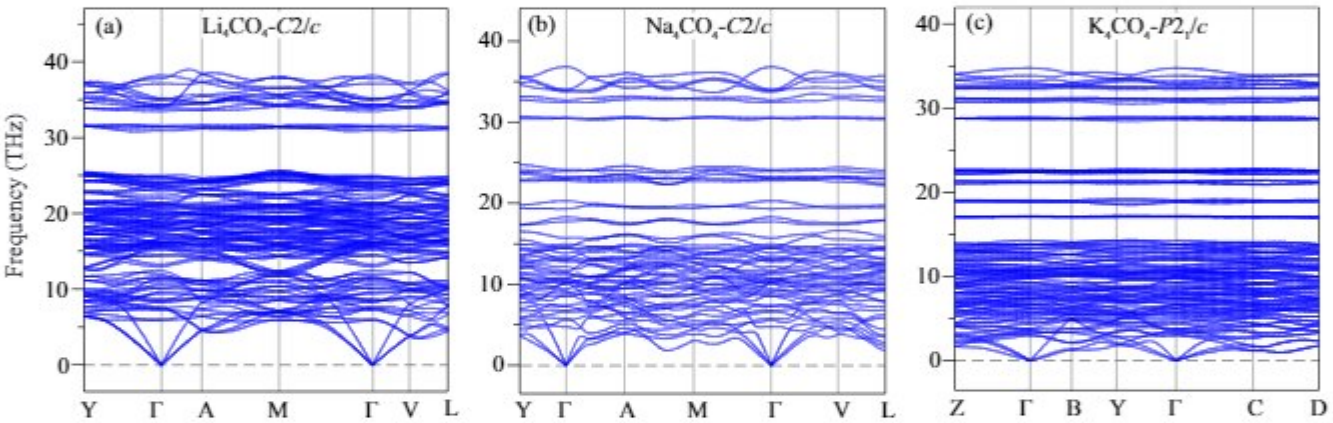


Рисунок 5.22 — Дисперсионные кривые фононов Li_4CO_4-$C2/c$ (a), Na_4CO_4-$C2/c$ (b) и K_4CO_4-$P2_1/c$ (c) при 50 ГПа и 0 K.

Рассчитанные дисперсионные кривые фононов свидетельствуют о динамической устойчивости найденных структур оксидов Li_2O-$Fm\bar{3}m$, Li_2O-$Pnma$, Na_2O-$Fm\bar{3}m$, Na_2O-$P\bar{6}2m$, Na_2O-$Pnma$, K_2O-$Fm\bar{3}m$, K_2O-$P\bar{6}2m$, K_2O-$Pnma$ и ортокарбонатов Li_4CO_4-$C2/c$, Na_4CO_4-$C2/c$ и K_4CO_4-$P2_1/c$, по крайней мере, в пределах полей их термодинамических устойчивости (Рис. 5.22 и Рис. Б.45). Фаза Na_4CO_4-$C2/c$ сохраняет свою динамическую стабильность вплоть до 0 ГПа (Рис. Б.46), что предполагает возможность её извлечения из среды высокого давления. Li_4CO_4 и K_4CO_4 динамически не стабильны в области низких давлений. В случае Li_4CO_4 мнимые частоты колебаний появляются в диапазоне давлений 0–25 ГПа, в случае K_4CO_4 — в диапазоне 0–10 ГПа (Рис. Б.46).

Структуры ортокарбонатов Структурные данные щелочных ортокарбонатов представлены в Таблице 10. Предсказанные структуры характеризуются наличием изолированных [CO_4]-тетраэдров (Рис. 5.23, Рис. 5.24) Длины связей C–O внутри тетраэдра варьируют от 1.37 до 1.41 Å. Углы связей O–C–O изменяются в диапазоне 107.6 – 111.3° при 50 ГПа, т.е. отклонение от углов правильного тетраэдра не превышает 2°. Проведенный анализ распределения электронной плотности подтвердил ковалентную природу связей C–O внутри тетраэдра (Рис. 5.25).

Таблица 10 — Структурные данные ортокарбонатов щелочных металлов при 50 ГПа.

Фаза (пр.гр.)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
					x	y	z
Li_4CO_4-$C2/c$	$a = 8.090$	$b = 3.870$	$c = 7.414$	Li1	0.861	0.066	0.530
	$\alpha = 90.00$	β=116.91	$\gamma = 90.00$	Li2	0.641	0.116	0.165
				C1	0.000	0.279	0.250
				O1	0.388	0.020	0.589
				O2	0.611	0.427	0.698
Na_4CO_4-$C2/c$	$a = 8.659$	$b = 4.346$	$c = 8.163$	Na1	0.643	0.066	-0.044
	$\alpha = 90.00$	β=113.13	$\gamma = 90.00$	Na2	0.358	0.354	0.849
				C1	0.000	0.794	0.250
				O1	0.098	0.384	0.688
				O2	0.108	0.029	0.887
K_4CO_4-$P2_1/c$	$a = 8.199$	$b = 4.931$	$c = 9.048$	K1	0.373	0.145	0.036
	$\alpha = 90.00$	β=92.92	$\gamma = 90.00$	K2	0.898	0.331	0.572
				K3	0.104	0.171	0.334
				K4	0.589	0.474	0.189
				C1	0.250	-0.098	0.654
				O1	0.636	0.335	-0.053
				O2	0.139	0.088	0.598
				O3	0.328	0.006	0.784
				O4	0.834	0.162	0.816

В структурах Li_4CO_4-$C2/c$ и Na_4CO_4-$C2/c$ атомы лития и натрия находятся в двух симметрично неэквивалентных позициях Li1 и Li2 (Na1 и Na2). В каждой позиции атомы Li или Na характеризуются координационным числом равным шести и координационным полиэдром в виде искажённого октаэдра [LiO_6] или [NaO_6]. Длины связей Li–O варьируют в пределах 1.87–2.27 Å

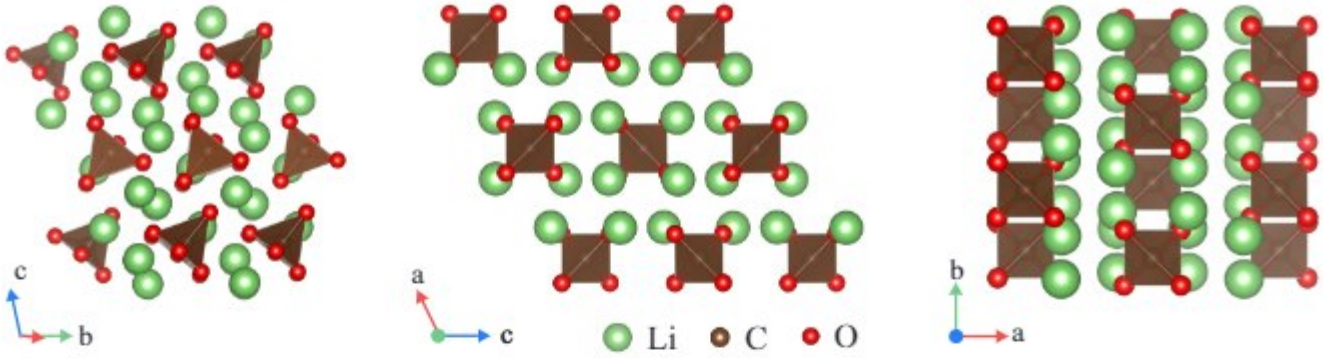


Рисунок 5.23 — Кристаллическая структура Li_4CO_4-$C2/c$.

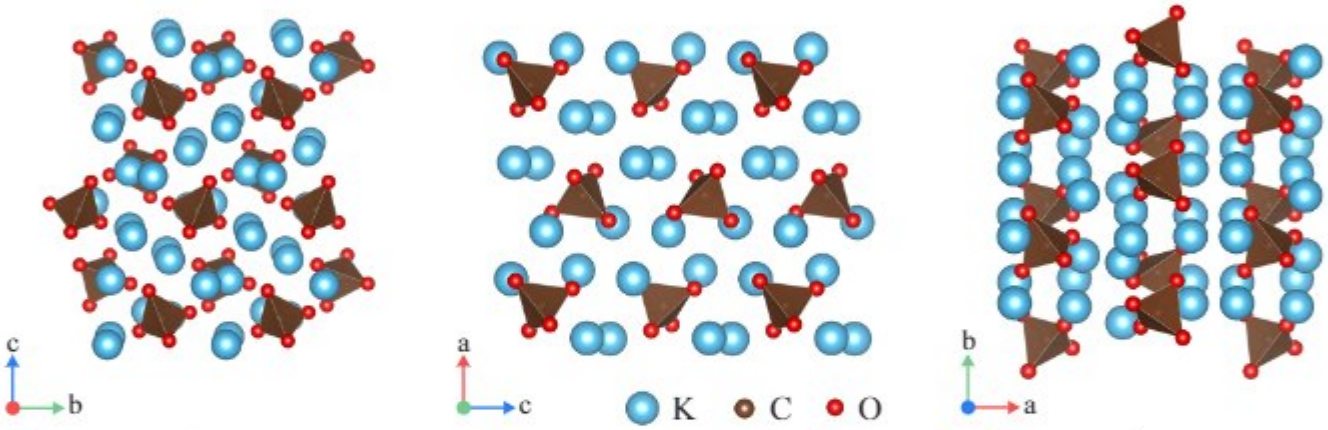


Рисунок 5.24 — Кристаллическая структура K_4CO_4-$P2_1/c$.

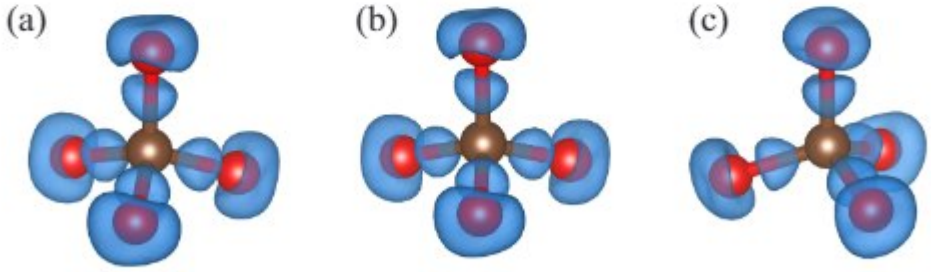


Рисунок 5.25 — Разностные карты электронной плотности для Li_4CO_4-$C2/c$ (a), Na_4CO_4-$C2/c$ (b) и K_4CO_4-$P2_1/c$ (c), на которых показаны области, в которых электронная плотность больше, чем полученная при перекрытии электронных плотностей невзаимодействующих атомов.

при 25 ГПа. $C2/c$ структуру можно представить как искаженную ГЦК-решетку атомов кислорода, в которой все октаэдрические пустоты заняты атомами щелочного металла, а 1/8 тетраэдрических пустот занята атомами углерода (Рис. Б.47a) . Можно отметить что в структурах карбонатов Li_2CO_3-$P6_3/mcm$ и Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ атомы лития и натрия также окружены шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах правильного октаэдра; все шесть длин связей Li–O равны 1.98 Å, Na–O – 2.21 Å. В структуре K_4CO_4-$P2_1/c$ атомы калия распределены по четырем симметрично не эквивалентным позициям; K1, K3 и K4 координированы шестью атомами кислорода, а K2 – семью атомами кислорода (Рис. Б.47b). Длины связей K–O варьируют в пределах 2.46 – 2.75 Å. Для сравнения, атомы калия в карбонатной структуре K_2CO_3-$P\bar{1}$ окружены восемью атомами кислорода, а длина связей K–O варьируют в пределах 2.48–2.68 Å.

Предсказанные структуры ортокарбонатов являются архетипами структур ортосиликатов того же металла с более симметричным расположением катионов и тетраэдрических групп. В частности, Na_4CO_4-$C2/c$ является архетипом Na_4SiO_4-$P\bar{1}$ [213], Li_4CO_4-$C2/c$ – архетипом Li_4SiO_4-$P\bar{1}$ [212], а K_4CO_4-$P2_1/c$ – изоструктурен K_4SiO_4-$P2_1/c$ [214]. Таким образом, обнаруженная для щелочноземельных металлов закономерность, касающаяся изоструктурного/изотипного характера ортокарбонатов и ортосиликатов, оказывается справедливой также и в случае щелочных металлов.

Фазовые $P-T$ диаграммы оксидов Насколько нам известно, фазовые $P-T$ диаграммы оксидов лития, натрия и калия ранее не рассчитывались, не проводилось и систематических экспериментальных исследований этих соединений в области высоких давлений и температур. Для Li_2O, Na_2O и K_2O при повышенных давлениях реализуется фазовый переход от структуры $Fm\bar{3}m$ к структуре $Pnma$ с отрицательным наклоном моновариантной кривой равновесия в $P-T$ координатах. Для Li_2O этот переход происходит при 34 ГПа и 300 K, наклон Клапейрона составляет -10 МПа/K (Рис. 5.26a). Это согласуется с данными рентгеноструктурных экспериментов, в которых этот переход наблюдался при 45–50 ГПа [215; 217]. Для Na_2O, переход $Fm\bar{3}m \rightarrow Pnma$ должен происходить при давлении 10 ГПа с наклоном Клапейрона -9 МПа/K (Рис. 5.26b), а для K_2O – при давлении 5 ГПа с субвертикальной моновариантной кривой равновесия (Рис. 5.26c).

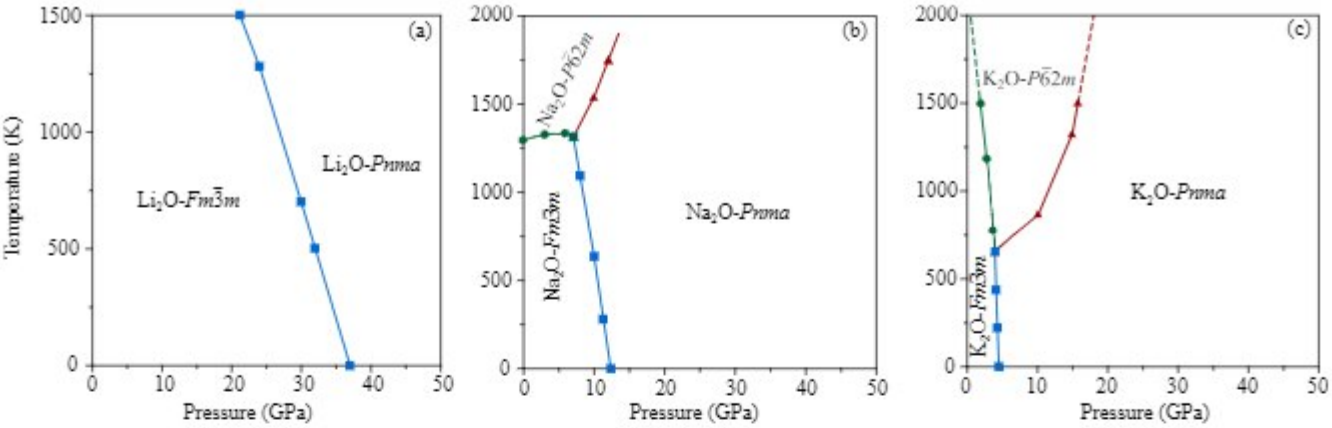


Рисунок 5.26 — Фазовые $P-T$ диаграммы Li_2O (a), Na_2O (b) и K_2O (c).

Согласно имеющимся экспериментальным данным, при атмосферном давлении, Na_2O характеризуется наличием высокотемпературных фазовых переходов [218]. Согласно результатам дифференциально-термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, Na_2O-$Fm\bar{3}m$ при 1023 K переходит в β-Na_2O (Na_2O-II), и при 1243 K — в α-Na_2O (Na_2O-III) [218–220]. Структурные данные высокотемпературных фаз остаются неизвестны [219]. Согласно нашим расчетам Na_2O-$Fm\bar{3}m$ должен переходить в Na_2O-$P\bar{6}2m$ при 0 ГПа и 1300 K (Рис. 5.26b); на основе близких значений температур теоретических и эксперимнетальных переходов можно предполагать, что одна из полученных в эксперименте фаз (α или β) соответствует $P\bar{6}2m$

Na_2O-$Pnma$ переходит в структуру $P\bar{6}2m$ в диапазоне давлений 7–12 ГПа, при температуре выше 1300 K (Рис. 5.26b). Расчёты свидетельствуют, что K_2O подвергается аналогичному фазовому переходу и K_2O-$Fm\bar{3}m$ переходит в K_2O-$P\bar{6}2m$ при 4 ГПа и 650 K. Температура перехода K_2O-$Pnma \rightarrow K_2O$-$P\bar{6}2m$ возрастает от 650 до 1350 K с увеличением давления от 4 до 15 ГПа (Рис. 5.26c). Для Li_2O структура $P\bar{6}2m$ нестабильна во всём исследованном диапазоне давлений и температур.

Фазовые $P-T$ диаграммы ортокарбонатов 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. 5.27). Как и ортокарбонаты щелочноземельных металлов, ортокарбонаты щелочных металлов показывают уменьшение давления стабилизации с увеличением размера катиона. При увеличении размера щелоно-земельного катиона от 1.14 Å (Ca^{2+}) до 1.32 Å (Ba^{2+}) [221] давление снижается более чем в два раза, с 13

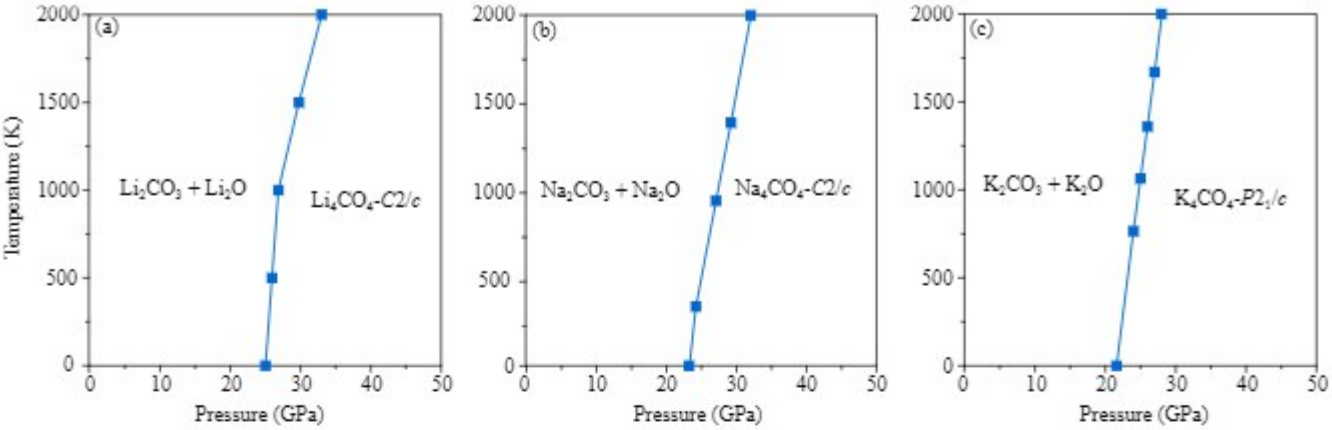


Рисунок 5.27 — Фазовые $P-T$ диаграммы Li_4CO_4 (a), Na_4CO_4 (b) и K_4CO_4 (c).

до 5 ГПа, при увеличении размера щелочного катиона от 0.9 Å (Li^+) до 1.52 Å (K^+) уменьшение не столь существенно — [221] с 21 до 25 ГПа.

5.5 Общее заключение

Стабильные структуры ортокарбонатов были обнаружены нами для всех исследованных соединений Mg_2CO_4, Ca_2CO_4, Sr_2CO_4, Ba_2CO_4, Li_4CO_4, Na_4CO_4 и K_4CO_4. На основе наших предсказаний был проведён синтез фаз Mg_2CO_4-$P2_1/c$, Ca_2CO_4-$Pnma$ [222], Sr_2CO_4-$Pnma$ [223], а также Sr_3CO_5-$I4/mcm$ [224]. Структуры ортокарбонатов характеризуются наличием углерода в sp^3-гибридизованном состоянии. Давление стабилизации ортокарбонатов варьирует в пределах 5–70 ГПа, что существенно ниже давления стабилизации sp^3-гибридизованных структур простых карбонатов $MgCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3, котрое равно 75–140 ГПа. Структуры некоторых ортокарбонатов согласно расчётам являются стабильными при атмосферном давлении. Это подтверждается результатами экспериментов, в которых фаза Sr_2CO_4-$Pnma$ была извлечена из алмазной ячейки, без каких-либо структурных изменений [223].

Глава 6. Fe_2CO_4 и $FeCO_3$ с $[O_3C–CO_3]$-группами

В тройной системе Fe–C–O помимо традиционного карбоната $FeCO_3$ известны также $Fe_4C_3O_{12}$ и $Fe_4C_4O_{13}$ [17]. Однако эти два карбоната находятся вне рассматриваемой нами системы FeO–CO_2. В этой системе, аналогично тому как это было сделано в отношении ортокарбонатов щелочноземельных элементов, были проведены предсказания структур состава $FeCO_3$ и Fe_2CO_4.

Поиск структур проводился с использованием программных пакетов USPEX [60–62; 193] и AIRSS [63; 192] при давлениях 25, 50, 75 и 100 ГПа для состава Fe_2CO_4 и при давлениях 100, 200 и 300 ГПа для состава $FeCO_3$; рассматривались структуры, содержащие 1–4 формульных единицы в элементарной ячейке.

Хорошо известно, что стандартные расчёты в рамках теории функционала плотности имеют тенденцию к излишней делокализации электронных состояний переходных металлов, что не позволяет корректно описывать системы с сильно локализованными d-электронами. В силу этого, для более точного описания свойств рассматриваемых структур использовался метод Дударева DFT+U [225]. В нашем исследовании значение параметра U было установлено равным 2 эВ, поскольку согласно результатам работы [226] это значение даёт наилучшее согласие с экспериментальными данными относительно давления перехода $FeCO_3$ из высоко-спинового в низко-спиновое состояние.

Для оценки термической стабильности предсказанных структур, использовалось МД-моделирование на базе теории функционала плотности. МД-расчёты были проведены при температуре 300, 1000 и 2000 K. При температурах 300 и 1000 K общее время моделирования составляло 10 пс, а при 2000 K — 20 пс.

Предсказание структур Для Fe_2CO_4 в качестве наиболее выгодной была обнаружена структура с симметрией $P\bar{1}$. Эта структура характеризуется самой низкой энтальпией во всем диапазоне давлений 10–100 ГПа (Рис. 6.1a). Структуры аналогичные Ca_2CO_4-$Pnma$ и Mg_2CO_4-$Pnma$ также были выявлены в ходе предсказания, однако они обладают более высокими энтальпиями по сравнению с Fe_2CO_4-$P\bar{1}$. Структура Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ динамически стабильна, о чем свидетельствует отсутствие мнимых частот на дисперсионных кривых фононов (Рис. 6.1b).

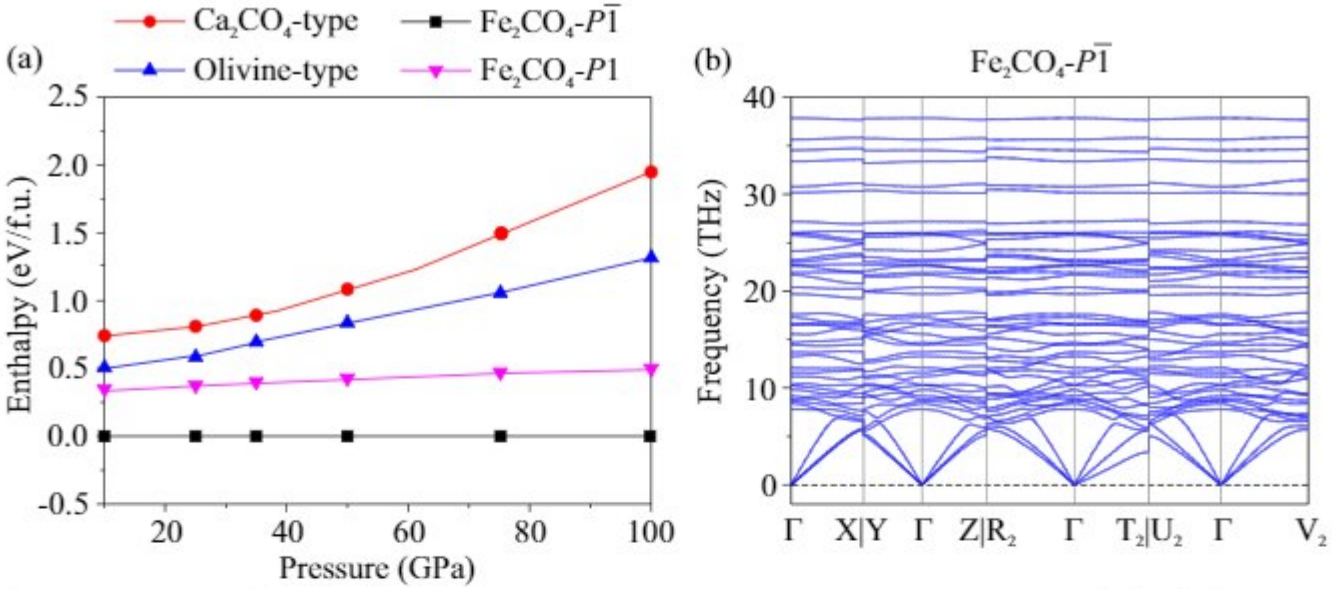


Рисунок 6.1 — Зависимости энтальпий от давлений структур Fe_2CO_4 (a) и дисперсионные кривые фононов Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ при 50 ГПа (b).

В расчетах DFT+U полная энергия структуры сильно зависит от поправки Хаббарда (U). Расчёт энтальпии и энергии Гиббса реакции разложения Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ на смесь карбоната и оксида оказывается затруднительным в силу того, что с одной стороны поправка Хаббарда для различных структур должна иметь различные значения, а с другой — расчёт полной энтальпии реакции требует одинаковых поправок для всех участвующих фаз. Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ оказывается стабильным как без учёта поправки Хаббарда (U = 0), так и с U = 2 эВ, однако давления стабилизации существенно отличаются. В первом случае оно равно 40 ГПа, во втором случае — 100 ГПа (Рис. 6.2).

Описание структуры Fe_2CO_4 Структурные данные Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ приведены в Таблице 11. В отличие от ортокарбонатных щелочно-земельных элементов в структуре Fe_2CO_4-$P\bar{1}$, представлены не $[CO_4]$-тетраэдры, а $[O_3C–CO_3]$ группы, в которых два $[CO_3]$-треугольника соединены ковалентной связью C–C (Рисунок Б.50). Такая $[C_2O_6]$ группа может быть названа *ортооксалатной*. Нами не было обнаружено примеров неорганических соединений с ортооксалатными группами. Однако существует органический ортооксалат, 2,5,7,10,11,14-гексаокса[4.4.4]пропеллан [227].

При давлении 50 ГПа длина связи C–C в $[O_3C–CO_3]$ группе равна 1.53 Å, а расстояния C–O изменяются в пределах 1.35–1.40 Å. В упоминавшемся органическом ортооксолате длины связей C–C и C–O равны 1.55 Åи 1.395 Å,

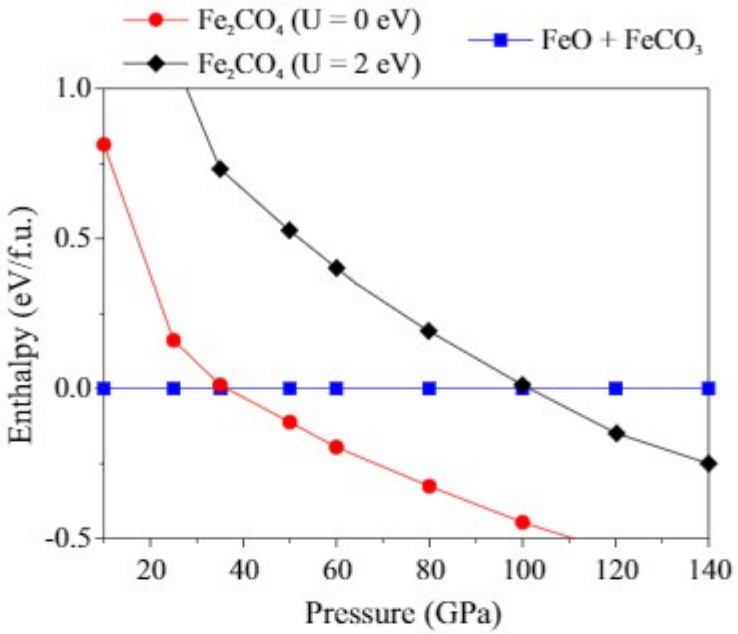


Рисунок 6.2 — Зависимость энтальпии от давления для Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ относительно механической смеси FeO + $FeCO_3$.

соответственно. В кристаллической структуре сидерита $FeCO_3$-$R\bar{3}c$ длина связи C–O ожидаемо короче и равна 1.27 Å при 50 ГПа.

Кристаллическую структуру Fe_2CO_4-$P\bar{1}$, как и структуру сидерита ($FeCO_3$-$R\bar{3}c$), можно описать с позиции плотнейших упаковок. В этом случае, массив атомов кислорода соответствует слегка искаженной гексагональной плотнейшей упаковке. Половина октаэдрических пустот занята атомами Fe, а 1/8 часть – ковалентно связанными атомами углерода, входящими в состав ортооксалатных групп. В структуре можно выделить слои A и B, сложенные октаэдрами атомов кислорода, часть которых заполнена (Рис. 6.3a). В слое A половина октаэдров заполнена атомами Fe; октаэдры соединены в цепочки, как показано на Рисунке 6.3b. В слое B также половина октаэдров заполнена атомами Fe, а четверть октаэдров – группами C–C (Рис. 6.3c). Можно также выделить слои A' и B', аналогичные слоям A и B , но сдвинутые на один октаэдр (Рис. 6.3a).

Атомное окружение железа имеет некоторое сходство с известным ферриоксалат-анионом $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ [228], представленном в тригидрат трис(оксалато)феррате(III) калия, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$. В этом комплексе железо находится в октаэдрической координации с расстоянием Fe–O близким к 2 Å. Ферриоксалат-анион состоит из $[FeO_6]$ октаэдра и трёх $[C_2O_4]^{2-}$ оксалатных групп, выступающих в роли бидентатных лигандов, в Fe_2CO_4-$P\bar{1}$

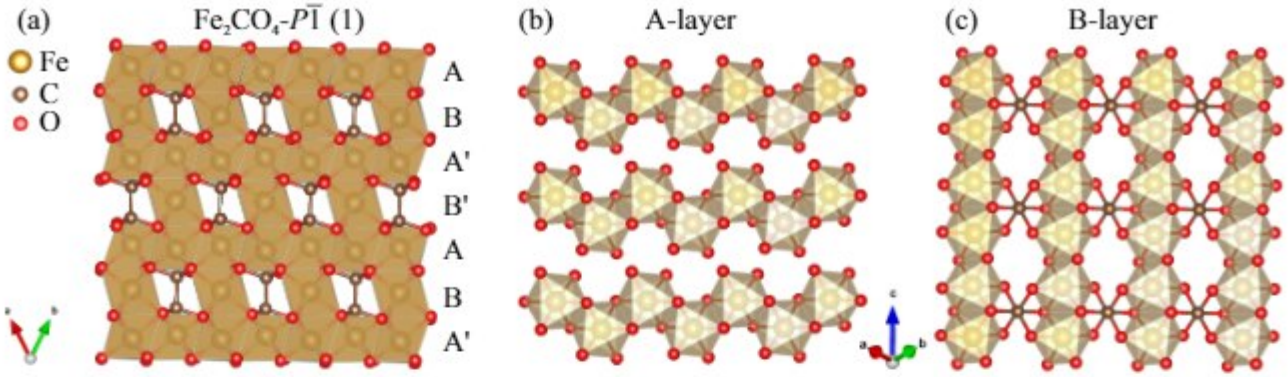


Рисунок 6.3 — Структура Fe_2CO_4-$P\bar{1}$.

Таблица 11 — Структурные данные Fe_2CO_4 и $FeCO_3$.

Фаза (пр.гр.)	P(ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
Fe_2CO_4-$P\bar{1}$	50	$a = 4.411$	$b = 5.038$	$c = 5.112$	Fe	0.7775	0.3775	0.0286
		α=103.63	β=115.32	γ=90.81	Fe	0.4953	0.2401	0.4757
					C	-0.091	-0.043	0.329
					O	0.290	0.294	0.748
					O	0.282	0.846	0.760
					O	0.224	0.448	0.257
					O	0.840	0.069	0.765
$FeCO_3$-$P\bar{1}$	250	$a = 3.910$	$b = 4.048$	$c = 4.157$	Fe	0.6729	0.8428	0.4959
		α = 91.75	β=116.73	γ = 118.79	C	0.8665	0.4328	0.2999
					O	0.515	0.602	0.787
					O	0.886	0.286	0.792
					O	0.188	-0.095	0.800

также представлены $[FeO_6]$ октаэдры, однако бидентатных ортооксалатных группы две $[C_2O_6]$.

Следует отметить, что помимо структуры Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ нами была обнаружена родственная ей структура с симметрией $P1$ (Рис. 6.1). В обоих структурах $P1$ и $P\bar{1}$ атомы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а атомы Fe и C–C группы заполняют O-пустоты; отличие заключается в характере заполнения пустот (Таблица 44 – Приложение А, Рисунок Б.51). Помимо $P1$ было обнаружено ещё несколько структур, отличающихся лишь характером заполнения O-пустот. На основании этого можно предполагать, что в реальной структуре Fe_2CO_4, особенно в области высоких температур будет наблюдаться частичный или полный беспорядок в распределении атомов Fe по O-пустотам.

Таблица 12 — Эффективные заряды Баадера на атомах в структуре $FeCO_3$-$R\bar{3}c$ и Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ при 50 ГПа.

$FeCO_3$		Fe_2CO_4	
Атомы	Заряд Баадера (e)	Атомы	Заряд Баадера (e)
Fe	+1.195	Fe1	+1.282
		Fe2	+1.215
C	+2.228	C	+1.609
O	−1.141	O1	-1.045
		O2	−1.078
		O3	−0.924
		O4	−1.059

Распределение электронной плотности Для анализа природы связи мы рассчитали заряды Баадера, разности плотностей зарядов (плотность в кристалле минус суперпозиция плотностей изолированных атомов) и функции локализации электронов (electron localization function, ELF) для Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ при 50 ГПа. Полученный заряд Баадера на атоме углерода в Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ равен +1.609, что ниже чем аналогичный заряд в структуре $FeCO_3$-$R\bar{3}c$, который равен +2.109. Это можно объяснить тем, что часть электронов, которая в структуре $FeCO_3$ использовалась для образования связей C–O в пределах $[CO_3]$ треугольника, в Fe_2CO_4 используется на образование связи C–C. Рассчитанные заряды Баадера других атомов приведены в Таблице 12. Как показано на Рисунке 6.4, аккумуляция заряда происходит на серединах отрезков C–C и C–O. Максимальное значение функции локализации электронов между двумя атомами углерода составляет ∼0.9, а между атомами углерода и кислорода — ∼0.7 (Рис. 6.4b). Это подтверждает, что атомы углерода в $[O_3C–CO_3]$ группе соединены ковалентной связью и следовательно угелрод находится в sp^3-гибридизированном состоянии.

Самодиффузия атомов в Fe_2CO_4 Чтобы исследовать термическую стабильность и возможные фазовые переходы в высокотемпературной области было проведено МД-моделирование Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ при давлении 50 ГПа. Хотя небольшие сдвиги и смещения атомов Fe наблюдались в ходе МД-расчёта в течение 10 пс при температурах 300 и 1000 и 2000 K, разрыва связей C–C или C–O не наблюдалось, и атомы Fe в среднем оставались примерно в исходных позициях. При 1000 K расстояния C–C варьирует в пределах 1.35 – 1.74 Å, рас-

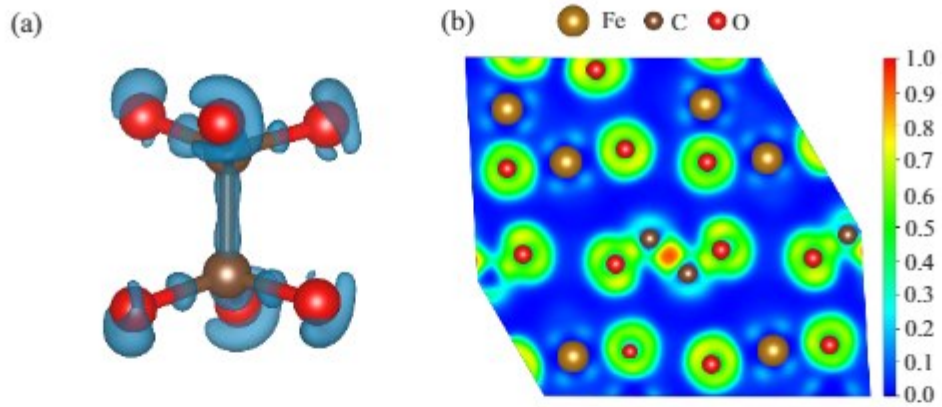


Рисунок 6.4 — Разностная карта электронной плотности (a) и (b) функции локализации электронов Fe_2CO_4-$P\bar{1}$ при 50 ГПа.

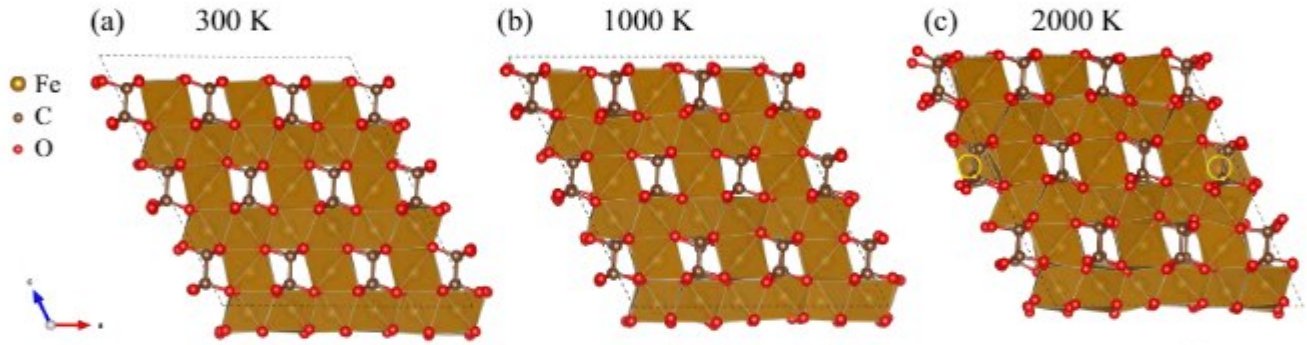


Рисунок 6.5 — Снимки Fe_2CO_4 в конце MD-расчёта при 50 ГПа и 300 (a), 1000 (b) и 2000 K (c); мигрировавшие атомы выделены желтым цветом; пунктирная линия выделяет ячейку, использовавшуюся при моделировании.

стояние C–O — в пределах 1.17 – 1.63 Å. При 2000 K эти расстояния варьируют в более широких пределах, 1.29 – 1.81 Å и 1.11 – 1.72 Å, соответственно. На Рисунке 6.5 видно, что при 2000 K происходят структурные изменения в результате которых часть атомов Fe мигрирует из одного слоя октаэдров в другой. Более тщательный анализ МД-расчёта при 2000 K показал, что процесс миграции атомов Fe является непрерывным. Подобная самодиффузия атомов наблюдается, например, в объемноцентрированной структуре железа при давлениях и температурах внутреннего ядра Земли [229]. Для карбонатных структур ничего подобного ранее не наблюдалось.

МД-расчёты Fe_2CO_4-$P1$ показали, что она также термически стабильна при 300 и 1000 K, а при 2000 K наблюдается непрерывная миграция атомов Fe (Рис.Б.52), причём более интенсивная, чем в структуре Fe_2CO_4-$P\bar{1}$.

Динамическая стабильность структур M_2CO_4, M=Mn, Co, Ni, Zn

В виду изоструктурного характера карбонатов *d*-элементов $FeCO_3$, $MnCO_3$,

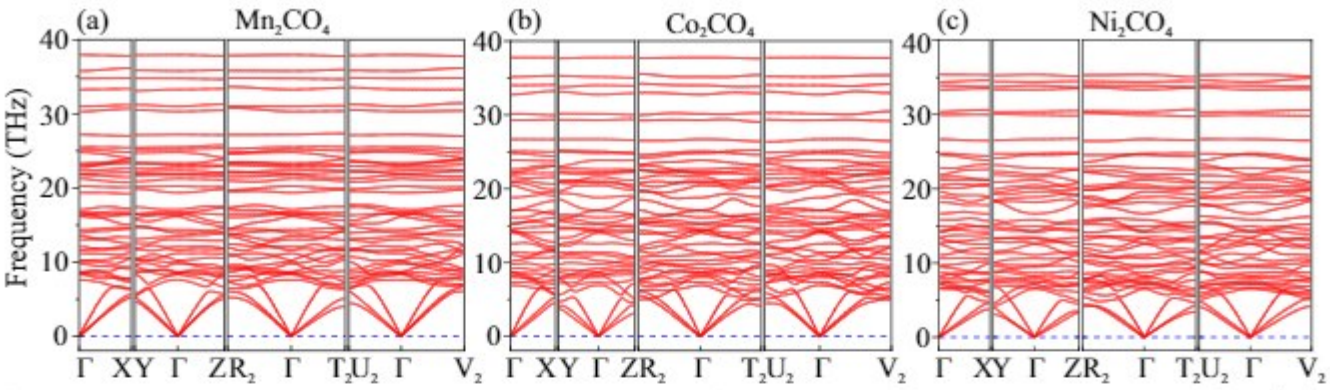


Рисунок 6.6 — Дисперсионные кривые фононов $P\bar{1}$ структур Mn_2CO_4 (a), Co_2CO_4 (b) и Ni_2CO_4 (c) при 50 ГПа.

$CoCO_3$, $NiCO_3$ и $ZnCO_3$ мы провели расчёты динамической устойчивости структуры $P\bar{1}$ для Mn_2CO_4, Co_2CO_4, Ni_2CO_4 и Zn_2CO_4.

Из четырёх перечисленных структур три оказались динамически стабильными: Mn_2CO_4-$P\bar{1}$, Co_2CO_4-$P\bar{1}$ и Ni_2CO_4-$P\bar{1}$ (Рис. 6.6). Не стабильной оказалась только структура Zn_2CO_4-$P\bar{1}$, которая в результате оптимизации переходила в структуру с изолированными $[CO_3]$-треугольниками.

Высокобарические структуры $FeCO_3$ В качестве наиболее выгодной структуры $FeCO_3$ при давлении 100 и 200 ГПа была определена структура сидерита, а при 300 ГПа была обнаружена новая структура с симметрией $P\bar{1}$ и $[O_3C\text{-}CO_3]$ группами аналогичными таковым в Fe_2CO_4. Структура $FeCO_3$-$P\bar{1}$ динамически стабильна (Рис. 6.7b) и переход от $FeCO_3$-$R\bar{3}c$ к этой структуре реализуется при давлении 275 ГПа (Рис. 6.7a). Проведённые расчёты энтальпии структур, построенных на основе sp^3-гибридизованных фаз $MgCO_3$-$C2/m$, -$P\bar{1}$, -$P2_1$ и -$Pna2_1$ [48] показали, что они энергетически невыгодны во всём диапазоне давлений.

Структурные данные $FeCO_3$-$P\bar{1}$ приведены в Таблице 11. Подобно Fe_2CO_4-$P\bar{1}$, эту структуру можно представить как заполнение O-пустот в плотнейшей гексагональной упаковке; 1/3 O-пустот заполнена атомами Fe и 1/6 часть — группами C-C. Структуру удобно описать как наложение слоёв A, A', A", и B (Рис. 6.8a). В слое A все октаэдрические пустоты заполнены атомами Fe и группами C-C, как показано на Рисунке 6.8b, тогда как в слое B все октаэдры остаются вакантными. Слои A' и A" аналогичны слою A, но сдвинуты друг относительно друг друга на один октаэдр.

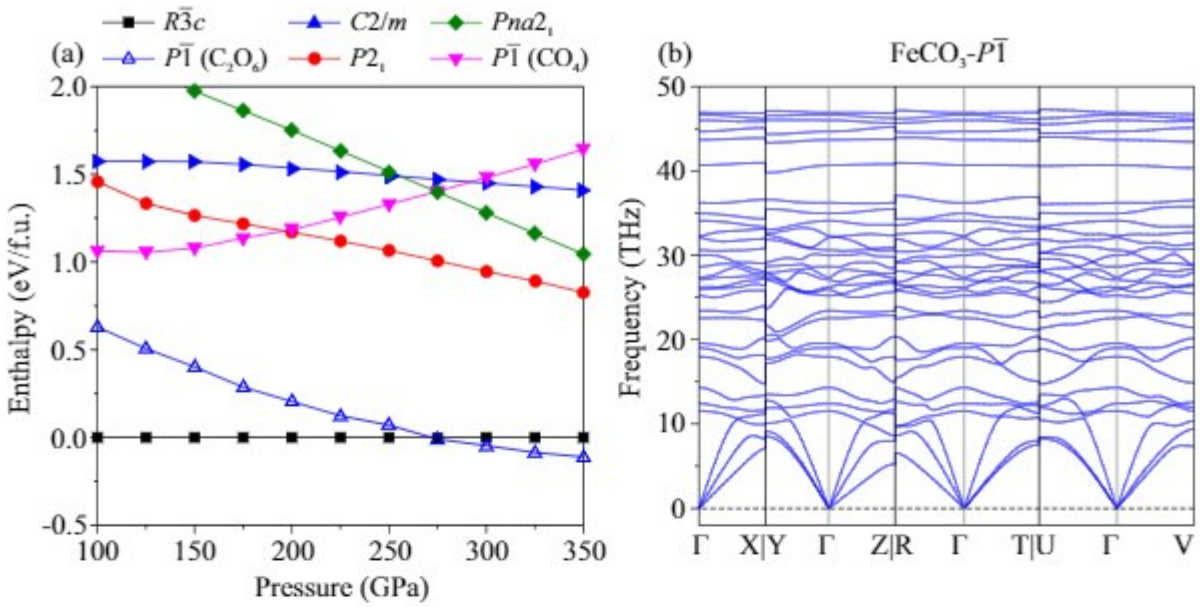


Рисунок 6.7 — Зависимости энтальпии от давления $FeCO_3$ (a) и дисперсионные кривые фононов $FeCO_3$-$P\bar{1}$ при 300 ГПа (b).

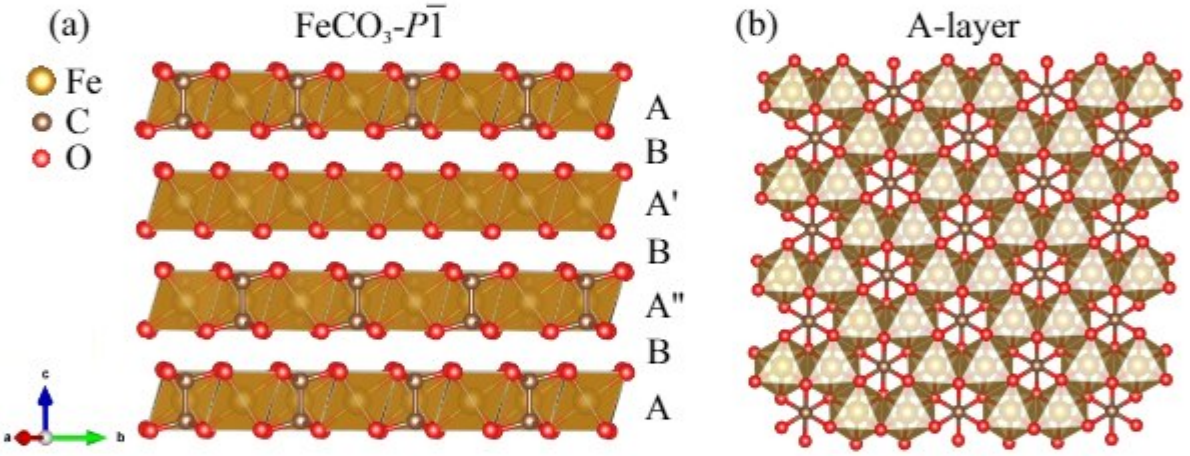


Рисунок 6.8 — Структура $FeCO_3$-$P\bar{1}$.

На основе того, что как $FeCO_3$ ($1FeO*1CO_2$) так и Fe_2CO_4 ($2FeO*1CO_2$) представляют различное заполнение O-пустот в плотнейшей упаковке атомов кислорода, можно предполагать образование дополнительных полисоматических структур состава $xFeO*yCO_2$, построенных из тех же слэбов, что и структуры $FeCO_3$ и Fe_2CO_4.

[O_3C–CO_3] группы в расплавах Ранее наличие ортооксалатных групп [O_3C–CO_3] предполагалось в расплавах и водных растворах на основе результатов МД-моделирования [230; 231]. Так Н. Соломатова с со-авторами [230] показали, что в расплаве пиролита ($NaCa_2Fe_4Mg_{30}Al_3Si_{24}O_{89}$) с 6.48 и 9.82 мас.% CO_2 при давлении 65 ГПа помимо [CO_2], [CO_3] и [CO_4] групп образуются также

группировки с полимеризованными атомами углерода, среди которых наиболее часто образуются именно группы [O_3C–CO_3], причём с ростом давления относительное количество этих групп увеличивается. Куанг и Цзе[231], исследуя реакции расплавов водорода и карбоната кальция при высоких давлениях, показали что в расплаве карбоната кальция, который исходно содержит только группы [CO_3] и [CO_4], после реакции с H_2 происходит образование сложных оксоуглеродных полимеров ([C_xO_y]), характеризующихся наличием связи C–C, среди которых фиксировались группы [O_3C–CO_3].

Глава 7. Соединения состава MC_2O_5

7.1 CaC_2O_5

Выше были рассмотрены результаты поиска стабильных структур промежуточного состава левой части фазовых диаграмм MO–CO_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) и M'2O–CO_2 (M' = Li, Na, K), среди которых оксиортокарбонаты (3:1), ортокарбонаты (2:1) и карбонаты (1:1). В настоящей главе будут представлены результаты поиска промежуточных структур в правой части системы MO-CO_2, с соотношением исходных компонентов 1:2. Стабильные структуры с таким соотношением компонентов впервые были обнаружены К. Яо с соавторами [57] для соединения CaC_2O_5 . Проведённый ими поиск с использованием программного пакета USPEX выявил структуру CaC_2O_5-Pc, стабильную при давлении выше 33 ГПа. Далее были отмечены фазовые переходы $Pc \rightarrow Fdd2 \rightarrow Pc \rightarrow C2$, реализующиеся при 38, 72 и 82 ГПа [57]. В работе была показана термодинамическая стабильность обнаруженных структур CaC_2O_5 при 0 и при 2000 К, однако расчёт моновариантных кривых равновесия не производился. Во всех обнаруженных модификациях CaC_2O_5, углерод находится в тетраэдрической координации, но в отличие от структур Ca_3CO_5 и Ca_2CO_4, $[CO_4]$-тетраэдры полимеризованы в двумерные слои (в структурах Pc и $C2$) или разорванный трёхмерный каркас (в структуре $Fdd2$).

Совместно с коллективом проф. Б. Винклера (Университет Гёте, Гамбург, Германия) нами был проведены эксперименты в алмазной ячейке, направленные на проверку теоретических предсказаний [232]. В результате при давлении 34–45 ГПа и нагреве до 3000 К была получена новая структура CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ [57]. Подобно теоретически предсказанным структурам CaC_2O_5 она характеризуется наличием полимеризованных тетраэдров, однако в этом случае тетраэдры соединены в т.н. *комплексный тетраэдр* $[C_4O_{10}]$, состоящий из четырёх $[CO_4]$ тетраэдров.

Недавно в работе Д. Спара со соавторами впервые была показано возможность полимеризации $[CO_3]$-треугольников [233]. Авторами цитируемой работы при 30 ГПа была синтезирована фаза SrC_2O_5-$P2_1/c$, в структуре которой два $[CO_3]$-треугольника соединены через мостиковый атом кислоро-

да, подобно тому как это имеет место в структуре пиробората $Sr_2[B_2O_5]$ в отношении $[BO_3]$-треугольников [234]. По аналогии с боратами синтезированная фаза была названа пирокарбонатом. В работе Д. Спара с соавторами [233] было сделано предположение относительно стабильности аналогичной структуры для CaC_2O_5. На основе расчетов в рамках теории функционала плотности авторы показали, что в области низких давлений изоструктурная фаза CaC_2O_5-$P2_1/c$ энергетически более выгодна, чем полученная в эксперименте $I\bar{4}2d$ [233]. Необходимо отметить, что в этих расчётах не была показана стабильность CaC_2O_5-$P2_1/c$ относительно реакции разложения на $CaCO_3 + CO_2$, также как и не рассматривалось влияние температуры.

Руководствуясь имеющимися результатами, нами был проведён детальный поиск кристаллических структур CaC_2O_5, позволивший выявить новые модификации. Поиск структур CaC_2O_5 проводился в два этапа. На первом этапе выполнялось предсказание методом AIRSS [63; 192] при давлениях 0, 15, 25, 50, 75 и 100 ГПа; на втором этапе – методом USPEX [60–62; 193], причём наиболее энергетические выгодные структуры, выявленные на первом этапе, а также структуры из работы К.Яо с соавторами [57], использовались в качестве затравочных при этих предсказаниях. При расчёте энергиий Гиббса реакций образования предсказанных структур, углекислый газ рассматривался в трёх модификациях, $Pa\bar{3}$ (CO_2-I) [235], $P4_2/mnm$ (CO_2-II) [236] и $I\bar{4}2d$ (CO_2-V) [237]. При расчёте фононных спектров использовалась суперячейка 2×2×2 для $CaCO_3$-$Pnma$, CO_2-$P4_2/mnm$, и CO_2-$I\bar{4}2d$, 2×2×1 – для CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ CaC_2O_5-$C2$, 1×2×2 – для CaC_2O_5-Pc, и 1×1×1 – для CaC_2O_5-$Fdd2$ [57].

Предсказание структур В результате проведённого поиска структур при давлениях 0 и 15 ГПа были выявлены энергетически выгодные структуры с пространственными группами симметрии $Fdd2$ и Cc. При давлении 25 и 50 ГПа была выявлена полученная в эксперименте фаза $I\bar{4}2d$ и две другие модификации $Fd\bar{3}m$ и $C2$ с подобными ей структурами. Обнаруженные структуры $Fdd2$ и $C2$ отличаются от структур с той же симметрией, предсказанных К. Яо с соавторами [57], поэтому редсказанные нами структуры были обозначены CaC_2O_5-$Fdd2$-l и CaC_2O_5-$C2$-l. Хотя CaC_2O_5-$C2$-l является наиболее энергетически выгодной структурой, разница энтальпий структур $C2$-l, $I\bar{4}2d$ и $Fd\bar{3}m$ не превышает 20 мэВ при 25 ГПа (Рис. 7.1b). При 75 и 100 ГПа в качестве

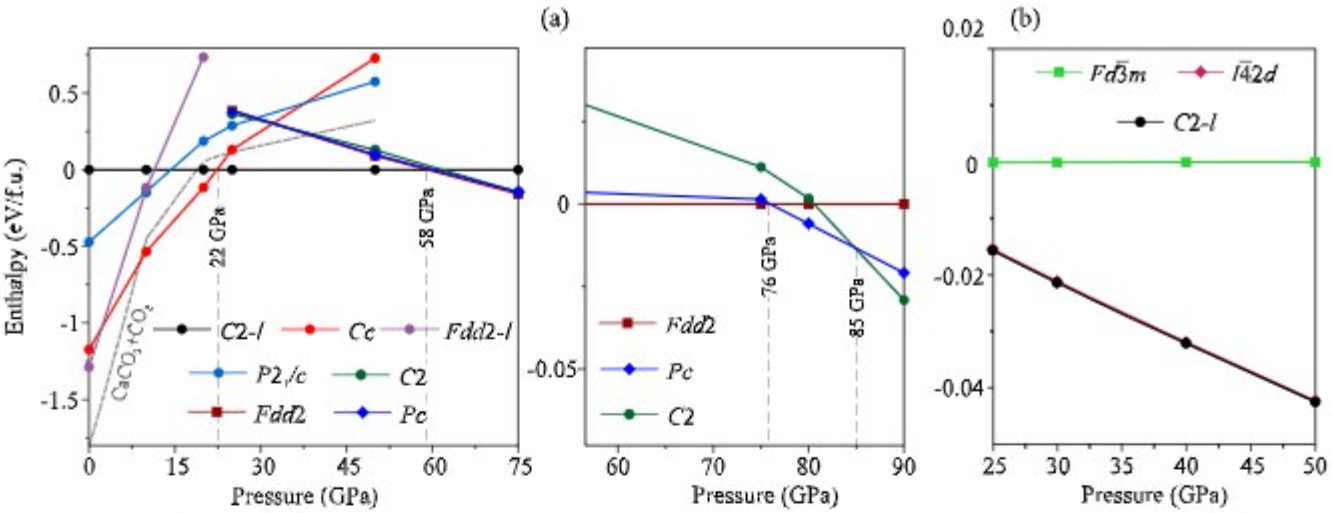


Рисунок 7.1 — (a) Зависимости энтальпии от давления для структур CaC_2O_5, нормированные на энтальпию $C2$-l и $Fdd2$; (b) зависимости энтальпии от давления для модификаций $I\bar{4}2d$, $C2$-l и $Fd\bar{3}m$.

структур с наименьшей энтальпией были выявлены ранее известные структуры $Fdd2$ и $C2$, соответственно.

Несмотря на то, что структура $Fdd2$-l при 0 ГПа является наиболее энергетически выгодной её энтальпия выше энтальпии механической смеси ($CaCO_3$ + CO_2) (Рис. 7.1 и Рис. Б.53). Структура CaC_2O_5-Cc становится стабильна относительно распада на $CaCO_3$ (арагонит)+CO_2-II, начиная с давления 9 ГПа (Рис. 7.1 и Рис. Б.53). При давлениях 22 , 58, 76 и 85 ГПа происходят фазовые переходы CaC_2O_5-Cc $\rightarrow$ CaC_2O_5-$C2$-l $\rightarrow$ CaC_2O_5-$Fdd2$ $\rightarrow$ CaC_2O_5-Pc $\rightarrow$ CaC_2O_5-$C2$ (Рис. 7.1) Фазы CaC_2O_5-$P2_1/c$ изоструктурная SrC_2O_5-$P2_1/c$ [233] характеризуется более высокой энтальпией, чем CaC_2O_5-Cc и чем механическая смесь ($CaCO_3$+CO_2).

Рассчитанные дисперсионные кривые фононов показывают динамическую стабильность структуры Cc при давлениях 10 и 20 ГПа, тогда как при давлениях 0 ГПа фононные спектры характеризуются наличием мнимых частот (Рис. 7.2), что предполагает аморфизацию или распад пирокарбонатной структуры при декомпрессии. CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ и CaC_2O_5-$C2$-l динамически стабильны выше 20 ГПа, однако теряют устойчивость ниже этого давления (Рис. 7.4 и Рис. 7.3). Структура CaC_2O_5-$Fd\bar{3}m$ динамически нестабильна, её фононные спектры характеризуется наличием мнимых частот при 25 ГПа (Рис. Б.54). Можно предположить, что эта структура является незакаливаемой высокотемпературной модификацией и образуется при нагревании модификаций $C2$-l или $I\bar{4}2d$. Динамическая нестабильность $Fd\bar{3}m$ не позволяет проверить это спекуля-

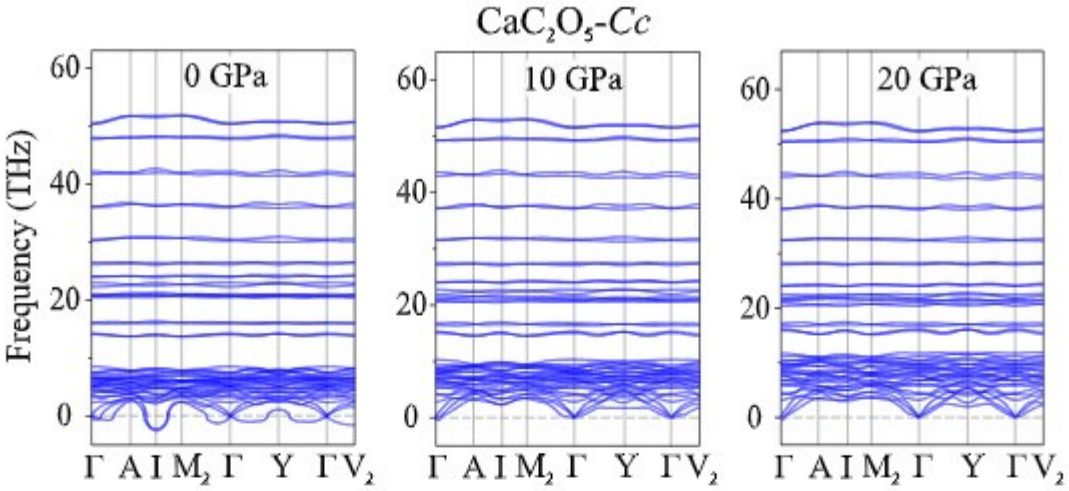


Рисунок 7.2 — Дисперсионные кривые фононов CaC_2O_5-Cc при различных давлениях.

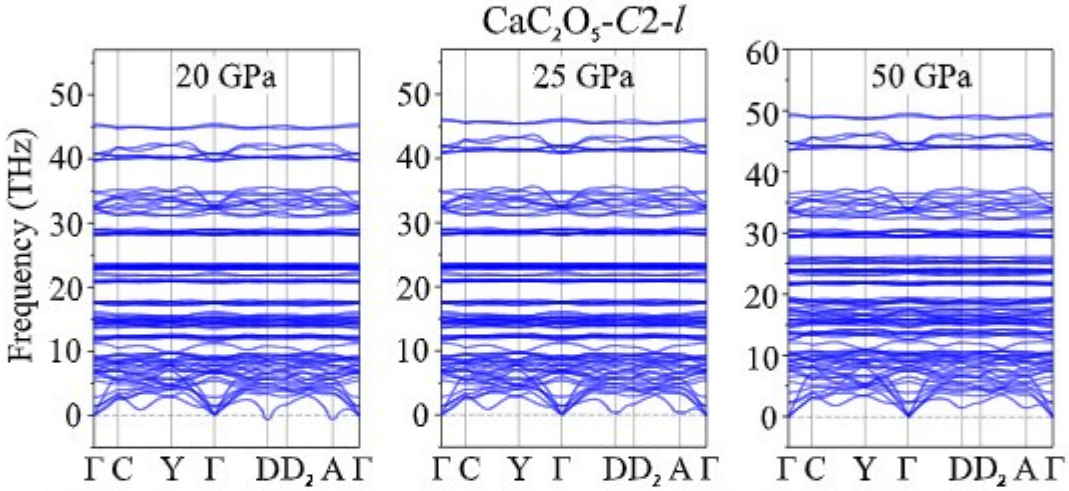


Рисунок 7.3 — Дисперсионные кривые фононов CaC_2O_5-$C2$-l при различных давлениях.

тивное предположение. Динамическая стабильность предсказанных ранее фаз CaC_2O_5-$Fdd2$, -Pc и -$C2$ [57] показана на Рисунке Б.55.

Описание структур Структурные данные предсказанных фаз, CaC_2O_5-Cc, CaC_2O_5-$Fd\bar{3}m$, CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ и CaC_2O_5-$C2$-l, приведены в Таблице 45 — Приложение А.

В структуре Ca-пирокарбоната (CaC_2O_5-Cc) представлены пирогруппы $[C_2O_5]$ аналогичные таковым SrC_2O_5-$P2_1/c$ [233], при этом катионные массивы и расположение пирогрупп в этих структурах существенно отличается (Рис. Б.56). Структуру Ca-пирокарбоната можно представить как алмазоподобный каркас атомов Ca, в октаэдрических и тетраэдрических пустотах которого расположены пирогруппы (Рис. 7.5а). Гексагональные каналы в подрешётке

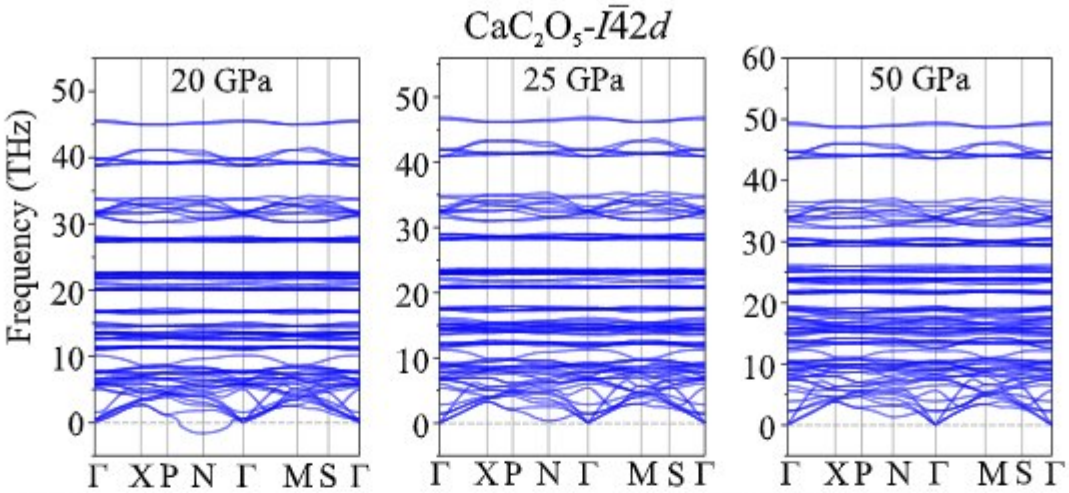


Рисунок 7.4 — Дисперсионные кривые фононов CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ при различных давлениях.

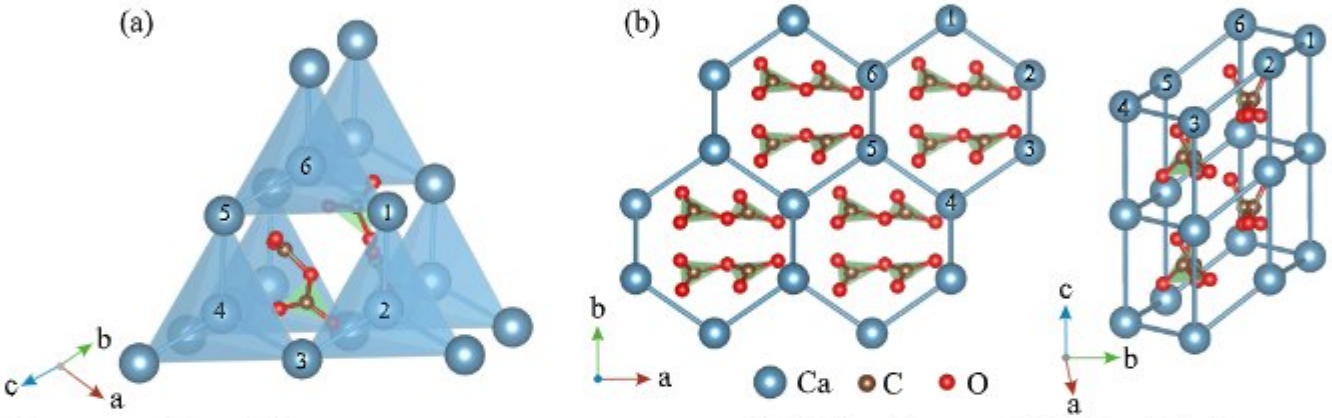


Рисунок 7.5 — Кристаллическая структура CaC_2O_5-Cc при 15 ГПа; (a) Ca-подрешётка алмазного типа с пирогруппами в октаэдрических и тетраэдрических пустотах; (b) гексагональные каналы в Ca-подрешетке и находящиеся в них $[C_2O_5]$ пирогруппы.

атомов Ca, заполненные $[C_2O_5]$ группами хорошо видны в проекции (001), показанной на Рисунке 7.5b.

В пирокарбонатной структуре CaC_2O_5-Cc длины связей C–O между атомом углерода и концевыми атомами O варьируют в пределах 1.23–1.27 Å. Длины связей C–O между атомом углерода и мостиковыми атомами кислорода несколько больше — 1.34–1.41 Å. Углы C–O–C варьируют в диапазоне 112–130° при 15 ГПа, таким образом, отклонение от углов идеального треугольника не превышает 10°.

В структуре Ca-пирокарбоната атомы кальция окружены восемью атомами кислорода, а соответствующий многогранник топологически соответствует

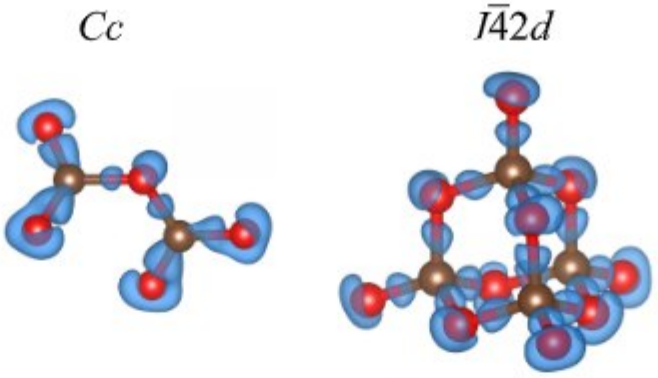


Рисунок 7.6 — Изоповерхность разностной карты электронной плотности в структурах CaC_2O_5-Cc и -$I\bar{4}2d$; на изоповерхности показаны те области, в которых электронная плотность больше, чем полученная при перекрытии электронных плотностей невзаимодействующих атомов.

кубической антипризме (Рис. Б.57). Длины связей Ca–O варьируют в пределах 2.3–2.5 Å при 15 ГПа.

Структуры $I\bar{4}2d$ и $C2$-I содержат полимеризованные $[CO_4]$-тетраэдры, образующие пирамидальные $[C_4O_{10}]$ анионные группы. Эти структуры похожи друг на друга и отличаются небольшим поворотом анионных групп $[C_4O_{10}]$ (Рис. Б.58). Проведенный анализ распределения электронной плотности подтвердил ковалентную природу связей C–O в анионных группах структур Cc и $I\bar{4}2d$ (Рис. 7.6).

С увеличением давления структура Ca-пирокарбоната с sp^2-гибридизованным углеродом переходит в структуры, характеризующиеся sp^3-гибридизацией, $I\bar{4}2d$, $Fdd2$, Pc и $C2$ (Рис. Б.59). По мере увеличения давления сначала появляется структура с пирамидальными группами ($I\bar{4}2d$), затем – структура с разорванным каркасом ($Fdd2$), и затем – структуры с двумерными слоями (Pc и $C2$). Каркасня структура $Fdd2$ может быть построена путём соединения пироксеноподобных цепочек $[CO_4]$ тетраэдров, лежащих в плоскостях [100] и [01$\bar{1}$]. Было также обнаружено, что при энергетической оптимизации вне своего полят стабильности структура Ca-пирокарбоната самопроизвольно трансформируется в структуру $Fdd2$ с образованием промежуточной структуры Cc-I[1] (Рис Б.60).

Фазовая $P-T$ диаграмма Учитывая энергию нулевых колебаний, давление термодинамической стабилизации Ca-пирокарбоната равно 10 ГПа (рис. 7.7).

[1] I в данном случае обозначает *промежуточный* от англ. intermediate

Согласно расчетам свободной энергии Гиббса, с ростом температуры это значение плавно увеличивается. Ca-пирокарбонат термодинамически стабилен до 21–29 ГПа в интервале температур 0–2500 K, при более высоких давлениях он переходит в структуру $C2$-l при низких температурах и в структуру $I\bar{4}2d$ – при высоких температурах. Свободные энергии Гиббса фаз $C2$-l и $I\bar{4}2d$ характеризуются близкими значениями при низких температурах (Рис. Б.61). При 0 K в диапазоне давлений 25–60 ГПа, энергия фазы $C2$-l ниже энергии $I\bar{4}2d$ всего на доли мэВ/ф.е., что близко к погрешности метода. При 300 K, энергия Гиббса $I\bar{4}2d$ ниже энергии $C2$-l на ∼1 мэВ/ф.е. С увеличение температуры, разница энергий увеличивается и достигает 10 мэВ/ф.е. при 2000 K. Эксперименты в алмазной ячейке, в которых автор диссертации принимал участие, подтвердили стабильность фазы $I\bar{4}2d$ [232] при давлениях 34 и 45 ГПа. В этих экспериментах использовался лазерный нагрев и в зоне нагрева температура достигала 2000–3000 K. Можно предполагать, что при меньшей температуре или же при медленной закалке возможно появление фазы $C2$-l.

Выше 59 ГПа фаза $I\bar{4}2d$ переходит в $Fdd2$ (Рис. 7.7). Давление перехода практически не зависит от температуры. При увеличения давления в низкотемпературной области, $Fdd2$ переходит в Pc, которая при дальнейшем сжатии переходит в $C2$. В высокотемпературной области $Fdd2$ напрямую переходит в $C2$, без образования Pc. Нонвариантная точка равновесия фаз $Fdd2$, $C2$ и Pc находится при 78 ГПа и 514 K. По мере увеличения температуры, давление перехода $Fdd2 \rightarrow C2$ увеличивается, достигая 90 ГПа при 2500 K (Рис. 7.7).

Спектры комбинационного рассеяния Чтобы упростить идентификацию предсказанных фаз в будущих экспериментах, был проведён рассчёт КР-спектров (Рис. 7.8). Согласно теории групп, для Ca-пирокарбоната характерно 55 рамановских активных мод, $\Gamma = 22A' + 23A''$. При 15 ГПа наиболее интенсивная полоса, расположенная при 1475 см$^{-1}$ (A′), соответствует моде симметричного растяжения связи C–O–C в пирогруппе (Рис. Б.62). Вторая и третья по интенсивности моды появляются при 1071 и 919 см$^{-1}$, соответственно. Кроме того, структура пирокарбоната имеет характеристические рамановские моды в высокочастотной области при 1735 см$^{-1}$ и 1665 см$^{-1}$. Качественно, положение и интенсивности мод, характерных для колебаний пирогруппы [C_2O_5] в Ca-пирокарбонате, соответствуют таковым в Sr-пирокарбонате [233].

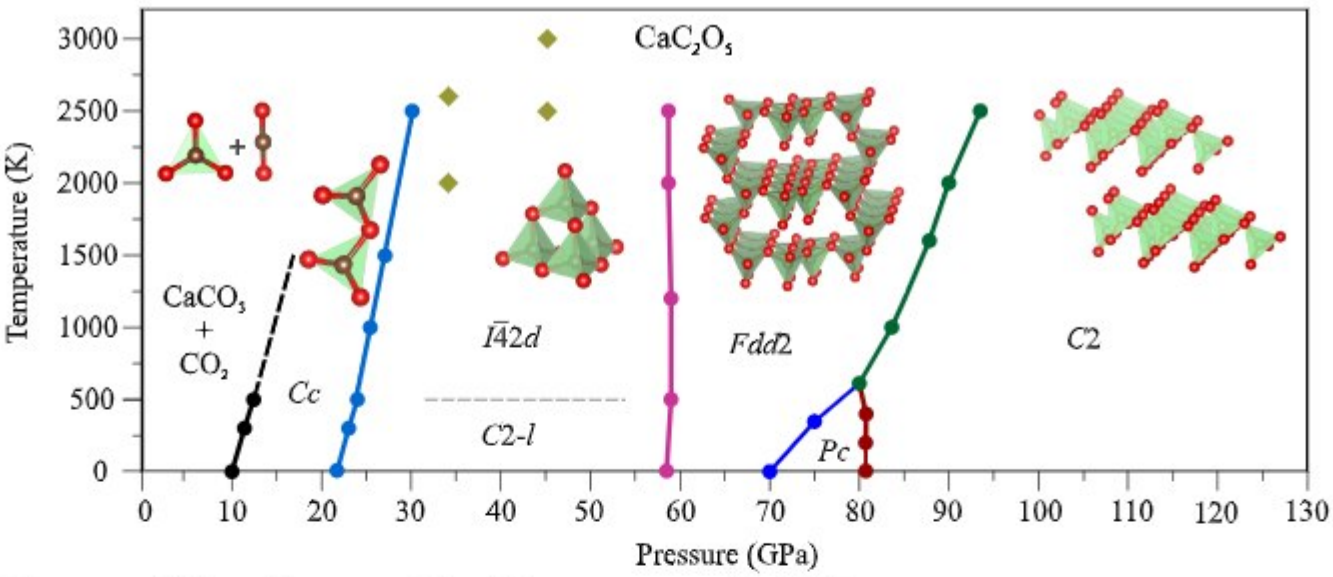


Рисунок 7.7 — Фазовая $P-T$ диаграмма CaC_2O_5 с вынесенными анионными группами; ромбики оливкового цвета соответствуют условиям синтеза фазы $I\bar{4}2d$ в работе [232]

Неприводимое представление для рамановских активных мод структуры CaC_2O_5-$Fdd2$ следующее: $\Gamma = 10A_1 + 11A_2 + 12B_1 + 12B_2$. Характеристические рамановские моды фазы $Fdd2$ проявлены при 943, 964 и 1011 см$^{-1}$ при 65 ГПа. Анализ симметрийного представления CaC_2O_5-Pc, -$C2$ даёт рамановски активные моды $\Gamma = 22A' + 23A''$ и $\Gamma = 10A + 11B$, соответственно. Наиболее интенсивные моды CaC_2O_5-Pc проявлены при 800, 885 и 912 см$^{-1}$ при 75 ГПа; для CaC_2O_5-$C2$ — при 953, 923 и 780 см$^{-1}$ при 100 ГПа (Рис. 7.8).

Структурный тренд CaC_2O_5 Обнаруженная структура CaC_2O_5-Cc, вместе со SrC_2O_5-$P2_1/c$, открывает новый класс пирокарбонатных соединений. Ca-пирокарбонат, в структуре которого углерод находится в sp^2-гибридизованном состоянии, стабилизируется начиная с давления ~10 ГПа и предваряют появление sp^3-гибридизированных структур. Структуры CaC_2O_5 с sp^3-гибридизованным углеродом характеризуются тремя основными типами полимеризации $[CO_4]$-тетраэдров: изолированные группы, бесконечные слои и бесконечный (оборванный) каркас. С учётом цепочек $[CO_4]$-тетраэдров, представленных в $CaCO_3$-$P2_1/c$, и изолированных тетраэдров, представленных в Ca_2CO_4-$Pnma$, можно заключить, что промежуточные соединения системы CaO–CO_2 проявляют все основные типы полимеризации тетраэдров характерные для силикатов. При этом, для CaC_2O_5 структурная аналогия с силикатами ограничена. Пирамидальная группа из четырех тетраэдров, реализованная в

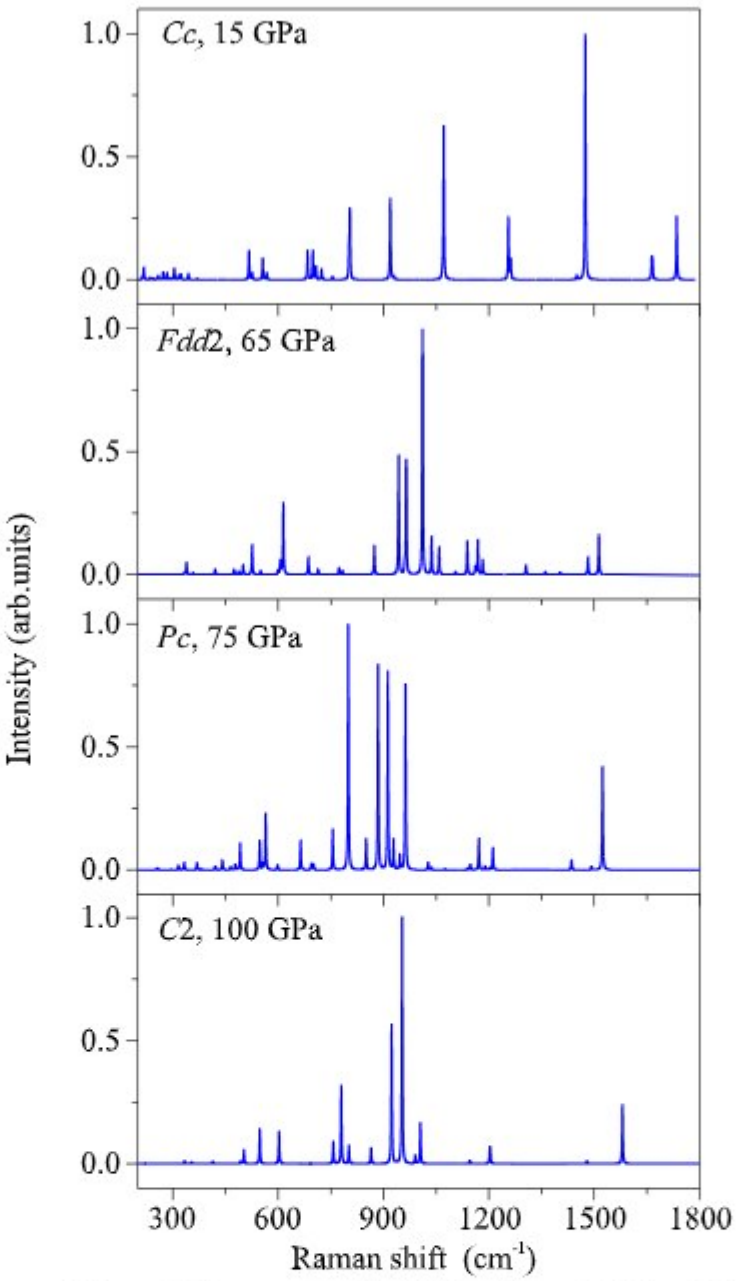


Рисунок 7.8 — КР-спектр CaC_2O_5-Cc, -$Fdd2$, -Pc, -$C2$.

фазе $I\bar{4}2d$, не характерна для силикатов, хотя известен силикат кайнозит в структуре которого представлено кольцо из четырех $[SiO_4]$ тетраэдров [238]. Здесь можно отметить, что пирамидальная группа не является уникальной, она представлена, например, в структуре P_2O_5 [239]. Слои $[CO_4]$ тетраэдров в структурах $C2$ и Pc имеют не плоскую, а ступенчатую форму; безводные слоистые силикаты существенно отличаются от CaC_2O_5 по топологии, хотя некоторые из них, например $Ba[Si_2O_5]$ [240], также характеризуются не плоской формой слоёв. Каркасные силикаты с соотношением O:(Si,Al)>2 встречаются редко и имеют сложное строение; аналогов структуры $Fdd2$ среди них обнаружено не было. Однако, каркасы некоторых из этих силикатов, например минерала

нептунита $KNa_2Li(Fe, Mn, Mg)_2Ti_2[Si_8O_{22}]O_2$ [241], также как и каркас CaC_2O_5, могут быть построены путем соединения пироксеноподобных цепочек [241].

Появление CaC_2O_5 в провинциях низких сдвиговых скоростей Вскоре после появления результатов нашей работы, Х. Вангом с соавторами был проведён расчёт скоростей прохождения сейсмических волн для фаз CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$, $C2$-1, Cc и $Fdd2$ [242]. Авторами было показано, что изменение скорости сейсмических волн при переходе $Cc \rightarrow I\bar{4}2d$ (CaC_2O_5-$C2$-1) согласуется со скачком скоростей, наблюдающемся в переходной зоне мантии Земли на глубине 660 км. Более того, при переходе $Fdd2 \rightarrow C2$ при давлении 70 ГПа, скорость поперечных волн уменьшается на 7.4 %, а плотность увеличивается на 5.8 %, что согласуется с характеристиками крупных мантийных провинций низких сдвиговых скоростей. Скорость прохождения поперечных волн в фазе $I\bar{4}2d$ очень близка к таковой в кубическом Ca-перовските, рассматриваемом в качестве одной из основных фаз этих провинций. Таким образом обнаруженные фазы CaC_2O_5 дают альтернативный вариант объяснения появления провинций низких сдвиговых скоростей, при этом остаётся неясным каким образом можно обеспечить столь высокие концентрации углерода, необходимые для образования этих провинций.

7.2 MgC_2O_5, SrC_2O_5, BaC_2O_5

Аналогично CaC_2O_5, предсказание структур MgC_2O_5, SrC_2O_5 и BaC_2O_5 проводилось в два этапа с использованием программных пакетов USPEX и AIRSS при давлениях 0, 15, 25, 50, 75 и 100 ГПа. При расчёте фононных спектров и энергий Гиббса использовались суперячейки 2×2×2 – для $SrCO_3$-$Pnma$, $SrCO_3$-$Pmmn$, $BaCO_3$-$Pnma$, $BaCO_3$-$Pmmn$, SrC_2O_5-Pc, CO_2-$P4_2/mnm$, CO_2-$I\bar{4}2d$, 2×2×1 – для SrC_2O_5-$P\bar{1}$, SrC_2O_5-$C2$, 2×1×2 – для SrC_2O_5-Cc, 2×1×1 – для SrC_2O_5-$P2_1/c$, BaC_2O_5-$P2_1/c$ и 1×1×1 – для SrC_2O_5-$Fdd2$ and BaC_2O_5-$Fdd2$.

Предсказание структур Термодинамически стабильных структур MgC_2O_5 не было выявлено во всё исследованном интервале давлений, что согласуется с результатами работы К.Яо с соавторами [57].

Для SrC_2O_5 наиболее энергетически выгодными структурами при 0 и 10 ГПа являются $P1$ и $P\bar{1}$, соответственно. При 25 ГПа в качестве наиболее выгодной была выявлена синтезированная в эксперименте фаза $P2_1/c$ [233]. При 50, 75 и 100 ГПа наиболее энергетически выгодны структуры с симметрией $C2/c$, $Fdd2$, и $C2$, соответственно. Для BaC_2O_5 при давлениях 0 и 15 ГПа наиболее выгодной является структура $P\bar{1}$, при 25 ГПа – $P2_1/c$, аналогичная таковой SrC_2O_5, при 50 и 75 ГПа – $Fdd2$, при 100 ГПа – $C2$.

Зависимости энтальпии от давления для предсказанных структур SrC_2O_5 и BaC_2O_5 представлены на Рисунке 7.9. Структура SrC_2O_5-$P\bar{1}$ становится энергетически выгоднее смеси $SrCO_3$+CO_2, начиная с давления 7 ГПа (Рис. 7.9a). При 17 ГПа, SrC_2O_5-$P\bar{1}$ переходит в SrC_2O_5-$P2_1/c$, что согласуется с экспериментальными результатами [233]. При 33 ГПа, SrC_2O_5-$P2_1/c$ переходит в фазу $Fdd2$, которая при 90 ГПа трансформируется в фазу $C2$, устойчивую относительно разложения по меньшей мере до 100 ГПа. Модификации SrC_2O_5 изоструктурные CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ [232], CaC_2O_5-Cc и $SrSi_2O_5$-$Cmcm$ [243] энергетически менее выгодны, по сравнению с предсказанными модификациями, однако энтальпия SrC_2O_5-Cc в диапазоне давлений 0–10 ГПа близка по значению к энтальпии структуры $P\bar{1}$ с разницей всего в 20 мэВ.

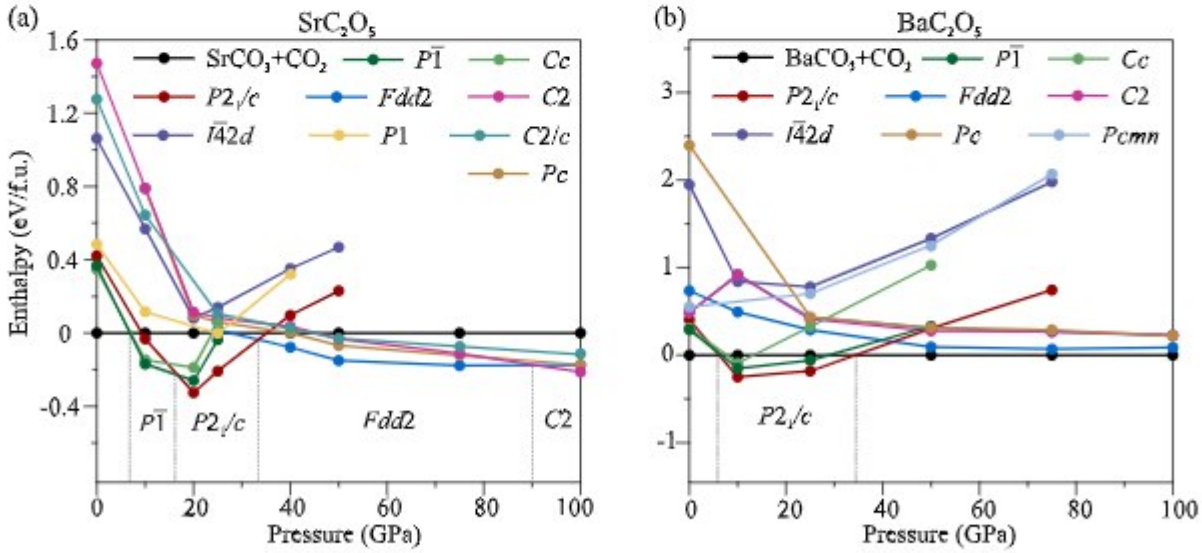


Рисунок 7.9 — Зависимости энтальпии от давления модификаций SrC_2O_5 (a) и BaC_2O_5 (b) нормализованные на энтальпию механической смеси $SrCO_3$+CO_2 и $BaCO_3$+CO_2.

Для BaC_2O_5 только структура $P2_1/c$ оказалась энергетически выгоднее смеси $BaCO_3$+CO_2. Эта структура стабильна в диапазоне давлений 6–34 ГПа, при более высоких давлениях она проигрывает по энергии смеси $BaCO_3$+CO_2 (Рис. 7.9b). Как и в случае SrC_2O_5, модификации BaC_2O_5 изоструктурные CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ [232], CaC_2O_5-Cc и $BaSi_2O_5$-$Pcmn$ [240] являются энергетически невыгодными (Рис. 7.9b).

Структурные данные SrC_2O_5-$P2_1/c$, -$Fdd2$, -$C2$ и BaC_2O_5-$P2_1/c$ приведены в Таблице 13 и в Таблице 14. Изоструктурные модификации SrC_2O_5-$P2_1/c$ и BaC_2O_5-$P2_1/c$ и структура SrC_2O_5-$P\bar{1}$ характеризуются наличием пирокарбонатных групп $[C_2O_5]^{2-}$. SrC_2O_5-$Fdd2$, -$C2$ изоструктурны аналогичным высокобарическим модификациям CaC_2O_5 и характеризуются наличием $[CO_4]$-тетраэдров, полимеризованных в каркасы и в слои.

Таблица 13 — Структурные данные модификаций SrC_2O_5.

Пр.гр.	P (ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
$P2_1/c$ (#14)	20	$a = 4.869$	$b = 8.431$	$c = 7.313$	Sr1	-0.051	0.134	0.247
Z=4		$\alpha = 90.00$	β=91.59	$\gamma = 90.00$	C1	0.399	-0.071	0.356
					C2	0.419	0.305	0.490
					O1	0.156	0.896	0.396
					O2	0.473	0.060	0.295
					O3	0.188	0.140	-0.057
					O4	0.610	0.823	0.386
					O5	0.653	0.154	-0.051
$Fdd2$ (#43)	50	$a = 14.270$	$b = 5.834$	$c = 5.888$	Sr1	0.000	0.000	0.795
Z=8		$\alpha = 90.00$	β=90.00	$\gamma = 90.00$	C1	0.668	0.223	0.084
					O1	0.652	0.447	0.169
					O2	0.828	0.434	0.233
					O3	0.000	0.000	0.795
$C2$ (#5)	100	$a = 7.066$	$b = 3.265$	$c = 4.747$	Sr1	0.000	0.505	0.000
Z=2		$\alpha = 90.00$	β=103.62	$\gamma = 90.00$	C1	0.165	0.195	0.594
					O1	0.166	0.195	0.594
					O2	0.679	0.467	0.353
					O3	0.000	0.434	0.500

Для определения динамической устойчивости предсказанных структур были рассчитаны дисперсионные кривые фононов, которые для SrC_2O_5-$P\bar{1}$, -Cc характеризуются наличием мнимых частот при 10 ГПа, что указывает на динамическую нестабильность этих структур (Рис. 7.10). Структуры SrC_2O_5-$P2_1/c$,

Таблица 14 — Структурные данные модификаций BaC_2O_5.

Пр.гр.	P (ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
$P2_1/c$ (#14)	20	$a = 4.981$	$b = 8.507$	$c = 7.756$	Ba1	-0.034	0.874	0.764
Z=4		$\alpha = 90.00$	β=91.08	$\gamma = 90.00$	C1	0.394	0.082	0.625
					C2	0.444	0.687	0.525
					O1	0.155	0.110	0.583
					O2	0.479	-0.045	0.685
					O3	0.219	0.857	0.075
					O4	0.588	0.196	0.605
					O5	0.674	0.855	0.067

-$Fdd2$, -$C2$ динамической стабильны (Рис. 7.11); при давлении 10 ГПа, т.е. вне поля устойчивости, структура $P2_1/c$ динамически нестабильна. Модификации высокого давления SrC_2O_5-$Fdd2$, -$C2$ сохраняют свою устойчивость при давлении 25 ГПа, что достаточно далеко от нижнего предела их термодинамической стабильности. При 0 ГПа дисперсионные кривые фононов этих структур характеризуются наличием мнимых частот.

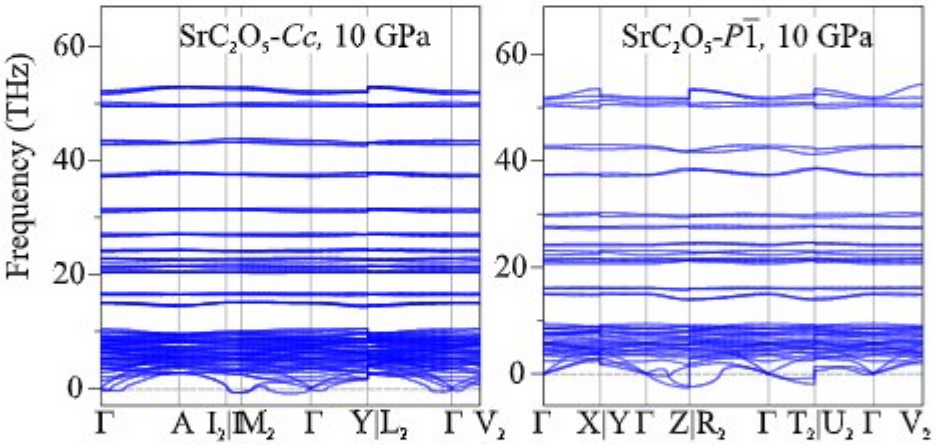


Рисунок 7.10 — Дисперсионные кривые фононов SrC_2O_5-Cc, -$P\bar{1}$ при 10 ГПа.

Структура BaC_2O_5-$P2_1/c$ динамически стабильна при 20 ГПа, но нестабильна при 0 ГПа (Рис. 7.12).

Кроме того, были рассчитаны фононные спектры метастабильных фаз SrC_2O_5-Pc и BaC_2O_5-$Fdd2$, энтальпии которых близки к энтальпиям стабильных модификаций (Рис. 7.9). Дисперсионные кривые фононов SrC_2O_5-Pc при 50 и 100 ГПа (Рис. 7.13) и BaC_2O_5-$Fdd2$ при 50 и 75 ГПа (Рис. 7.14) характеризуются отсутствием мнимых частот колебаний, т.е. обе эти структуру динамически стабильны и могут проявиться в эксперименте.

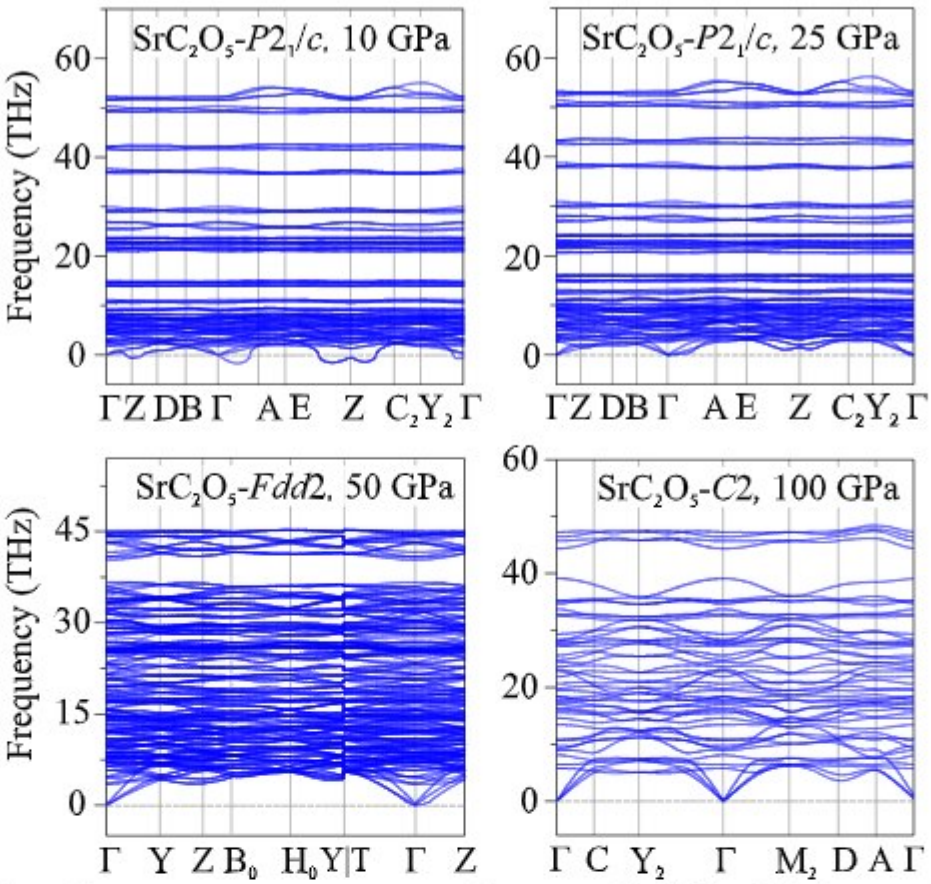


Рисунок 7.11 — Дисперсионные кривые фононов SrC_2O_5-$P2_1/c$ при 10 и 25 ГПа, SrC_2O_5-$Fdd2$ при 50 GPa и SrC_2O_5-$C2$ при 100 ГПа.

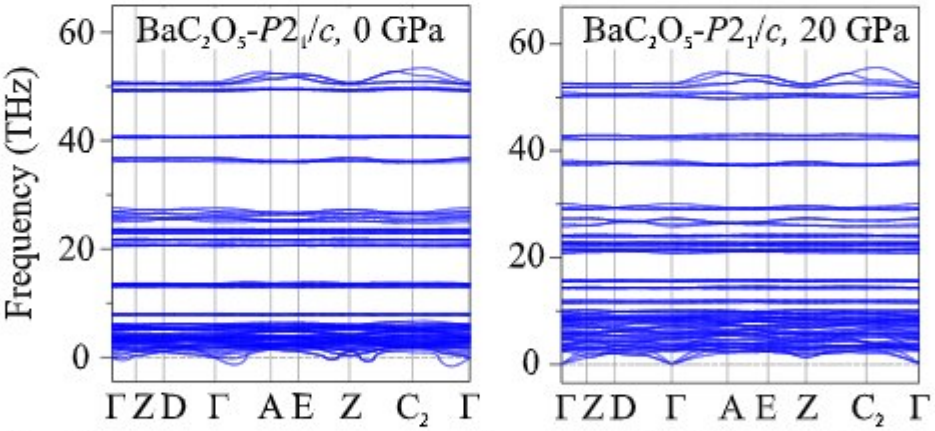


Рисунок 7.12 — Дисперсионные кривые фононов BaC_2O_5-$P2_1/c$ при 0 и 20 ГПа.

Фазовая $P-T$ диаграмма Рассчитанные фазовые $P-T$ диаграммы SrC_2O_5 и BaC_2O_5 представлены на Рисунке 7.15, зависимости энергий Гиббса от давления — на Рисунке Б.63а.

Фаза SrC_2O_5-$P2_1/c$ стабилизируется относительно разложения начиная с давления 10 ГПа и сохраняет стабильность до давления 32 ГПа, что согласуется с результатами экспериментов, в которых она была получена при 30 ГПа и 2000 К [233] (Рис. 7.15а). При более низких давлениях, в эксперименте мо-

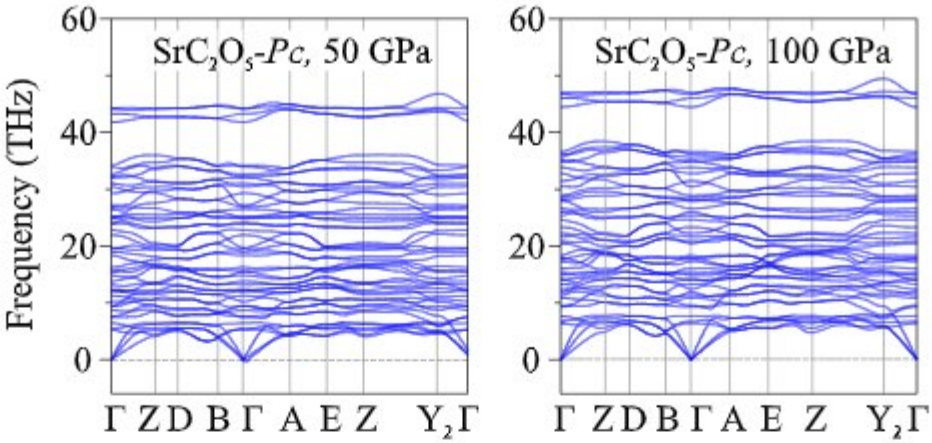


Рисунок 7.13 — Дисперсионные кривые фононов SrC_2O_5-Pc при 50 и 100 ГПа.

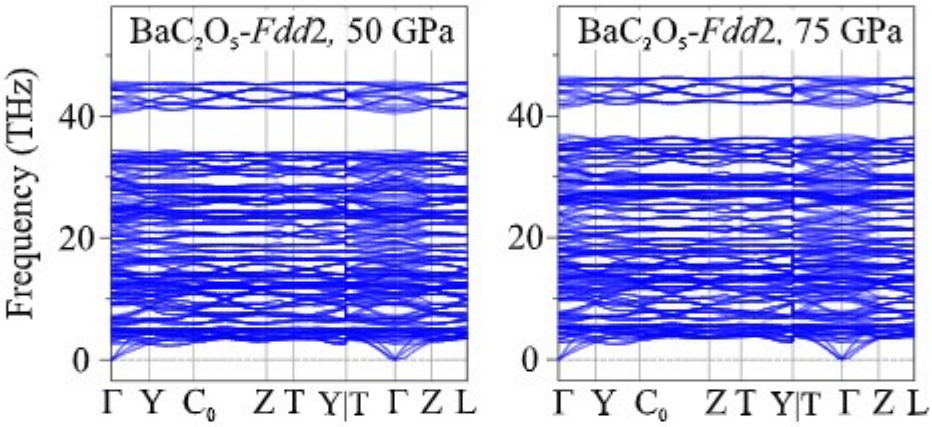


Рисунок 7.14 — Дисперсионные кривые фононов BaC_2O_5-$Fdd2$ при 50 и 75 ГПа.

жет также появиться подобная ей фаза $P\bar{1}$, которая согласно нашим расчётам динамически нестабильна, однако обладает самой низкой энергией в диапазоне давлений 7–17 ГПа (Рис. 7.9). Динамическая стабилизация этой фазы может быть достигнута, например за счёт фононов, с длинами волн, превышающими размер рассматриваемой нами суперячейки. Давление перехода $P2_1/c \rightarrow Fdd2$ при 0 К равно 32 ГПа, при 2000 К – 50 ГПа. Поле устойчивости структуры SrC_2O_5-$Fdd2$ при 0 К ограничено давлением 90 ГПа, выше которого она переходит в структуру $C2$. При повышении температуры до 2000 К давление фазового перехода возрастает до 100 ГПа. Последовательность фазовых переходов SrC_2O_5 имеет сходство с таковой CaC_2O_5, различие состоит в том, что в случае SrC_2O_5 структура $I\bar{4}2d$ с комплексной пирамидой тетраэдров не стабильна и вместо пирокарбонатной структуры Cc представлена структура $P2_1/c$ (Рис. 7.16). Единственной устойчивой структурой BaC_2O_5 является $P2_1/c$, стабилизирующаяся начиная с давления ~5 ГПа и сохраняющая устойчивость до давления ~35 ГПа (Рис. 7.15b).

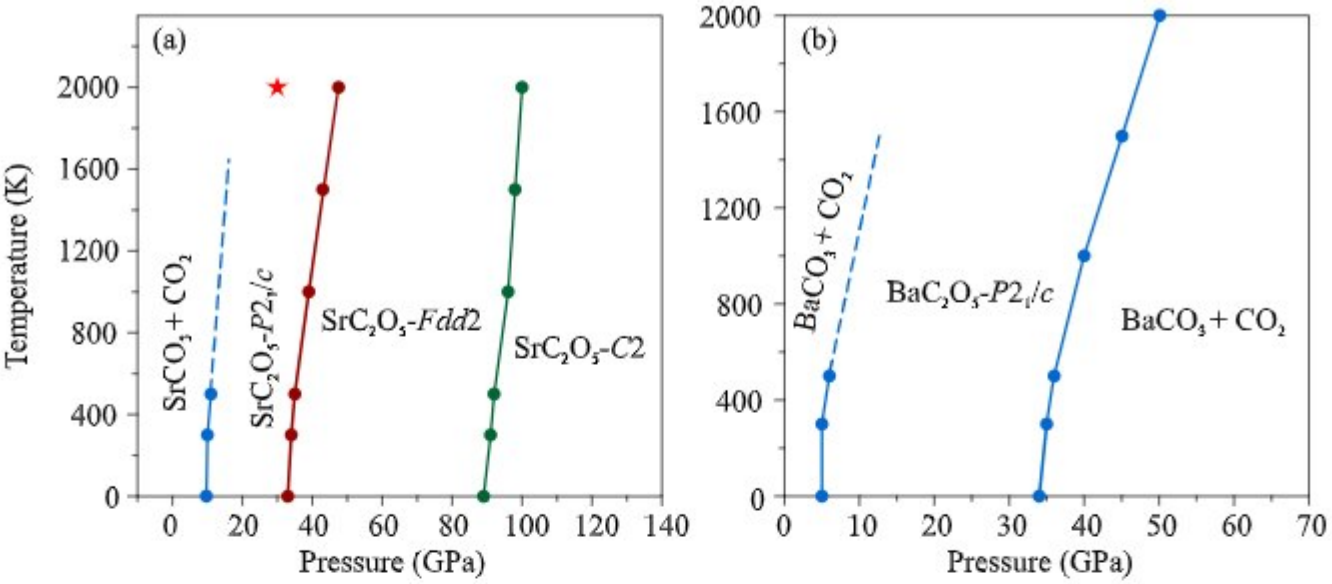


Рисунок 7.15 — Фазовые $P-T$ диаграммы SrC_2O_5 (a) и BaC_2O_5 (b); красная звезда отражает условия синтеза SrC_2O_5-$P2_1/c$ [233].

Подводя итог рассмотрения стабильности соединений состава MC_2O_5, где M=Ca, Sr, Ba, можно заключить, что соединения CaC_2O_5, SrC_2O_5, BaC_2O_5 становятся стабильными в форме пирокарбонатных структур при сравнительно невысоких давлениях 5–10 ГПа. Пирокарбонатных структур, динамически стабильных при атмосферном давлении обнаружено не было, что указывает на невозможность их извлечения из среды высокого давления. В случае CaC_2O_5 и SrC_2O_5 при дальнейшем увеличении давления, пирокарбонатные структуры переходят в структуры с полимеризованными $[CO_4]$-тетраэдрами (Рис. 7.16). Тот факт, что в наших расчётах не были выявлены стабильные sp^3-гибридизованные структуры BaC_2O_5 может быть связан с тем, что они содержат больше четырёх формульных единиц в примитивной ячейке и таким образом не могут быть сгенерированы при предсказании структур. Нельзя также исключать, что некоторые из предсказанных структур MgC_2O_5, обладающих при 0 K сравнительно высокой энергией, могут оказаться термодинамически стабильными при высоких температурах, как это имело место в отношении структуры Mg_2CO_4-$P2_1/c$.

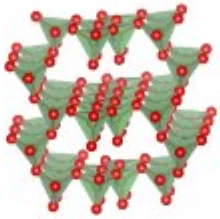
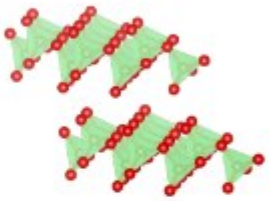
	Pyro-groups	Complex tetrahedra	Framework	Layers
				
MgC_2O_5	–	–	–	–
CaC_2O_5	*Cc* (10-21 GPa)	$I\bar{4}2d$ (21-59 GPa)	*Fdd*2 (59-80 GPa)	*Pc*, *C*2 (> 80 GPa)
SrC_2O_5	? (~10 GPa) $P2_1/c$ (10-40 GPa)	–	*Fdd*2 (32-90 GPa)	*C*2 (> 90 GPa)
BaC_2O_5	$P2_1/c$ (5-34 GPa)	–	–	–

Рисунок 7.16 — Сравнение фазовых переходов соединений MC_2O_5, где M = Mg, Ca, Sr, Ba.

Заключение

В рамках диссертационной работы были получены следующие научные результаты.

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 месторождения 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, соответствующе 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. Теоретически 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 Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ и Na_2CO_3-$P2_1/m$.
11. Экспериментально подтверждён переход пост-арагонит $\rightarrow$ $CaCO_3$-$P2_1/c$-h при давлении $\sim$100 ГПа и обоснована sp^3-гибридизация углерода в структуре $CaCO_3$-$P2_1/c$-h.

12. Теоретически предсказан переход от структуры сидерита к структуре $FeCO_3$-$P\bar{1}$ с [O_3C-CO_3] группами, реализующийся при давлении ~300 ГПа.
13. Теоретически показана стабильность ортокарбонатов щелочных и щелочно-земельных 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 Mg_2CO_4-$P2_1/c$ при давлении ~50 ГПа и показана его стабильность при декомпресии и извлечении из ячейки высокого давления.
15. Показана возможность образования оксиортокарбонатов из ортокарбонатов по реакции $2M_2CO_4 = M_3CO_5 + MCO_3$, M=Ca, Sr, Ba, в последствии подтвердившаяся в эксперименте.
16. Показано, что все ортокарбонатные и оксиортокарбонатные структуры имеют прямые изоструктурные аналоги среди силикатов аналогичного катиона.
17. Показана термодинамическая стабильность структуры Fe_2CO_4 с [O_3C-CO_3] группами, начиная с давления 100 ГПа.
18. Обнаружена новая пирокарбонатная фаза CaC_2O_5-Cc, термодинамически стабильная в интервале давлений ~10–20 ГПа, не имеющая структурных аналогов.
19. Обнаружена новая фаза CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ с комплексной пирамидой из четырёх [CO_4]-тетраэдров, термодинамически стабильная в интервале давлений ~20–60 ГПа, не имеющая структурных аналогов; в последствии синтезированная в эксперименте.
20. Впервые показана термодинамическая стабильность пирокарбонатной фазы BaC_2O_5-$P2_1/c$, появляющейся в интервале давлений 5–34 ГПа.

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. (ФНИЦ "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.

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 O_3C–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. *R3m*: A New High-Pressure andor 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 $[CO_4]$ and Pyrocarbonate $[C_2O_5]$ 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-$I\bar{4}2d$ may be a

carbon host in Earth's lower mantle // *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6, 1, 73–80. DOI: 0.1021/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 $[CO_3]$ triangles through the isolated group of $[CO_4]$ 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. $Ba_3(BO_3)_2$: 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 Ca_2CO_4-*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 $MgCO_3 + MgO = Mg_2CO_4$ 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. $Sr_3[CO_4]O$

antiperovskite with tetrahedrally coordinated sp^3-hybridized carbon and OSr_6 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, Ca_2CO_4-*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 $Na_{1.64}K_{0.36}Ca(CO_3)_2$ // *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 $Na_2Ca(CO_3)_2$: "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. Рященко, 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 $Ca_3Na_2(CO_3)_4$ homeotypic with orthoborates $M_3Ln_2(BO_3)_4$ (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 Na_2CO_3-$MgCO_3$±H_2O at 6 GPa and the stability of $Na_2Mg(CO_3)_2$ 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%.

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. *Bubnova R. S.*, *Filatov S. K.* High-temperature borate crystal chemistry // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 2013. — Т. 228, № 9. — С. 395—428.
7. *Leonyuk N. I.*, *Maltsev V. V.*, *Volkova E. A.* Crystal chemistry of high-temperature borates // Molecules. — 2020. — Т. 25, № 10. — С. 2450.
8. *Bragg W.* The structure of aragonite // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. — 1924. — Т. 105, № 729. — С. 16—39.
9. *Antao S. M.*, *Hassan I.* Temperature dependence of the structural parameters in the transformation of aragonite to calcite, as determined from in situ synchrotron powder X-ray-diffraction data // The Canadian Mineralogist. — 2010. — Т. 48, № 5. — С. 1225—1236.
10. Phase stabilities of $MgCO_3$ and $MgCO_3$-II studied by Raman spectroscopy, X-ray diffraction, and density functional theory calculations / J. Binck [и др.] // Physical Review Materials. — 2020. — Т. 4, № 5. — С. 055001.

11. *Mirwald P. W.* A differential thermal analysis study of the high-temperature polymorphism of calcite at high pressure // Contributions to Mineralogy and Petrology. — 1976. — Т. 59, № 1. — С. 33–40.

12. Post-aragonite phase transformation in $CaCO_3$ at 40 GPa / S. Ono [и др.] // American Mineralogist. — 2005. — Т. 90, № 4. — С. 667–671.

13. *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. — Т. 241, № 1. — С. 95–103.

14. High-pressure phase behavior of $SrCO_3$: an experimental and computational Raman scattering study / N. Biedermann [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2017. — Т. 44, № 5. — С. 335–343.

15. Equation of state and high-pressure phase behaviour of $SrCO_3$ / N. Biedermann [и др.] // European Journal of Mineralogy. — 2020. — Т. 32, № 6. — С. 575–586.

16. 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.

17. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth's interior / V. Cerantola [и др.] // Nature Communications. — 2017. — Т. 8. — С. 15960.

18. *Santillán J.*, *Williams Q.* A high pressure X-ray diffraction study of aragonite and the post-aragonite phase transition in $CaCO_3$ // American Mineralogist. — 2004. — Т. 89, № 8/9. — С. 1348–1352.

19. *Lobanov S. S.*, *Goncharov A. F.*, *Litasov K. D.* Optical properties of siderite ($FeCO_3$) across the spin transition: Crossover to iron-rich carbonates in the lower mantle // American Mineralogist. — 2015. — Т. 100, № 5/6. — С. 1059–1064.

20. *Hung H.-C.*, *Hsing C.-R.*, *Wei C.-M.* High-pressure phases of $MnCO_3$ by random structure search // Physical Review B. — 2019. — Т. 99, № 2. — С. 024106.

21. *Merlini M.*, *Hanfland M.*, *Gemmi M.* The $MnCO_3$-II high-pressure polymorph of rhodocrosite // American Mineralogist. — 2015. — Т. 100, № 11/12. — С. 2625–2629.

22. Transformations and Decomposition of $MnCO_3$ at Earth's Lower Mantle Conditions / E. Boulard [и др.] // Frontiers in Earth Science. — 2016. — Т. 4. — С. 107.

23. An X-ray diffraction and Raman spectroscopic study of the high-pressure behavior of gaspéite ($Ni_{0.73}Mg_{0.27}CO_3$) / K. Sawchuk [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2021. — Т. 48. — С. 1–10.

24. Compressibility of a natural smithsonite $ZnCO_3$ up to 50 GPa / J. Gao [и др.] // High Pressure Research. — 2014. — Т. 34, № 1. — С. 89–99.

25. *Bouibes A.*, *Zaoui A.* High-pressure polymorphs of $ZnCO_3$: Evolutionary crystal structure prediction // Scientific Reports. — 2014. — Т. 4, № 1. — С. 5172.

26. *Lobanov S. S.*, *Holtgrewe N.*, *Goncharov A. F.* Reduced radiative conductivity of low spin FeO_6-octahedra in $FeCO_3$ at high pressure and temperature // Earth and Planetary Science Letters. — 2016. — Т. 449. — С. 20–25.

27. Pressure-induced spin transition in $FeCO_3$-siderite studied by X-ray diffraction measurements / T. Nagai [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. Т. 215. — IOP Publishing. 2010. — С. 012002.

28. Raman spectroscopic study of $PbCO_3$ at high pressures and temperatures / R. Minch [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2010. — Т. 37. — С. 45–56.

29. *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.

30. *Grzechnik A.*, *Bouvier P.*, *Farina L.* High-pressure structure of Li_2CO_3 // Journal of Solid State Chemistry. — 2003. — Т. 173, № 1. — С. 13–19.

31. *Marsh M. E.*, *Sass R. L.* Aragonite twinning in the molluscan bivalve hinge ligament // Science. — 1980. — Т. 208, № 4449. — С. 1262–1263.

32. Quantitative XRD analysis of {110} twin density in biotic aragonites / M. Suzuki [и др.] // Journal of structural biology. — 2012. — Т. 180, № 3. — С. 458–468.

33. Aragonite twinning in gastropod nacre / H. Mukai [и др.] // Journal of crystal growth. — 2010. — Т. 312, № 20. — С. 3014–3019.

34. *Kobayashi I.*, *Akai J.* Twinned aragonite crystals found in the bivalvian crossed lamellar shell structure // The Journal of the Geological Society of Japan. — 1994. — Т. 100, № 2. — С. 177–180.

35. Uncovering the crystal defects within aragonite $CaCO_3$ / X. San [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2022. — Т. 119, № 14. — e2122218119.

36. *Boeke H.* Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats // Neues Jahrb. Mineral. — 1912. — Т. 1, № 91. — С. 121.

37. *Ishizawa N.*, *Setoguchi H.*, *Yanagisawa K.* Structural evolution of calcite at high temperatures: Phase V unveiled // Scientific reports. — 2013. — Т. 3. — С. 2832.

38. Neutron powder diffraction study of the orientational order–disorder phase transition in calcite, $CaCO_3$ / M. T. Dove [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2005. — Т. 32, № 7. — С. 493–503.

39. *Bagdassarov N.*, *Slutskii A.* Phase transformations in calcite from electrical impedance measurements // Phase Transitions. — 2003. — Т. 76, № 12. — С. 1015–1028.

40. Phase relations of $CaCO_3$ at high pressure and high temperature / K. Suito [и др.] // American Mineralogist. — 2001. — Т. 86, № 9. — С. 997–1002.

41. Temperature-induced amorphization in $CaCO_3$ at high pressure and implications for recycled $CaCO_3$ in subduction zones / M. Hou [и др.] // Nature Communications. — 2019. — Т. 10, № 1. — С. 1963.

42. On the crystal structures of the high-temperature forms of strontium and barium carbonate and structurally related compounds / K. Strømme [и др.] // Acta Chem Scand A. — 1975. — Т. 29. — С. 105–110.

43. *Rapoport E.*, *Pistorius C. W.* Orthorhombic-disordered rhombohedral transition in $SrCO_3$ and $BaCO_3$ to 40 kilobars // Journal of Geophysical Research. — 1967. — Т. 72, № 24. — С. 6353–6357.

44. Phase transitions and thermal expansion of $BaCO_3$ and $SrCO_3$ up to 1413 K / S. Nie [и др.] // European Journal of Mineralogy. — 2017. — Т. 29, № 3. — С. 433–443.

45. *Antao S. M.*, *Hassan I.* $BaCO_3$: high-temperature crystal structures and the *Pmcn* → *R3m* phase transition at 811 °C // Physics and Chemistry of Minerals. — 2007. — Т. 34. — С. 573–580.

46. Neutron scattering study of the orientational disorder and phase transitions in barium carbonate / G. Cai [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020.

47. A nanocrystalline monoclinic $CaCO_3$ precursor of metastable aragonite / P. Németh [и др.] // Science advances. — 2018. — Т. 4, № 12. — eaau6178.

48. *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.

49. *Merlini M.*, *Hanfland M.*, *Crichton W.* $CaCO_3$-III and $CaCO_3$-VI, high-pressure polymorphs of calcite: possible host structures for carbon in the Earth's mantle // Earth and Planetary Science Letters. — 2012. — Т. 333. — С. 265–271.

50. Puzzling calcite-III dimorphism: crystallography, high-pressure behavior, and pathway of single-crystal transitions / T. Pippinger [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2015. — Т. 42, № 1. — С. 29–43.

51. *Bridgman P. W.* The high pressure behavior of miscellaneous minerals. — JD & ES Dana, 1939.

52. Phase transitions in the system $CaCO_3$ at high P and T determined by in situ vibrational spectroscopy in diamond anvil cells and first-principles simulations / M. Koch-Müller [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2016. — Т. 8, № 43. — С. 545–561.

53. $CaCO_3$ phase diagram studied with Raman spectroscopy at pressures up to 50 GPa and high temperatures and DFT modeling / L. Bayarjargal [и др.] // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2018.

54. Stability of the $MgCO_3$ structures under lower mantle conditions / N. V. Skorodumova [и др.] // American mineralogist. — 2005. — Т. 90, № 5/6. — С. 1008–1011.

55. 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. — Т. 273, № 1. — С. 38–47.

56. *Čančarevič Ž., Schön J., Jansen M.* Alkali metal carbonates at high pressure // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2006. — Т. 632, № 8/9. — С. 1437–1448.

57. Novel high-pressure calcium carbonates / X. Yao [и др.] // Physical Review B. — 2018. — Т. 98, № 1. — С. 014108.

58. *Čančarević Ž. P., Schön J. C., Jansen M.* Possible existence of alkali metal orthocarbonates at high pressure // Chemistry–A European Journal. — 2007. — Т. 13, № 26. — С. 7330–7348.

59. The crystal structures of $Mg_2Fe_2C_4O_{13}$, with tetrahedrally coordinated carbon, and $Fe_{13}O_{19}$, synthesized at deep mantle conditions / M. Merlini [и др.] // American Mineralogist. — 2015. — Т. 100, № 8/9. — С. 2001–2004.

60. *Oganov A. R., Glass C. W.* Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // The Journal of chemical physics. — 2006. — Т. 124, № 24. — С. 244704.

61. *Oganov A. R., Lyakhov A. O., Valle M.* How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works–and Why // Accounts of chemical research. — 2011. — Т. 44, № 3. — С. 227–237.

62. *Bushlanov P. V., Blatov V. A., Oganov A. R.* Topology-based crystal structure generator // Computer Physics Communications. — 2019. — Т. 236. — С. 1–7.

63. *Pickard C. J., Needs R.* Ab initio random structure searching // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2011. — Т. 23, № 5. — С. 053201.

64. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical review B. — 1996. — Т. 54, № 16. — С. 11169.

65. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational materials science. — 1996. — Т. 6, № 1. — С. 15–50.

66. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // Physical review letters. — 1996. — Т. 77, № 18. — С. 3865.

67. *Togo A.*, *Oba F.*, *Tanaka I.* First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and $CaCl_2$-type SiO_2 at high pressures // Physical Review B. — 2008. — Т. 78, № 13. — С. 134106.

68. *Fonari A.*, *Stauffer S.* vasp_raman.py. — https://github.com/raman-sc/VASP/, 2013.

69. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [и др.] // Journal of physics: Condensed matter. — 2009. — Т. 21, № 39. — С. 395502.

70. *Ceperley D. M.*, *Alder B. J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method // Physical review letters. — 1980. — Т. 45, № 7. — С. 566.

71. New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design / A. Belsky [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2002. — Т. 58, № 3. — С. 364—369.

72. The Cambridge structural database / C. R. Groom [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2016. — Т. 72, № 2. — С. 171—179.

73. *Blatov V. A.*, *Shevchenko A. P.*, *Proserpio D. M.* Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // Crystal Growth & Design. — 2014. — Т. 14, № 7. — С. 3576—3586.

74. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets / M. O'Keeffe [и др.] // Acc. Chem. Res. — 2008. — Т. 41. — С. 1782.

75. Underlying nets in three-periodic coordination polymers: topology, taxonomy and prediction from a computer-aided analysis of the Cambridge Structural Database / E. Alexandrov [и др.] // CrystEngComm. — 2011. — Т. 13, № 12. — С. 3947—3958.

76. *Alexandrov E. V.*, *Shevchenko A. P.*, *Blatov V. A.* Topological databases: why do we need them for design of coordination polymers? // Crystal Growth & Design. — 2019. — Т. 19, № 5. — С. 2604—2614.

77. *Blatov V.* A method for topological analysis of rod packings // Structural Chemistry. — 2016. — Т. 27, № 6. — С. 1605—1611.

78. Evolutionary crystal structure prediction as a method for the discovery of minerals and materials / A. R. Oganov [и др.] // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. — 2010. — Т. 71, № 1. — С. 271–298.

79. *Graf D. L.* Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. — 1961. — Т. 46, № 11/12. — С. 1283–1316.

80. A large-volume high-pressure and high-temperature apparatus for in situ X-ray observation, SPEED-Mk. II / T. Katsura [и др.] // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2004. — Т. 143. — С. 497–506.

81. Microsoft excel spreadsheets for calculation of P–V–T relations and thermodynamic properties from equations of state of MgO, diamond and nine metals as pressure markers in high-pressure and high-temperature experiments / T. S. Sokolova [и др.] // Computers & Geosciences. — 2016. — Т. 94. — С. 162–169.

82. Advanced flat top laser heating system for high pressure research at GSECARS: application to the melting behavior of germanium / V. Prakapenka [и др.] // High Pressure Research. — 2008. — Т. 28, № 3. — С. 225–235.

83. *Prescher C.*, *Prakapenka V. B.* DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration // High Pressure Research. — 2015. — Т. 35, № 3. — С. 223–230.

84. *Pawley G.* EDINP, the Edinburgh powder profile refinement program // Journal of Applied Crystallography. — 1980. — Т. 13, № 6. — С. 630–633.

85. *Le Bail A.*, *Duroy H.*, *Fourquet J.* Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction // Materials Research Bulletin. — 1988. — Т. 23, № 3. — С. 447–452.

86. PVT equation of state of platinum to 80 GPa and 1900 K from internal resistive heating/X-ray diffraction measurements / C.-S. Zha [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — Т. 103, № 5.

87. Blocked radiative heat transport in the hot pyrolitic lower mantle / S. S. Lobanov [и др.] // Earth and Planetary Science Letters. — 2020. — Т. 537. — С. 116176.

88. New host for carbon in the deep Earth / E. Boulard [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2011. — Т. 108, № 13. — С. 5184–5187.

89. Synthesis of ultra-incompressible sp^3-hybridized carbon nitride with 1:1 stoichiometry / E. Stavrou [и др.] // Chemistry of Materials. — 2016. — Т. 28, № 19. — С. 6925–6933.

90. *Bruker A.* Topas V4. 2: General profile and structure analysis software for powder diffraction data // Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. — 2009.

91. *Antao S. M.*, *Hassan I.* The orthorhombic structure of $CaCO_3$, $SrCO_3$, $PbCO_3$ and $BaCO_3$: linear structural trends // The Canadian Mineralogist. — 2009. — Т. 47, № 5. — С. 1245–1255.

92. *Langreiter T.*, *Kahlenberg V.* Institute of mineralogy and petrography // University of Innsbruck, Austria. — 2014.

93. *Wojdyr M.* Fityk: a general-purpose peak fitting program // Journal of applied crystallography. — 2010. — Т. 43, № 5. — С. 1126–1128.

94. *Wirth R.* Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale // Chemical Geology. — 2009. — Т. 261, № 3/4. — С. 217–229.

95. Postaragonite phases of $CaCO_3$ at lower mantle pressures / D. Smith [и др.] // Physical Review Materials. — 2018. — Т. 2, № 1. — С. 013605.

96. New high pressure phase of $CaCO_3$ at the topmost lower mantle: Implication for the Deep Mantle Carbon Transportation / X. Li [и др.] // Geophysical Research Letters. — 2018. — Т. 45, № 3. — С. 1355–1360.

97. *Ono S.*, *Kikegawa T.*, *Ohishi Y.* High-pressure transition of $CaCO_3$ // American Mineralogist. — 2007. — Т. 92, № 7. — С. 1246–1249.

98. *Manjón F. J.*, *Errandonea D.* Pressure-induced structural phase transitions in materials and earth sciences // physica status solidi (b). — 2009. — Т. 246, № 1. — С. 9–31.

99. Evidence of interspersed co-existing $CaCO_3$-III and $CaCO_3$-IIIb structures in polycrystalline $CaCO_3$ at high pressure / M. Merlini [и др.] // Mineralogical Magazine. — 2014. — Т. 78, № 2. — С. 225–233.

100. *Yuan X.*, *Gao C.*, *Gao J.* An in situ study of the phase transitions among $CaCO_3$ high-pressure polymorphs // Mineralogical Magazine. — 2019. — Т. 83, № 2. — С. 191–197.

101. *Yuan X.*, *Gao C.*, *Gao J.* An in situ study of the phase transitions among $CaCO_3$ high-pressure polymorphs // Mineralogical Magazine. — 2019. — Т. 83, № 2. — С. 191–197.

102. Phenomenological theory of the reconstructive phase transition between the NaCl and CsCl structure types / P. Toledano [и др.] // Physical Review B. — 2003. — Т. 67, № 14. — С. 144106.

103. *Zahn D.*, *Leoni S.* Nucleation and growth in pressure-induced phase transitions from molecular dynamics simulations: Mechanism of the reconstructive transformation of NaCl to the CsCl-type structure // Physical review letters. — 2004. — Т. 92, № 25. — С. 250201.

104. *Miyake A.*, *Kawano J.* High-temperature molecular dynamics simulation of aragonite // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2010. — Т. 22, № 22. — С. 225402.

105. Simulation of structural transformation in aragonite $CaCO_3$ / J. Liu [и др.] // AIP Conference Proceedings. Т. 535. — American Institute of Physics. 2000. — С. 338–343.

106. CalciteAragonite 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.

107. *Muller G.*, *Gatsner M.* Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte // Chemical analysis. — 1971. — Т. 10. — С. 466–469.

108. New oxygen-and lead-deficient lead borate $Pb^{(I)}_{0.9}Pb^{(III)}_{0.6}[BO_{2.25}]_2 = 2Pb_{0.75}[BO_{2.25}]$ and its relation to aragonite and calcite structures / E. Belokoneva [и др.] // Crystallography Reports. — 2002. — Т. 47, № 1. — С. 17–23.

109. *Ramsdell L.*, *Kohn J.* Developments in silicon carbide research // Acta Crystallographica. — 1952. — Т. 5, № 2. — С. 215–224.

110. *Isobe T., Senna M.* Differences in thermal and mechanochemical polymorphism. Effects of impurity on the system aragonite–calcite // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. — 1988. — Т. 84, № 4. — С. 1199–1209.

111. Revision of the $CaCO_3$–$MgCO_3$ phase diagram at 3 and 6 GPa / A. Shatskiy [и др.] // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. — 2018. — Т. 103, № 3. — С. 441–452.

112. *Fedoraeva A. S., Shatskiy A., Litasov K. D.* The join $CaCO_3$-$CaSiO_3$ at 6 GPa with implication to Ca-rich lithologies trapped by kimberlitic diamonds // High Pressure Research. — 2019. — Т. 39, № 4. — С. 547–560.

113. Determination of calcium carbonate and sodium carbonate melting curves up to Earth's transition zone pressures with implications for the deep carbon cycle / Z. Li [и др.] // Earth and Planetary Science Letters. — 2017. — Т. 457. — С. 395–402.

114. *Syracuse E. M., Keken P. E. van, Abers G. A.* The global range of subduction zone thermal models // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2010. — Т. 183, № 1/2. — С. 73–90.

115. Molecular dynamics simulation of the rotational order–disorder phase transition in calcite / J. Kawano [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2009. — Т. 21, № 9. — С. 095406.

116. Temperature induced twinning in aragonite: Transmission electron microscopy experiments and ab initio calculations / P. N. Gavryushkin [et al.] // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 2019. — Vol. 234, no. 2. — P. 79–84. — (Scopus, WoS).

117. *Redfern S., Salje E., Navrotsky A.* High-temperature enthalpy at the orientational order-disorder transition in calcite: implications for the calcite/aragonite phase equilibrium // Contributions to Mineralogy and Petrology. — 1989. — Т. 101, № 4. — С. 479–484.

118. Pressure-induced phase transition of calcite and aragonite: A first principles study / M. Ukita [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2016. — Т. 120, № 14.

119. Twin density of aragonite in molluscan shells characterized using X-ray diffraction and transmission electron microscopy / T. Kogure [и др.] // Journal of Crystal Growth. — 2014. — Т. 397. — С. 39–46.

120. The Superstructure in Fine Aragonite Particles / Y. Hiragi [и др.] // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1966. — Т. 39, № 11. — С. 2361–2364.

121. *Gillet P.*, *Gérard Y.*, *Willaime C.* The calcite-aragonite transition: mechanism and microstructures induced by the transformation stresses and strain // Bulletin de minéralogie. — 1987. — Т. 110, № 5. — С. 481–496.

122. Hydrothermal activity within a sedimentary succession: aragonites as indicators of Mesozoic Rifting (Iberian Basin, Spain). / M. Herrero [и др.] // International Geology Review. — 2020. — Т. 62, № 1. — С. 94–112.

123. Internal water facilitates thermal resetting of clumped isotopes in biogenic aragonite / C. Nooitgedacht [и др.] // Geochemistry, Geophysics, Geosystems. — 2021. — Т. 22, № 5. — e2021GC009730.

124. On the structure of aragonite / E. Caspi [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2005. — Т. 61, № 2. — С. 129–132.

125. The Middle Paleozoic Magmatism of the Central Tuvinian Trough (Eastern Altai–Sayan Fold Area): Petrogenesis, Tectonics, and Geodynamics / E. Vetrov [и др.] // Russian Geology and Geophysics. — 2022. — Т. 63, № 12. — С. 1333–1353.

126. *Makovicky E.* Twinning of aragonite—the OD approach // Mineralogy and Petrology. — 2012. — Т. 106, № 1/2. — С. 19–24.

127. *Graeme R.* Famous mineral localities; Bisbee, Arizona. — 1981.

128. Characteristics of biogenic calcite in the prismatic layer of a pearl oyster, Pinctada fucata / T. Okumura [и др.] // Micron. — 2010. — Т. 41, № 7. — С. 821–826.

129. Crystallographic orientation inhomogeneity and crystal splitting in biogenic calcite / A. G. Checa [и др.] // Journal of the Royal Society Interface. — 2013. — Т. 10, № 86. — С. 20130425.

130. Calcium carbonate polyamorphism and its role in biomineralization: how many amorphous calcium carbonates are there? / J. H. Cartwright [и др.] // Angewandte Chemie International Edition. — 2012. — Т. 51, № 48. — С. 11960–11970.

131. *Weiner S.*, *Sagi I.*, *Addadi L.* Choosing the crystallization path less traveled // Science. — 2005. — Т. 309, № 5737. — С. 1027–1028.

132. Multiphase transformation and Ostwald's rule of stages during crystallization of a metal phosphate / S.-Y. Chung [и др.] // Nature physics. — 2009. — Т. 5, № 1. — С. 68–73.

133. *Van Santen R.* The Ostwald step rule // The Journal of Physical Chemistry. — 1984. — Т. 88, № 24. — С. 5768–5769.

134. High-Pressure Crystal Structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with Tetrahedral $[CO_4]$ and Pyrocarbonate $[C_2O_5]$ atomic groups / M. V. Banaev [et al.] // ChemistrySelect. — 2022. — Vol. 7, no. 32. — e202201940. — (Scopus, WoS).

135. 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.

136. 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.

137. Compression of witherite to 8 GPa and the crystal structure of $BaCO_3$-II / C. Holl [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2000. — Т. 27, № 7. — С. 467–473.

138. *Kaindl R.*, *Többens D. M.*, *Haefeker U.* Quantum-mechanical calculations of the Raman spectra of Mg-and Fe-cordierite // American Mineralogist. — 2011. — Т. 96, № 10. — С. 1568–1574.

139. Investigating Raman spectra and density functional theory calculations on $SrAl_2O_4$ polymorphs / R. E. Rojas-Hernandez [и др.] // Journal of Raman Spectroscopy. — 2019. — Т. 50, № 1. — С. 91–101.

140. 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.

141. A new high-pressure phase of strontium carbonate / S. Ono [и др.] // Physics and chemistry of minerals. — 2005. — Т. 32, № 1. — С. 8—12.

142. High-pressure phase transitions and compressibilities of aragonite-structure carbonates: $SrCO_3$ and $BaCO_3$ / M. Wang [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2015. — Т. 42, № 6. — С. 517—527.

143. Formation of metastable calcite-type barium carbonate during low-temperature decomposition of (Ba, Ti)-precursor complexes / V. Ischenko [и др.] // Solid state sciences. — 2007. — Т. 9, № 3/4. — С. 303—309.

144. Crystal structure of natrite, γ-Na_2CO_3 / N. Zubkova [и др.] // Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte. — 2002. — Т. 2002, № 2. — С. 85—96.

145. *Gittins J.*, *McKie D.* Alkalic carbonatite magmas: Oldoinyo Lengai and its wider applicability // Lithos. — 1980. — Т. 13. — С. 213—215.

146. Chemical composition of nyerereite and gregoryite from natrocarbonatites of Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania / A. Zaitsev [и др.] // Geol. Ore Deposits. — 2009. — Т. 51, № 7. — С. 608—616.

147. Incommensurately modulated twin structure of nyerereite $Na_{1.64}K_{0.36}Ca(CO_3)_2$ / N. B. Bolotina [et al.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2017. — Vol. 73, no. 2. — P. 276—284. — (Scopus, WoS).

148. Hydrothermal synthesis and structure solution of $Na_2Ca(CO_3)_2$:"synthetic analogue" of mineral nyerereite / P. N. Gavryushkin [et al.] // Crystal Growth & Design. — 2016. — Vol. 16, no. 4. — P. 1893—1902. — (Scopus, WoS).

149. *McKie D.*, *Frankis E.* Nyerereite: a new volcanic carbonate mineral from Oldoinyo Lengai, Tanzania // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1977. — Т. 145, № 1—6. — С. 73—95.

150. *Golovin A. V.*, *Sharygin I. S.*, *Korsakov A. V.* Origin of alkaline carbonates in kimberlites of the Siberian craton: Evidence from melt inclusions in mantle olivine of the Udachnaya-East pipe // Chemical Geology. — 2017. — Т. 455. — С. 357—375.

151. Земкорит — новый карбонат из кимберлитов Якутии / К. Егоров [и др.] // Доклады Академии наук СССР. Т. 301. — 1988. — С. 188—193.

152. *Dickens B.*, *Hyman A.*, *Brown W.* Crystal structure of $Ca_2Na_2(CO_3)_3$ (shortite) // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sec. A-Phys. Chem., A. — 1971. — T. 75. — C. 129–140.

153. *Pabst A.* The Crystallography Structure of Eitelite, $Na_2Mg(CO_3)_2$ // Am. Mineral. — 1973. — T. 58, № 3/4. — C. 211–217.

154. *Pertlik F.* Structural investigations of synthetic fairchildite, $K_2Ca(CO_3)_2$ // Zeitschrift für Kristallographie. — 1981. — T. 157. — C. 199–205.

155. *Hesse K.-F.*, *Simons B.* Crystal structure of synthetic $K_2Mg(CO_3)_2$ // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 1982. — T. 161, № 1–4. — C. 289–292.

156. The system Na_2CO_3-$FeCO_3$ at 6 GPa and its relation to the system Na_2CO_3-$FeCO_3$-$MgCO_3$ / A. Shatskiy [и др.] // American Mineralogist. — 2015. — T. 100, № 1. — C. 130–137.

157. Synthesis and crystal structure of new carbonate $Ca_3Na_2(CO_3)_4$ homeotypic with orthoborates $M_3Ln_2(BO_3)_4$ (M= Ca, Sr, and Ba) / P. N. Gavryushkin [et al.] // Crystal Growth & Design. — 2014. — Vol. 14, no. 9. — P. 4610–4616. — (Scopus, WoS).

158. Na-Ca carbonates synthesized under upper-mantle conditions: Raman spectroscopic and X-ray diffraction studies / A. Shatskiy [et al.] // European Journal of Mineralogy. — 2015. — Vol. 27, no. 2. — P. 175–184. — (Scopus, WoS).

159. New experimental data on phase relations for the system Na_2CO_3-$CaCO_3$ at 6 GPa and 900–1400 ^{o}C / A. Shatskiy [и др.] // American Mineralogist. — 2013. — T. 98, № 11/12. — C. 2164–2171.

160. Noncentrosymmetric $Na_2Ca_4(CO_3)_5$ carbonate of "$M1_3M2_3XY_3Z$" structural type and affinity between borate and carbonate structures for design of new optical materials / S. V. Rashchenko [et al.] // Crystal Growth & Design. — 2017. — Vol. 17, no. 11. — P. 6079–6084.

161. Explorations of New UV Nonlinear Optical Materials in the Na_2CO_3- $CaCO_3$ System / Y. Song [и др.] // Journal of Materials Chemistry C. — 2017.

162. The system Na_2CO_3–$CaCO_3$ at 3 GPa / I. V. Podborodnikov [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2018. — T. 45. — C. 773–787.

163. $Na_4Ca(CO_3)_3$: a novel carbonate analog of borate optical materials / S. V. Rashchenko [и др.] // CrystEngComm. — 2018. — Т. 20, № 40. — С. 6358–6358.

164. *Kaminsky F. V.*, *Wirth R.*, *Schreiber A.* Carbonatitic inclusions in deep mantle diamond from Juina, Brazil: new minerals in the carbonate-halide association // The Canadian Mineralogist. — 2013. — Т. 51, № 5. — С. 669–688.

165. Isotopic fractionation of oxygen and carbon in decomposed lower-mantle inclusions in diamond / F. Kaminsky [и др.] // Mineralogy and Petrology. — 2016. — Т. 110, № 2/3. — С. 379–385.

166. *Li Z.* Melting and Structural Transformations of Carbonates and Hydrous Phases in Earth's Mantle. : дис. ... канд. / Li Zeyu. — 2015.

167. The K_2CO_3 fusion curve revisited: New experiments at pressures up to 12 GPa / M. Wang [и др.] // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. — 2016. — Т. 111, № 4. — С. 241–251.

168. *Liu Q.*, *Tenner T. J.*, *Lange R. A.* Do carbonate liquids become denser than silicate liquids at pressure? Constraints from the fusion curve of K_2CO_3 to 3.2 GPa // Contrib. Mineral. Petrol. — 2007. — Т. 153, № 1. — С. 55–66.

169. *Klement Jr W.*, *Cohen L. H.* Solid-solid and Solid-liquid Transitions in K_2CO_3, Na_2CO_3 and Li_2CO_3: Investigations to 5 kbar by Differential Thermal Analysis; Thermodynamics and Structural Correlations // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. — 1975. — Т. 79, № 4. — С. 327–334.

170. The system K_2CO_3-$MgCO_3$ at 6 GPa and 900–1450 C / A. Shatskiy [et al.] // American Mineralogist. — 2013. — Vol. 98, no. 8/9. — P. 1593–1603.

171. The system K_2CO_3–$CaCO_3$ at 3 GPa: link between phase relations and variety of K–Ca double carbonates at $\leqslant$ 0.1 and 6 GPa / A. V. Arefiev [и др.] // Phys. Chem. Miner. — 2019. — Т. 46. — С. 229–244.

172. Crystal structure of $Li_xK_{1-x})_2CO_3$ (x=0, 0.43, 0.5, 0.62, 1) by neutron powder diffraction analysis / Y. Idemoto [и др.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1998. — Т. 59, № 3. — С. 363–376.

173. Sodium carbonate revisited / M. Dušek [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2003. — Т. 59, № 3. — С. 337–352.

174. *Zemann J.* Die kristallstruktur von Li_2CO_3 // Acta Crystallographica. — 1957. — Т. 10, № 10. — С. 664–666.

175. *Vegas A.* New description of the $Ca_3(BO_3)_2$ structure // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. — 1985. — Т. 41, № 11. — С. 1689–1690.

176. Structural behaviour of alkaline sulfides under compression: High-pressure experimental study on Cs_2S / D. Santamaria-Perez [и др.] // The Journal of chemical physics. — 2011. — Т. 135, № 5.

177. High-pressure experimental study on Rb_2S: antifluorite to Ni_2In-type phase transitions / D. Santamaria-Perez [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science. — 2011. — Т. 67, № 2. — С. 109–115.

178. *Schön J.*, *Čančarević Ž.*, *Jansen M.* Structure prediction of high-pressure phases for alkali metal sulfides // The Journal of chemical physics. — 2004. — Т. 121, № 5. — С. 2289–2304.

179. Compressibility of solids / P. Vinet [и др.] // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 1987. — Т. 92, B9. — С. 9319–9325.

180. *Shannon R. t.*, *Prewitt C.* Revised values of effective ionic radii // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1970. — Т. 26, № 7. — С. 1046–1048.

181. *Kurita E.*, *Matsuura H.*, *Ohno K.* Relationship between force constants and bond lengths for CX (X= C, Si, Ge, N, P, As, O, S, Se, F, Cl and Br) single and multiple bonds: Formulation of Badger's rule for universal use // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. — 2004. — Т. 60, № 13. — С. 3013–3023.

182. The Hubbard U correction for iron-bearing minerals: A discussion based on (Mg, Fe)SiO_3 perovskite / H. Hsu [и др.] // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2011. — Т. 185, № 1/2. — С. 13–19.

183. Stability and equation of state of post-aragonite $BaCO_3$ / J. P. Townsend [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2013. — Т. 40, № 5. — С. 447–453.

184. *Day M. C.*, *Hawthorne F. C.* A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates // Mineralogical Magazine. — 2020. — Т. 84, № 2. — С. 165–244.

185. *Pushcharovsky D. Y.* Mineralogical Crystallography: X. Carbonates // Crystallography Reports. — 2023. — Т. 68, Suppl 1. — S229–S238.

186. Raman spectroscopy and X-ray diffraction of sp^3 $CaCO_3$ at lower mantle pressures / S. S. Lobanov [et al.] // Physical Review B. — 2017. — Vol. 96, no. 10. — P. 104101. — (Scopus, WoS).

187. *Vennari C. E., Beavers C. M., Williams Q.* High-Pressure/Temperature Behavior of the Alkali/Calcium Carbonate Shortite ($Na_2Ca_2(CO_3)_3$): Implications for Carbon Sequestration in Earth's Transition Zone // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 2018. — Т. 123, № 8. — С. 6574–6591.

188. *Vennari C. E., Williams Q.* A novel carbon bonding environment in deep mantle high-pressure dolomite // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. — 2018. — Т. 103, № 1. — С. 171–174.

189. *Fyfe W.* Lattice energies, phase transformations and volatiles in the mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 1970. — Т. 3. — С. 196–200.

190. *Irving A., Wyllie P.* Melting relationships in CaO-CO_2 and MgO-CO_2 to 36 kilobars with comments on CO_2 in the mantle // Earth and Planetary Science Letters. — 1973. — Т. 20, № 2. — С. 220–225.

191. Stability of magnesite under the lower mantle conditions / T. Katsura [и др.] // Proceedings of the Japan Academy, Series B. — 1991. — Т. 67, № 4. — С. 57–60.

192. *Pickard C. J., Needs R. J.* High-Pressure Phases of Silane // Physical Review Letters. — 2006. — Т. 97, вып. 4. — С. 045504.

193. New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX / A. O. Lyakhov [и др.] // Computer Physics Communications. — 2013. — Т. 184, № 4. — С. 1172–1182.

194. 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. — Т. 77, № 1. — С. 131–137.

195. *Krivovichev S. V.* Minerals with antiperovskite structure: a review // Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. — 2008. — Т. 223, № 1/2. — С. 109–113.

196. Structure prediction drives materials discovery / A. R. Oganov [и др.] // Nature Reviews Materials. — 2019. — Т. 4, № 5. — С. 331–348.

197. *Kanzaki M.* High-pressure phase relations in Zn_2SiO_4 system: A first-principles study // arXiv preprint arXiv:1903.05339. — 2019.

198. Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites / N. Tomioka [и др.] // Communications Earth & Environment. — 2021. — Т. 2, № 1. — С. 1–8.

199. *Horiuchi H.*, *Sawamoto H.* β-Mg_2SiO_4: Single-crystal X-ray diffraction study // American Mineralogist. — 1981. — Т. 66, № 5/6. — С. 568–575.

200. *Smyth J. R.*, *Hazen R. M.* The crystal structures of forsterite and hortonolite at several temperatures up to 900 C // American Mineralogist. — 1973. — Т. 58, № 7/8. — С. 588–593.

201. *Hawthorne F. C.*, *Ferguson R. B.* Anhydrous sulphates; I, Refinement of the crystal structure of celestite with an appendix on the structure of thenardite // The Canadian Mineralogist. — 1975. — Т. 13, № 2. — С. 181–187.

202. *Alcock N. W.*, *Evans D. A.*, *Jenkins H. D. B.* Lithium sulphate — a redetermination // Acta Crystallographica Section B. — 1973. — Т. 29, № 2. — С. 360–361.

203. Adiabatic temperature profile in the mantle / T. Katsura [и др.] // Physics of the Earth and Planetary Interiors. — 2010. — Т. 183, № 1. — С. 212–218. — Special Issue on Deep Slab and Mantle Dynamics.

204. Melting and decomposition of $MgCO_3$ at pressures up to 84 GPa / N. Solopova [и др.] // Physics and Chemistry of Minerals. — 2015. — Т. 42, № 1. — С. 73–81.

205. *Belmonte D.*, *Ottonello G.*, *Zuccolini M. V.* Ab initio-assisted assessment of the CaO-SiO_2 system under pressure // Calphad. — 2017. — Т. 59. — С. 12–30.

206. Stable magnesium peroxide at high pressure / S. S. Lobanov [и др.] // Scientific Reports. — 2015. — Т. 5, № 1. — С. 13582.

207. Diamond formation in the deep lower mantle: a high-pressure reaction of $MgCO_3$ and SiO_2 / F. Maeda [и др.] // Scientific reports. — 2017. — Т. 7.

208. Intercomparison of the gold, platinum, and MgO pressure scales up to 140 GPa and 2500 K / Y. Ye [и др.] // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. — 2017. — Т. 122, № 5. — С. 3450–3464.

209. *Al-Shemali M.*, *Boldyrev A. I.* Search for ionic orthocarbonates: Ab initio study of Na_4CO_4 // The Journal of Physical Chemistry A. — 2002. — Т. 106, № 38. — С. 8951–8954.

210. *Čančarević Ž.*, *Schön J.*, *Jansen M.* Stability of alkali-metal oxides as a function of pressure: Theoretical calculations // Physical Review B. — 2006. — Т. 73, вып. 22. — С. 224114.

211. Evaluation of the formation and carbon dioxide capture by Li_4SiO_4 using in situ synchrotron powder X-ray diffraction studies / M. L. Grasso [и др.] // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2018. — Т. 20, № 41. — С. 26570–26579.

212. *Hoppe R.*, *Bernet K.*, *Möller A.* Einkristall-Synthese hochschmelzender Oxyde bei niederer Temperatur: γ-$Li_4[SiO_4]$ — ohne Fehlordnung, isotyp mit $Na_4[SnO_4]$. (Was heißt 'Isotypie'?) // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. — 2003. — Т. 629, № 7/8. — С. 1285–1293.

213. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain [и др.] // APL Materials. — 2013. — Т. 1, № 1. — С. 011002.

214. *Bernet K.*, *Hoppe R.* Zur Kristallstruktur von $K_4[SiO_4]$ // Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. — 1990. — Т. 589, № 1. — С. 129–138.

215. Li_2O at high pressures: structural properties, phase-transition, and phonons / K. Kunc [и др.] // Physica Status Solidi (B). — 2005. — Т. 242, № 9. — С. 1857–1863.

216. Prediction of pressure-induced stabilization of noble-gas-atom compounds with alkali oxides and alkali sulfides / H. Gao [и др.] // Physical Review Materials. — 2019. — Т. 3, вып. 1. — С. 015002.

217. Pressure-induced antifluorite-to-anticotunnite phase transition in lithium oxide / A. Lazicki [и др.] // Physical Review B. — 2006. — Т. 73, № 18. — С. 184120.

218. *Bouaziz R.*, *Papin G.*, *Rollet A.* Contribution to the study of sodium oxide and the binary oxide-sodium hydroxide system // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. — 1966. — Т. 262. — С. 1051—1054.

219. Thermodynamic assessment of the Na-O and Na-UO systems: Margin to the safe operation of SFRs / A. Smith [и др.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. — 2017. — Т. 114. — С. 93—115.

220. *Utlak S. A.*, *Besmann T. M.* Thermodynamic assessment of the pseudoternary Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 system // Journal of the American Ceramic Society. — 2018. — Т. 101, № 2. — С. 928—948.

221. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica Section A. — 1976. — Т. 32, № 5. — С. 751—767.

222. 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. — Т. 107, № 3. — С. 336—342.

223. Tetrahedrally Coordinated sp^3-hybridized carbon in Sr_2CO_4 orthocarbonate at ambient conditions / D. Spahr [и др.] // Inorganic Chemistry. — 2021. — Т. 60, № 8. — С. 5419—5422.

224. $Sr_3[CO_4]O$ 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).

225. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study / S. L. Dudarev [и др.] // Physical Review B. — 1998. — Т. 57, вып. 3. — С. 1505—1509.

226. *Li Z.*, *Stackhouse S.* Iron-rich carbonates stabilized by magnetic entropy at lower mantle conditions // Earth and Planetary Science Letters. — 2020. — Т. 531. — С. 115959.

227. Structure and conformation of heterocycles. 21. Probing the anomeric effect in orthoesters. Structure, conformation, and dynamic behavior of a unique orthooxalate: 2, 5, 7, 10, 11, 14-hexaoxa [4.4. 4] propellane / P. Aped [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 1992. — Т. 114, № 14. — С. 5585—5590.

228. *Junk P. C.* Supramolecular interactions in the X-ray crystal structure of potassium tris (oxalato) ferrate (III) trihydrate // Journal of Coordination Chemistry. — 2005. — Т. 58, № 4. — С. 355–361.

229. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions / A. B. Belonoshko [и др.] // Nature Geoscience. — 2017. — Т. 10, № 4. — С. 312–316.

230. *Solomatova N. V.*, *Caracas R.*, *Manning C. E.* Carbon sequestration during core formation implied by complex carbon polymerization // Nature communications. — 2019. — Т. 10, № 1. — С. 789.

231. *Kuang H.*, *Tse J. S.* High-Temperature, High-Pressure Reactions of H_2 with $CaCO_3$ Melts // Physica Status Solidi (B). — 2022. — Т. 259, № 9. — С. 2100644.

232. Novel Calcium sp^3 Carbonate CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ 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.

233. $Sr[C_2O_5]$ is an Inorganic Pyrocarbonate Salt with $[C_2O_5]^{2-}$ Complex Anions / D. Spahr [и др.] // Journal of the American Chemical Society. — 2022. — Т. 144, № 7. — С. 2899–2904.

234. Orientational order-disorder $\gamma \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \alpha \leftrightarrow \alpha$ phase transitions in $Sr_2B_2O_5$ pyroborate and crystal structures of β and α phases / S. Volkov [и др.] // Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. — 2017. — Т. 73, № 6. — С. 1056–1067.

235. *Simon A.*, *Peters K.* Single-crystal refinement of the structure of carbon dioxide // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. — 1980. — Т. 36, № 11. — С. 2750–2751.

236. Structure and compressibility of the high-pressure molecular phase II of carbon dioxide / F. Datchi [и др.] // Physical Review B. — 2014. — Т. 89, № 14. — С. 144101.

237. Structure of Polymeric Carbon Dioxide CO_2-V / F. Datchi [и др.] // Physical Review Letters. — 2012. — Т. 108, № 12. — С. 125701.

238. *Володина Г., Руманова И., Белов Н.* Кристаллическая структура кайнозита
$Ca_2(Y,TR)_2[Si_4O_{12}]CO_3{*}H_2O$ // Доклады Академии Наук СССР. — 1963. — Т. 149, № 1. — С. 173.

239. *Cruickshank D.* Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or NV P_4O_{10} // Acta Crystallographica. — 1964. — Т. 17, № 6. — С. 677–679.

240. *Douglass R. M.* The crystal structure of sanbornite, $BaSi_2O_5$ // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. — 1958. — Т. 43, № 5/6. — С. 517–536.

241. *Бокий Г., Борзуцкий Б.* Минералы. Т. 5: Тектосиликаты. Ч.1: Силикаты с оборванными каркасами, Полевые шпаты. — Москва : М.:Наука, 2003.

242. Structure and elasticity of CaC_2O_5 suggests carbonate contribution to the seismic anomalies of Earth's mantle / H. Wang [и др.] // Nature Communications. — 2024. — Т. 15, № 1. — С. 755.

243. *Kojitani H., Kido M., Akaogi M.* Rietveld analysis of a new high-pressure strontium silicate $SrSi_2O_5$ // Physics and chemistry of minerals. — 2005. — Т. 32, № 4. — С. 290–294.

244. *Uchikawa H., Tsukiyama K.* Indexing of the powder X-ray diffraction patterns and precise determination of the crystal structure of Ba_2SiO_4 // Journal of the Ceramic Association, Japan. — 1965. — Т. 73. — С. 100–104.

245. Synthesis and Characterization of a New Family of Mixed Oxide-Proton Conductors Based on Tristrontium Oxysilicate / J. M. Porras-Vázquez [и др.] // Chemistry of Materials. — 2008. — Т. 20, № 5. — С. 2026–2034.

246. *Tillmanns E., Grosse H.-P.* Refinement of tribarium silicate // Acta Crystallographica Section B. — 1978. — Т. 34, № 2. — С. 649–651.

Список рисунков

Список таблиц

Приложение А

Таблицы с характеристиками фаз

Таблица 15 — Параметры ячейки полиморфных модификаций $CaCO_3$, полученные на основе уточнения экспериментальных дифрактограмм

P, ГПа	Фаза	a, Å	b, Å	c, Å	α,°	β,°	γ,°	V, Å^3
35	aragonite	5.070(2)	7.568(1)	4.749(0)	90	90	90	182.24(6)
	$CaCO_3$-VII	4.792(8)	3.354(2)	10.95(3)	90	103.96(10)	90	170.77(10)
	arag.-II	5.122(7)	6.156(1)	5.567(8)	90	100.02(4)	90	172.87(4)
50	post-arag.	4.207(2)	4.633(0)	4.030(2)	90	90	90	78.577(19)
	$CaCO_3$-VII	4.807(2)	3.354(0)	10.405(6)	90	105.06(1)	90	162.01(6)

Таблица 16 — Упрощенные сетки и координационные числа метастабильных высокобарических модификаций $CaCO_3$; КЧ – координационное число узла упрощенной сетки

Фаза	Упрощенная сетка	КЧ
Арагонит	**nia** (NiAs, B8)	6
Calcite	**pcu** (NaCl,B1)	6
$CaCO_3$-II	**pcu** (NaCl, B1)	6
$CaCO_3$-III	**pcu** (NaCl, B1)	6
$CaCO_3$-IIIb	**tcj/hc** (unique)	6,7
$CaCO_3$-VI	**sev** (α-TlI,CrB, B33)	7
$CaCO_3$-$P2_1/c$	**sev** (α-TlI,CrB, B33)	7
$CaCO_3$-VII	77TS	7
	(монацит, RhSi,CaSO4 (HP), BaSO4, FeB, CoB, HaAlO4-LT)	
Пост-арагонит	**bcu** (CsCl, B2)	8

Таблица 17 — Параметры элементарной ячейки арагонита и гексараг на основе данных МД-моделирования

Фаза	T, K	Параметры решётки, Å		
		a	b	c
Арагонит	0	5.031	8.025	5.752
	300	5.06	8.128	5.827
	400	5.067	8.155	5.843
	500	5.066	8.205	5.883
	600	5.067	8.25	5.913
	700	5.069	8.305	5.957
Гексараг	0	5.015	5.015	5.865
	300	5.025	5.025	5.913
	400	5.027	5.027	5.942
	600	5.026	5.026	5.979
	800	5.038	5.038	6.007
	1000	5.011	5.011	6.107
	1200	5.011	5.011	6.217

Таблица 18 — Структурные данные политипов кальцита при 0 ГПа и 0 К

Фаза	Пр.гр.	Параметры решётки (Å)		Атомы	Координаты		
					x	y	z
$2H$	$P6_322$	$a = 5.012$	$c = 5.865$	Ca	0.333	0.667	0.75
(Гексараг)				C	0.000	0.000	0.5
				O	0.000	0.261	0.5
$4T$	$P\bar{3}1c$	$a = 5.054$	$c = 11.495$	Ca1	0.333	0.667	0.250
				Ca2	0.000	0.000	0.000
				C1	0.333	0.667	0.875
				O1	0.667	0.076	0.125
$5T$	$P3$	$a = 5.054$	$c = 28.700$	Ca1	0.667	0.333	0.200
				Ca2	0.000	0.000	0.000
				Ca3	0.333	0.666	0.100
				Ca4	0.000	0.000	0.300
				Ca5	0.333	0.666	0.400
				Ca6	0.000	0.000	0.500
				Ca7	0.666	0.333	0.700
				Ca8	0.333	0.666	0.600
				Ca9	0.000	0.000	0.800
				Ca10	0.333	0.667	0.900
				C1	0.666	0.333	0.050
				C2	0.000	0.000	0.150
				C3	0.333	0.666	0.250
				C4	0.666	0.333	0.350
				C5	0.666	0.333	0.450
				C6	0.666	0.333	0.550
				C7	0.000	0.000	0.650
				C8	0.333	0.666	0.750
				C9	0.666	0.333	0.850
				C10	0.667	0.333	-0.050
				O1	0.4010	0.333	0.050
				O2	0.257	0.000	0.1500
				O3	0.333	0.4010	0.250

				O4	0.409	0.0755	0.350
				O5	0.410	0.333	0.450
				O6	0.409	0.075	0.550
				O7	0.742	0.000	0.650
				O8	0.0755	0.409	0.750
				O9	0.40101	0.333	0.850
				O10	0.409	0.075	-0.050
$6H$	$P6_322$	$a = 4.981$	$c = 16.815$	Ca1	0.333	0.667	-0.083
(Гексит)				Ca2	0.000	0.000	0.250
				C1	0.333	0.667	0.164
				C2	0.000	0.000	0.000
				O1	-0.075	0.328	0.664
				O2	0.2601	0.000	0.000

Таблица 19 — Межатомные расстояния (Å) модификаций $CaCO_3$, оптимизированных при 0 ГПа в приближении статических атомов

Кальцит		Гексит		Гексараг		Арагонит	
C1-O1	1.299 ×3	C1-O1	1.299 ×3	C1-O1	1.299 ×3	C1-O1	1.292
		C2-O2	1.299 ×3			C1-O2	1.301 ×2
Ca1-O1	2.388 ×6	Ca1-O2	2.384 ×3	Ca1-O1	2.395 ×6	Ca1-O1	2.426-2.689
		Ca1-O1	2.387 ×3			Ca1-O2	2.472-2.574
		Ca2-O1	2.395 ×6				

Таблица 20 — Результаты индексирования порошковой дифрактограммы арагонита, снятой при комнатной температуре

d, Å	2Θ, °	h	k	l
4.65990	22.13350	0	1	1
4.21232	24.52004	1	1	0
3.98617	25.93472	0	2	0
3.39664	30.53697	1	1	1
3.27468	31.70359	0	2	1
2.87157	36.29875	0	0	2
2.73304	38.20794	1	2	1
2.70166	38.66938	0	1	2
2.48531	42.18895	1	0	2
2.48071	42.27098	2	0	0
2.41177	43.53994	0	3	1
2.37269	44.29469	1	1	2
2.34257	44.89495	1	3	0
2.32995	45.15154	0	2	2
2.18975	48.21937	2	1	1
2.16907	48.70872	1	3	1
2.10897	50.19124	1	2	2
2.10616	50.26298	2	2	0
1.99308	53.33240	0	4	0
1.97739	53.78975	2	2	1
1.95041	54.59514	0	3	2
1.88292	56.72508	0	4	1
1.87722	56.91291	2	0	2
1.86146	57.43942	0	1	3
1.82725	58.61834	2	1	2
1.81519	59.04643	1	3	2
1.76041	61.07594	1	4	1
1.74283	61.75883	1	1	3
1.72924	62.29844	2	3	1
1.72568	62.44107	0	2	3
1.69832	63.56348	2	2	2

1.63734	66.22707	0	4	2
1.62991	66.56842	1	2	3
1.61933	67.06043	3	1	0
1.55856	70.04724	3	1	1
1.55486	70.23849	1	4	2
1.55373	70.29707	2	4	0
1.55330	70.31938	0	3	3
1.53636	71.21209	0	5	1
1.53326	71.37807	2	3	2
1.51800	72.20732	1	5	0
1.49981	73.22411	2	4	1
1.48890	73.84941	2	1	3
1.48235	74.23039	1	3	3
1.47623	74.59056	3	2	1
1.46760	75.10438	1	5	1
1.43578	77.06974	0	0	4
1.43312	77.23940	3	0	2
1.41663	78.30905	2	2	3
1.41305	78.54559	0	1	4
1.41051	78.71431	3	1	2
1.40411	79.14374	3	3	0
1.39399	79.83276	0	5	2
1.38066	80.76180	0	4	3
1.37919	80.86520	1	0	4
1.36652	81.77361	2	4	2
1.36394	81.96193	3	3	1
1.35901	82.32342	1	1	4
1.35083	82.93139	0	2	4
1.34861	83.09804	3	2	2
1.34202	83.59735	1	5	2
1.33011	84.51804	1	4	3
1.32872	84.62717	0	6	0

Таблица 21 — Параметры элементарной ячейки арагонита при различных температурах, полученные в экспериментах по порошковой дифракции

T, K	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3
303	4.9614(3)	7.9722(6)	5.7431(2)	227.16(3)
313	4.9614(3)	7.9722(6)	5.7431(2)	227.16(3)
323	4.9630(3)	7.9763(6)	5.7483(2)	227.55(3)
333	4.9636(3)	7.9765(6)	5.7498(2)	227.64(3)
343	4.9640(3)	7.9765(6)	5.7517(2)	227.74(3)
353	4.9651(3)	7.9795(6)	5.7547(2)	227.99(3)
363	4.9660(3)	7.9814(6)	5.7568(2)	228.18(3)
373	4.9673(3)	7.9837(6)	5.7597(2)	228.41(3)
383	4.9668(3)	7.9838(6)	5.7608(2)	228.44(3)
393	4.9681(3)	7.9870(6)	5.7639(2)	228.72(3)
403	4.9682(3)	7.9876(6)	5.7658(2)	228.81(3)
413	4.9688(3)	7.9884(6)	5.7677(2)	228.94(3)
423	4.9690(3)	7.9898(6)	5.7696(2)	229.06(3)
433	4.9699(3)	7.9929(6)	5.7723(2)	229.30(3)
443	4.9697(3)	7.9924(6)	5.7736(2)	229.33(3)
453	4.9707(3)	7.9950(6)	5.7764(2)	229.56(3)
463	4.9718(3)	7.9985(6)	5.7795(2)	229.83(3)
473	4.9718(3)	7.9996(6)	5.7809(2)	229.92(3)
483	4.9727(3)	8.0006(6)	5.7834(2)	230.09(3)
493	4.9728(3)	8.0016(6)	5.7853(2)	230.20(3)
503	4.9737(3)	8.0052(6)	5.7883(2)	230.47(3)
513	4.9734(3)	8.0050(6)	5.7894(2)	230.49(3)
523	4.9753(3)	8.0081(6)	5.7928(2)	230.80(3)
533	4.9738(3)	8.0078(6)	5.7936(2)	230.76(3)
543	4.9756(3)	8.0101(6)	5.7971(2)	231.04(3)
553	4.9760(3)	8.0129(6)	5.7997(2)	231.24(3)
563	4.9764(3)	8.0149(6)	5.8018(2)	231.40(3)
573	4.9765(3)	8.0166(6)	5.8039(2)	231.55(3)
583	4.9773(3)	8.0186(6)	5.8065(2)	231.74(3)
593	4.9776(3)	8.0197(6)	5.8086(2)	231.87(3)
603	4.9788(3)	8.0215(6)	5.8114(2)	232.09(3)

613	4.9798(3)	8.0241(6)	5.8149(2)	232.35(3)
623	4.9798(3)	8.0264(6)	5.8170(2)	232.50(3)
633	4.9800(3)	8.0290(6)	5.8187(2)	232.66(3)
643	4.9808(3)	8.0312(6)	5.8215(2)	232.87(3)
653	4.9810(3)	8.0330(6)	5.8239(2)	233.03(3)
663	4.9815(3)	8.0331(6)	5.8263(2)	233.15(3)
673	4.9817(3)	8.0357(6)	5.8290(2)	233.34(3)
683	4.9817(3)	8.0357(6)	5.8290(2)	233.34(3)
693	4.9825(3)	8.0370(6)	5.8329(2)	233.57(3)
703	4.9822(3)	8.0374(6)	5.8353(2)	233.67(3)

Таблица 22 — Рассчитанные коэффициенты тензора термического расширения арагонита ($\times 10^{-6} K^{-1}$). $\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$; значения, отмеченные знаком «*», соответствуют температуре 573 K. [1] Lucas et al. (1999), [2] Antao and Hassan (2010), [3] Ye et al. (2012).

	Настоящая работа	[1]	[2]	[3]
α_a	10.6	8.8	9.9	9.8
α_b	21.4	19.2	20.8	21.2
α_c	39.8	22.8*	40.1	39.8
α_V	71.8	48.8*	71.5	71.0

Таблица 23 — Количественное соотношение арагонит/кальцит (А/К) при разных температурах.

Т, К	А/К
663	19.0
673	12.6
683	9.0
693	5.4
703	3.0
713	1.7

Таблица 24 — Химический состав образцов из Коге-Дава, определенный методом микрозондового анализа (Wt%)

№	Ag_2O	Na_2O	CaO	MnO	BaO	PbO	MgO	CdO	FeO	SrO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.00	0.02	55.34	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.01	0.30	55.70	99.70
2	0.00	0.01	55.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.26	55.33	99.33
3	0.00	0.03	55.54	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.19	55.79	99.79
4	0.00	0.01	55.06	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.23	55.34	99.34
5	0.00	0.01	55.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	55.76	99.76
6	0.01	0.02	55.14	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	55.38	99.38
7	0.03	0.01	55.07	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	55.32	99.32
8	0.00	0.03	55.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.27	56.03	100.03
9	0.00	0.02	56.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.25	56.41	100.41
10	0.00	0.00	56.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	56.27	100.27
11	0.00	0.00	56.38	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.20	56.63	100.63
12	0.00	0.02	55.79	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.23	56.06	100.06
13	0.00	0.02	55.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.31	56.16	100.16
14	0.00	0.03	55.94	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	56.17	100.17
15	0.02	0.02	55.95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	56.13	100.13
16	0.02	0.04	55.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.19	56.18	100.18
17	0.00	0.03	57.79	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.22	58.05	102.05
18	0.00	0.01	56.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	56.26	100.26
19	0.00	0.00	56.80	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.17	57.00	101.00
20	0.00	0.02	55.98	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.21	56.23	100.23

21	0.01	0.01	56.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.19	56.42	100.42
22	0.00	0.02	55.74	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.17	55.96	99.96
23	0.00	0.03	55.85	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	55.97	99.97
24	0.00	0.06	55.28	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.03	0.05	55.44	99.44
25	0.00	0.04	55.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	55.30	99.30
26	0.00	0.07	55.36	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.05	0.03	55.53	99.53
27	0.05	0.05	54.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	54.66	98.66
28	0.00	0.02	56.28	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.22	56.55	100.55
29	0.00	0.00	56.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	56.72	100.72
30	0.03	0.00	56.06	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.19	56.30	100.30
31	0.01	0.03	56.18	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.20	56.48	100.48
32	0.00	0.00	56.21	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.22	56.47	100.47
33	0.00	0.00	56.64	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.17	56.84	100.84
34	0.00	0.00	56.36	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	56.60	100.60
35	0.03	0.01	56.45	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.25	56.80	100.80
36	0.00	0.00	56.06	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.18	56.30	100.30
37	0.01	0.01	56.42	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.32	56.78	100.78
38	0.01	0.00	56.50	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.25	56.79	100.79
39	0.00	0.02	56.32	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.18	56.55	100.55
40	0.00	0.00	56.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	56.39	100.39

Таблица 25 — Химический состав образцов из Молина-де-Арагон, определенный методом микрозондового анализа; прозрачный образец без включений (Wt%)

№	Ag_2O	Na_2O	CaO	MnO	BaO	PbO	MgO	CdO	FeO	SrO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.00	0.00	56.47	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.65	57.13	101.13
2	0.00	0.01	56.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	57.07	101.07
3	0.00	0.02	56.47	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.58	57.07	101.07
4	0.00	0.00	56.50	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.56	57.10	101.10
5	0.00	0.02	56.18	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.42	56.63	100.63
6	0.00	0.02	56.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	56.65	100.65
7	0.01	0.03	56.21	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	56.50	100.50
8	0.00	0.03	55.48	0.01	0.05	0.00	0.00	0.02	0.01	0.74	56.33	100.33
9	0.00	0.01	55.93	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	56.25	100.25
10	0.00	0.01	56.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	56.22	100.22
11	0.00	0.03	56.22	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.62	56.88	100.88
12	0.00	0.03	55.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.66	56.17	100.17
13	0.00	0.02	55.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.36	55.94	99.94
14	0.00	0.01	55.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	55.46	99.46
15	0.00	0.02	55.37	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	55.66	99.66
16	0.02	0.00	55.32	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.28	55.64	99.64
17	0.00	0.03	55.15	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.83	56.02	100.02
18	0.00	0.03	55.34	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	56.14	100.14
19	0.02	0.00	55.37	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.46	55.85	99.85

20	0.00	0.01	55.27	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01	0.01	0.32	55.62	99.62
21	0.00	0.03	55.20	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.50	55.76	99.76
22	0.03	0.03	55.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.64	55.96	99.96
23	0.00	0.00	55.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	56.27	100.27
24	0.00	0.02	55.98	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.39	56.42	100.42
25	0.02	0.03	56.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	56.70	100.70
26	0.00	0.04	55.96	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.71	56.76	100.76
27	0.00	0.02	55.78	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	56.39	100.39
28	0.00	0.03	55.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.82	56.52	100.52
29	0.00	0.03	55.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.68	56.58	100.58
30	0.00	0.04	56.07	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.62	56.73	100.73
31	0.00	0.02	56.25	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.41	56.72	100.72
32	0.00	0.00	56.39	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.58	56.99	100.99
33	0.00	0.01	56.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.51	56.61	100.61
34	0.00	0.02	56.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.62	56.88	100.88
35	0.00	0.02	56.11	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.68	56.83	100.83
36	0.00	0.05	54.20	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.99	1.03	99.24
37	0.00	0.06	54.27	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.95	0.96	99.28
38	0.00	0.04	54.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.93	0.93	98.98
39	0.00	0.04	54.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	0.90	99.15
40	0.00	0.05	54.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.91	0.91	99.17

Таблица 26 — Химический состав арагонитов из Энгиданос, определенный методом микрозондового анализа; прозрачный образец без включений (Wt%)

№	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	SrO	BaO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.051	0	54.195	0	0.992	0	55.238	99.238
2	0.056	0	54.274	0	0.95	0	55.28	99.28
3	0.035	0.004	54.003	0	0.927	0.011	54.98	98.98
4	0.042	0	54.213	0	0.898	0	55.153	99.153
5	0.049	0	54.216	0	0.905	0	55.17	99.17

Таблица 27 — Химический состав арагонитов из Молина-де-Арагон, определенный методом микрозондового анализа; прозрачный образец без включений (Wt%)

№	Ag_2O	Na_2O	CaO	MnO	BaO	PbO	MgO	CdO	FeO	SrO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.00	0.03	55.89	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.77	56.70	100.70
2	0.00	0.04	55.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	56.86	100.86
3	0.01	0.03	55.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	56.43	100.43
4	0.00	0.03	55.61	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	55.66	99.66
5	0.00	0.03	55.70	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.45	56.23	100.23
6	0.00	0.04	55.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	55.60	99.60
7	0.01	0.01	55.87	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	56.04	100.04
8	0.02	0.03	55.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.73	99.73
9	0.00	0.03	55.75	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.01	0.48	56.29	100.29
10	0.00	0.05	55.58	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	55.64	99.64
11	0.00	0.03	55.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.07	55.92	99.92
12	0.00	0.04	56.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	56.30	100.30
13	0.00	0.01	55.78	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	55.83	99.83
14	0.00	0.05	55.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	55.81	99.81
15	0.00	0.02	55.89	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	55.92	99.92
16	0.02	0.01	55.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.81	99.81
17	0.00	0.04	55.69	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.73	99.73
18	0.00	0.03	55.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	56.10	100.10
19	0.00	0.00	54.33	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.88	55.28	99.28

20	0.00	0.04	55.63	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.68	99.68
21	0.02	0.02	55.78	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.82	99.82
22	0.01	0.03	55.67	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.71	99.71
23	0.00	0.02	55.68	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	55.71	99.71
24	0.00	0.01	55.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	55.80	99.80
25	0.00	0.03	56.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.08	100.08
26	0.00	0.05	56.23	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	56.30	100.30
27	0.01	0.04	56.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.16	100.16
28	0.00	0.04	56.20	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	56.28	100.28
29	0.03	0.03	56.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	56.25	100.25
30	0.00	0.07	56.16	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.24	100.24
31	0.00	0.04	56.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.25	100.25
32	0.00	0.04	55.94	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.00	100.00
33	0.00	0.03	52.42	0.00	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00	0.79	53.35	97.35
34	0.00	0.02	56.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	56.16	100.16
35	0.00	0.04	56.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	56.25	100.25
36	0.00	0.03	56.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	56.07	100.07

Таблица 28 — Химический состав арагонитов из Тазоуты, определенный методом микрозондового анализа; образец в скрещенных николях, характеризующийся отсутствием двойниковых поверхностей (Wt%)

№	Na2O	CaO	SrO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.14	54.79	0.33	55.26	99.26
2	0.18	54.59	0.30	55.08	99.08
3	0.15	54.79	0.29	55.24	99.24
4	0.16	54.75	0.31	55.23	99.23
5	0.15	54.69	0.31	55.14	99.15
6	0.04	55.00	0.30	55.33	99.33
7	0.05	55.00	0.35	55.41	99.41
8	0.06	55.00	0.29	55.34	99.34
9	0.06	55.00	0.31	55.36	99.37
10	0.06	55.00	0.33	55.39	99.39
11	0.07	55.00	0.33	55.40	99.40
12	0.07	55.00	0.30	55.37	99.38
13	0.07	55.00	0.31	55.38	99.41
14	0.07	55.00	0.25	55.32	99.33
15	0.08	55.00	0.30	55.37	99.41
16	0.08	55.00	0.31	55.39	99.39
17	0.08	55.00	0.25	55.33	99.33
18	0.09	55.00	0.23	55.32	99.32
19	0.09	55.00	0.32	55.41	99.41
20	0.09	55.00	0.31	55.40	99.40
21	0.09	55.00	0.33	55.42	99.42
22	0.10	55.00	0.32	55.42	99.42
23	0.10	55.00	0.28	55.37	99.37
24	0.10	55.00	0.37	55.47	99.47
25	0.11	55.00	0.29	55.40	99.41
26	0.11	55.00	0.32	55.43	99.43
27	0.11	55.00	0.27	55.39	99.41
28	0.12	55.00	0.30	55.41	99.42
29	0.12	55.00	0.25	55.37	99.38

30	0.12	55.00	0.33	55.45	99.46
31	0.12	55.00	0.34	55.46	99.46
32	0.12	55.00	0.29	55.41	99.41
33	0.13	55.00	0.32	55.45	99.45
34	0.13	55.00	0.30	55.43	99.44
35	0.13	55.00	0.31	55.44	99.46
36	0.13	55.00	0.29	55.42	99.42
37	0.14	55.00	0.32	55.45	99.47
38	0.14	55.00	0.27	55.41	99.41
39	0.14	55.00	0.31	55.46	99.46
40	0.14	55.00	0.32	55.46	99.47
41	0.14	55.00	0.31	55.45	99.46
42	0.14	55.00	0.31	55.45	99.47
43	0.15	55.00	0.34	55.48	99.49
44	0.15	55.00	0.26	55.41	99.41
45	0.15	55.00	0.28	55.43	99.43
46	0.16	55.00	0.28	55.44	99.46
47	0.17	55.00	0.33	55.50	99.50
48	0.17	55.00	0.29	55.46	99.47
49	0.17	55.00	0.29	55.46	99.47
50	0.17	55.00	0.27	55.44	99.44
51	0.18	55.00	0.27	55.45	99.45
52	0.18	55.00	0.28	55.46	99.46
53	0.19	55.00	0.33	55.51	99.51
54	0.19	55.00	0.32	55.51	99.51
55	0.20	55.00	0.27	55.48	99.49

Таблица 29 — Химический состав арагонитов Тазоуты, определенный методом микрозондового анализа; образец, характеризующийся наличием большого количества двойниковых поверхностей в скрещенных николях (Wt%)

№	Na_2O	CaO	SrO	Total	Total CO_2 wt%
1	0.03	55.00	0.30	55.33	99.33
2	0.03	55.00	0.26	55.30	99.30
3	0.04	55.00	0.29	55.33	99.35
4	0.04	55.00	0.37	55.41	99.41
5	0.04	55.00	0.30	55.34	99.35
6	0.05	55.00	0.29	55.34	99.34
7	0.06	55.00	0.32	55.38	99.38
8	0.06	55.00	0.35	55.41	99.41
9	0.06	55.00	0.28	55.33	99.34
10	0.06	55.00	0.32	55.39	99.42
11	0.06	55.00	0.33	55.40	99.40
12	0.07	55.00	0.27	55.34	99.34
13	0.07	55.00	0.33	55.40	99.41
14	0.07	55.00	0.27	55.33	99.33
15	0.07	55.00	0.25	55.32	99.32
16	0.07	55.00	0.29	55.36	99.36
17	0.07	55.00	0.31	55.39	99.40
18	0.08	55.00	0.31	55.39	99.39
19	0.08	55.00	0.33	55.40	99.41
20	0.08	55.00	0.29	55.37	99.38
21	0.08	55.00	0.29	55.38	99.38
22	0.08	55.00	0.36	55.44	99.45
23	0.09	55.00	0.31	55.39	99.39
24	0.09	55.00	0.29	55.38	99.39
25	0.09	55.00	0.28	55.37	99.37
26	0.10	55.00	0.29	55.38	99.38
27	0.10	55.00	0.31	55.41	99.43
28	0.10	55.00	0.32	55.42	99.44
29	0.10	55.00	0.29	55.39	99.40

30	0.10	55.00	0.28	55.38	99.38
31	0.10	55.00	0.33	55.43	99.43
32	0.10	55.00	0.31	55.41	99.41
33	0.11	55.00	0.28	55.38	99.39
34	0.11	55.00	0.31	55.42	99.42
35	0.11	55.00	0.34	55.45	99.46
36	0.12	55.00	0.31	55.43	99.43
37	0.12	55.00	0.36	55.47	99.48
38	0.12	55.00	0.31	55.43	99.44
39	0.12	55.00	0.30	55.42	99.43
40	0.12	55.00	0.31	55.43	99.44
41	0.12	55.00	0.33	55.45	99.46
42	0.12	55.00	0.28	55.41	99.41
43	0.14	55.00	0.34	55.48	99.49
44	0.14	55.00	0.30	55.44	99.45
45	0.15	55.00	0.33	55.47	99.49
46	0.16	55.00	0.31	55.47	99.47
47	0.16	55.00	0.25	55.40	99.43
48	0.16	55.00	0.30	55.46	99.50
49	0.17	55.00	0.38	55.55	99.55
50	0.23	55.00	0.29	55.53	99.53

Таблица 30 — Химический состав арагонитов из Тазоуты, определенный методом сканирующей электронной микроскопии (Wt%)

№	CaO	SrO	Total	Total CO_2 wt %
1	54.61	0.34	54.95	98.95
2	54.44	0	54.44	98.44
3	54.37	0	54.37	98.37
4	54.46	0.21	54.67	98.67
5	55.02	0.48	55.5	99.5
6	54.75	0	54.75	98.75
7	55.35	0	55.35	99.35
8	54.82	0	54.82	98.82
9	54.08	0.56	54.64	98.64
10	54.62	0	54.62	98.62
11	54.28	0	54.28	98.28
12	54.97	0	54.97	98.97
13	54.61	0	54.61	98.61
14	56.75	0	56.75	100.75
15	56.07	0	56.07	100.07
16	55.44	0	55.44	99.44
17	54.68	0	54.68	98.68
18	55.55	0	55.55	99.55
19	55.84	0	55.84	99.84
20	56	0	56	100
21	56.3	0	56.3	100.3
22	56.5	0	56.5	100.5
23	55.98	0	55.98	99.98
24	55.93	0	55.93	99.93
25	55.46	0	55.46	99.46
26	56.93	0	56.93	100.93
27	56.61	0	56.61	100.61
28	56.39	0	56.39	100.39
29	56.72	0	56.72	100.72
30	55.98	0	55.98	99.98
31	55.51	0	55.51	99.51

32	54.18	0	54.18	98.18
33	54.67	0	54.67	98.67
34	54.11	0	54.11	98.11
35	54.39	0	54.39	98.39
36	54.11	0	54.11	98.11
37	57.07	0.48	57.55	101.55
38	57.9	0	57.9	101.9
39	56.65	0.53	57.18	101.18
40	55.38	0	55.38	99.38
41	55.45	0	55.45	99.45
42	55.7	0	55.7	99.7
43	55.87	0	55.87	99.87
44	56.33	0	56.33	100.33
45	57.1	0	57.1	101.1
46	54.74	0	54.74	98.74
47	54.02	0	54.02	98.02
48	56.93	0	56.93	100.93
49	56.68	0	56.68	100.68
50	55.48	0	55.48	99.48
51	56.58	0.22	56.8	100.8

Таблица 31 — Структурные данные политипов арагонита

Политип	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
$2O$	$Pbca$	$a = 5.815$	$b = 9.475$	$c = 8.568$	Ca	0.7607	0.1338	0.0838
		α=90.00	β=90.00	γ=90.00	C	0.5795	0.3923	0.2590
					O	0.5848	0.3842	0.1076
					O	0.5838	0.5145	0.3270
					O	0.5840	0.2775	0.3415
$6O$	$Pbca$	$a = 5.660$	$b = 9.335$	$c = 25.236$	Ca	0.2605	0.1493	0.8612
		α = 90.00	β=90.00	γ = 90.00	Ca	0.2598	0.8687	0.0275
					Ca	0.2564	0.5866	0.1941
					C	0.0880	0.8991	-0.0806
					C	0.0872	0.6180	0.0860
					C	0.0868	0.3301	0.2520
					O	0.0995	0.0167	-0.0538
					O	0.0971	0.7345	0.1133
					O	0.0917	0.4481	0.2787
					O	-0.0950	0.7921	0.7239
					O	0.0892	0.7764	-0.0564
					O	0.0910	-0.0980	0.8681
					O	0.0894	0.6225	0.0346
					O	0.0905	0.4945	0.1096
					O	0.4108	0.8352	0.2006

Таблица 32 — Структуры Li_2CO_3 с sp^2-гибридизованным углеродом, выявленные в ходе предсказаний

P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
10	$P2_1/m$	$a = 2.830$	$b = 7.790$	$c = 4.377$	Li1	0.815	0.424	0.729
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 98.54$	$\gamma = 90.00$	C1	0.566	0.250	0.151
					O1	0.683	0.394	0.285
					O2	0.340	0.250	0.869
20	Cm	$a = 4.459$	$b = 7.696$	$c = 7.553$	Li1	0.388	0.319	0.511
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 99.50$	$\gamma = 90.00$	Li2	-0.044	0.166	0.838
					Li3	0.545	0.334	0.173
					C1	0.500	0.000	0.000
					C2	0.409	0.000	0.664
					C3	0.581	0.000	0.330
					O1	0.210	0.000	0.001
					O2	0.645	0.145	0.000
					O3	0.765	0.355	0.667
					O4	0.698	0.000	0.665
					O5	0.873	0.000	0.332
					O6	0.443	0.146	0.332
30	$P6_3/mcm$	$a = 4.354$	$b = 4.354$	$c = 4.880$	Li1	0.333	0.667	0.000
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 90.00$	$\gamma = 120.00$	C1	0.000	0.000	0.250
					O1	0.705	0.000	0.250

Таблица 33 — Структуры Na_2CO_3 с sp^2-гибридизованным углеродом, выявленные в ходе предсказаний

P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
0	$Pmmn$	$a = 3.630$	$b = 5.169$	$c = 8.339$	Na1	0.250	0.250	0.582
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 90.00$	$\gamma = 90.00$	Na2	0.250	0.750	0.085
					C1	0.250	0.250	0.243
					O1	0.250	0.032	0.321
					O2	0.250	0.250	0.087
20	$P6_3/mcm$	a = 4.785	b = 4.785	c = 5.510	Na1	0.333	0.667	0.000
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 90.00$	$\gamma = 120.00$	C1	0.000	0.000	0.250
					O1	0.269	0.000	0.250
40	$P2_1/m$	$a = 2.734$	$b = 4.707$	$c = 7.384$	Na1	0.625	0.250	0.368
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 95.50$	$\gamma = 90.00$	Na2	0.523	0.250	0.027
					C1	0.007	0.250	0.732
					O1	0.072	0.516	0.185
					O2	0.199	0.250	0.584

Таблица 34 — Структуры K_2CO_3 с sp^2-гибридизованным углеродом, выявленные в ходе предсказаний

P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атом	Координаты		
						x	y	z
6	$P2_1/c$	$a = 8.741$	$b = 5.856$	$c = 6.789$	K1	0.424	0.591	0.232
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 104.43$	$\gamma = 90.00$	K2	0.096	0.900	0.289
					C1	0.752	0.844	0.999
					O1	0.358	0.279	0.956
					O2	0.122	0.251	0.032
					O3	0.735	0.066	0.986
30	$P\bar{1}$	$a = 2.939$	$b = 5.137$	$c = 8.464$	K1	0.013	0.750	0.532
		$\alpha = 90.304$	$\beta = 95.48$	$\gamma = 90.00$	K2	0.091	0.753	0.877
					C	0.489	0.253	0.761
					O1	0.559	0.037	0.689
					O2	0.558	0.468	0.689
					O3	0.335	0.254	0.896
70	$C2/c$	$a = 8.559$	$b = 4.428$	$c = 8.084$	K1	0.220	0.138	0.645
		$\alpha = 90.00$	$\beta = 136.64$	$\gamma = 90.00$	C1	0.000	0.761	0.250
					O1	0.081	0.381	0.936
					O2	0.000	0.047	0.250

Таблица 35 — Структурные данные фаз высокого давления Na_2CO_3, использовавшиеся для индексирования дифрактограмм и проведения улучшений Паули. Параметры ячеек фаз $P6_3/mcm$ и γ — согласно уточнению Паули, остальные структурные данные — согласно результатам расчетов в рамках теории функционала плотности.

P,T (ГПа, K)	Пр.гр.	Параметры ячейки Å, °			Атомы	Координаты атомов x	y	z
			γ-Na_2CO_3					
1 атм, 300	$C2/m$	$a = 8.90(2)$	$b = 5.26(2)$	$c = 6.04(3)$	Na1	0.00	0.00	0.00
		α=90	$\beta = 101.29(7)$	$\gamma = 90$	Na2	0.00	0.00	0.50
					Na3	0.17	0.16	0.74
					C1	0.16	0.17	0.25
					O1	0.10	0.10	0.28
					O2	0.29	0.10	0.18
			Na_2CO_3-$P6_3/mcm$					
13.7, 300	$P6_3/mcm$	$a = 4.776(1)$	$b = 4.776(1)$	$c = 5.630(1)$	Na1	0.33	0.67	0.00
		α=90	$\beta = 90$	$\gamma = 120$	C1	0.00	0.00	0.25
					O1	0.73	0.00	0.25
			Na_2CO_3-$C2/m$					
27.9, 1073	$P2_1/m$	$a = 2.77$	$b = 4.75$	$c = 7.44$	Na1	0.63	0.25	0.37
		α=90	$\beta = 97.47$	$\gamma = 90$	Na2	0.52	0.25	0.03
					C1	0.01	0.25	0.73
					O1	0.07	0.52	0.19
					O2	0.20	0.25	0.59

Таблица 36 — Параметры ячейка γ-Na_2CO_3 по данным экспериментов DAC-APS.

Давление (ГПа)	Температура (K)	Параметры ячейку (Å, °)				Объём (Å^3)
		a	b	c	β	
γ-Na_2CO_3 (DAC-APS)						
2.8	298	8.89(2)	5.32(5)	5.94(4)	104.84(8)	271.6(1)
5.9	298	8.67(2)	5.16(5)	5.78(4)	103.21(8)	252.1(1)
7.6	298	8.62(2)	5.13(5)	5.72(4)	103.60(8)	245.7(1)
9.5	298	8.51(2)	5.20(5)	5.72(4)	105.67(8)	243.5(1)
11.8	298	8.47(2)	5.1554)	5.67(4)	105.65(8)	238.2(1)
12.5	298	8.45(2)	5.15(5)	5.66(4)	105.73(8)	237.1(1)
14.1	298	8.43(2)	5.16(5)	5.62(4)	105.52(8)	235.2(1)
16.2	298	8.45(2)	5.15(5)	5.56(4)	104.76(8)	233.8(1)
18.0	298	8.44(2)	5.12(5)	5.59(4)	105.90(8)	232.5(1)
24.0	298	8.36(2)	5.06(5)	5.58(4)	106.33(8)	226.2(1)

Таблица 37 — Структурные данные K_2CO_3-$P2_1/m$, использовавшиеся для индексации экспериментальной дифрактограммы

P,T (ГПа,K)	Пр.гр.	Параметры решётки Å,°			Атомы	Координаты атомов x	y	z
			K_2CO_3-$P2_1/m$					
20.1, 300	$P2_1/m$	$a = 2.99$	$b = 5.18$	$c = 6.55$	K1	0.01	0.75	0.53
		α—90	$\beta = 97.47$	$\gamma = 90$	K2	0.09	0.75	0.88
					C1	0.49	0.25	0.76
					O1	0.56	0.04	0.69
					O2	0.56	0.46	0.69
					O3	0.34	0.25	0.89

Таблица 38 — Значения объема при различных давлениях для структур Na_2CO_3

P, GPa	V, Å^3
Na_2CO_3-$P2_1/m$	
60	86.96
70	84.07
80	81.60
90	79.37
100	77.37
110	75.56
120	73.87
130	72.25
140	69.38
Na_2CO_3-$C2/m$	
150	68.27
160	67.22
170	66.22
180	65.31
190	64.43
200	63.60

Таблица 39 — Структурные данные sp^2- и sp^3-гибридизованных структур Na_2CO_3 вблизи перехода

Соединение	P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
							x	y	z
Na_2CO_3	150	$C2/m$ (#12)	$a = 2.294$	$b = 13.562$	4.388	C1	0.6438	0	0.7795
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 94.25$	$\gamma = 90.0$	Na1	0.8205	0	0.7017
						Na2	-0.0073	0	0.7525
						O1	0.2099	0	0.7856
						O2	0.5914	0	0.5304
						O3	0.4046	0	-0.0125
Na_2CO_3	150	$Cmcm$ (#63)	$a = 13.452$	$b = 2.295$	$c = 4.420$	C1	0	0.3573	0.25
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Na1	0	0.1782	0.25
						Na2	0	0.0070	0.25
						O1	0	0.4073	0.4915
						O2	0	0.7916	0.25

Таблица 40 — Структурные данные sp^2- и sp^3-гибридизованных структур K_2CO_3 вблизи перехода

Соединение	P (ГПа)	Пр.гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
							x	y	z
K_2CO_3	170	$C2/m$ (#12)	$a = 14.781$	$b = 2.352$	$c = 4.753$	C1	0.3545	0	0.6832
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 98.5$	$\gamma = 90.0$	K1	-0.0112	0	0.2448
						K2	0.8095	0	0.1673
						O1	0.4003	0	-0.0703
						O2	0.4000	0	0.4784
						O3	0.7968	0	0.6572
K_2CO_3	140	$P\bar{1}$(#2)	$a = 2.511$	$b = 4.750$	$c = 7.507$	C1	0.5098	0.3090	0.7792
			$\alpha = 97.72$	$\beta = 97.77$	$\gamma = 90.03$	K1	0.0122	0.7554	0.5249
						K2	0.1638	0.8258	0.8825
						O1	0.5857	0.0663	0.6978
						O2	0.5842	0.5175	0.6980
						O3	0.2402	0.3356	-0.0924
K_2CO_3	100	$C2/c$(#15)	$a = 8.312$	$b = 4.275$	$c = 7.922$	C1	0	0.2400	0.25
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 136.76$	$\gamma = 90.0$	K1	0.2164	0.1330	0.1440
						O1	0.0845	0.3863	0.4386
						O2	0	-0.0535	0.25

Таблица 41 — Рассчитаные моды колебаний Na_2CO_3-$C2/m$ и Ka_2CO_3-$C2/m$ при 150 ГПа; СМ – символ Малликена

Na_2CO_3-$C2/m$					
Частота (см$^{-1}$)	СМ	Активность	Частота (см$^{-}$1)	СМ	Активность
222	A_g	Raman	604	A_g	Raman
284	B_g	Raman	630	A_g	Raman
299	B_u	IR	633	B_u	IR
324	A_g	Raman	697	B_u	IR
373	A_u	IR	729	A_u	IR
399	B_g	Raman	730	B_g	Raman
412	B_u	IR	823	B_u	IR
428	B_g	Raman	870	B_u	IR
452	A_g	Raman	884	A_g	Raman
483	A_u	IR	925	A_g	Raman
488	A_g	Raman	1150	B_u	IR
504	B_g	Raman	1157	A_g	Raman
510	A_u	IR	1516	B_u	IR
561	B_u	IR	1601	A_g	Raman
562	A_g	Raman	1648	B_u	IR
573	A_u	IR	1689	A_g	Raman
576	B_g	Raman			
K_2CO_3-$C2/m$					
Частота (см$^{-1}$)	СМ	Активность	Частота (см$^{-1}$)	СМ	Активность
216	B_g	Raman	581	B_u	IR
255	A_u	IR	607	A_g	Raman
279	B_g	Raman	610	A_g	Raman
302	A_g	Raman	611	B_u	IR
313	B_u	IR	664	A_u	IR
320	A_u	IR	674	B_g	Raman
328	A_g	Raman	808	B_u	IR
366	B_g	Raman	844	B_u	IR
368	B_u	IR	845	A_g	Raman
385	A_g	Raman	863	A_g	Raman
426	A_u	IR	1082	B_u	IR
440	A_g	Raman	1095	A_g	Raman
475	B_g	Raman	1441	B_u	IR
481	B_u	IR	1512	A_g	Raman
495	B_g	Raman	1582	A_g	Raman
502	A_u	IR	1590	B_u	IR
516	A_g	Raman			

Таблица 42 — Зависимости объема от давления для фаз K_2CO_3

P, GPa	V, Å^3
K_2CO_3-$P\bar{1}$	
40	120.15
50	114.34
60	109.46
70	105.26
80	101.74
90	98.75
100	96.13
110	93.76
120	91.65
130	89.71
140	87.90
150	86.17
K_2CO_3-$C2/m$	
160	82.97
170	81.73
180	80.56
190	79.46
200	78.42

Таблица 43 — Стрктурные данные метастабильных модификаций при 0 К

Соединение	P (ГПа)	Пр. гр.	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
							x	y	z
$Sr_3C_2O_7$	50	$P2_1/m$ (#11)	$a = 6.390$	$b = 4.770$	$c = 7.598$	Sr1	0.333	0.250	0.444
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 106.68$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.238	0.250	0.005
						Sr3	0.839	0.250	0.307
						C1	-0.092	0.250	0.701
						C2	0.546	0.250	0.829
						O1	0.086	0.250	0.628
						O2	0.081	0.515	0.193
						O3	0.651	0.250	-0.001
						O4	0.513	-0.018	0.251
						O5	0.716	0.250	0.560
$Ba_3C_2O_7$	50	$P2_1/m$ (#11)	$a = 6.687$	$b = 5.011$	$c = 7.824$	Ba1	0.335	0.250	0.444
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 104.93$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.240	0.250	-0.003
						Ba3	0.842	0.250	0.303
						C1	0.897	0.250	0.705
						C2	0.546	0.250	0.829
						O1	0.071	0.250	0.632
						O2	0.093	0.527	0.192
						O3	0.650	0.250	-0.010
						O4	0.517	-0.028	0.245
						O5	0.720	0.250	0.571
Sr_2CO_4	50	$P\bar{1}$ (#2)	$a = 4.545$	$b = 4.795$	$c = 6.478$	Sr1	0.686	0.750	0.518
			$\alpha = 89.9$	$\beta = 70.80$	$\gamma = 89.9$	Sr2	0.292	0.750	0.116
						C1	0.105	0.750	0.749
						O1	0.764	0.484	0.199

						O2	0.187	0.750	0.505
						O3	0.764	0.015	0.199
						O4	0.208	0.249	0.162
Sr_2CO_4	25	$C2/m$ (#12)	$a = 10.674$	$b = 4.937$	$c = 6.689$	Sr1	0.858	0.000	0.248
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 122.45$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.559	0.000	0.271
						C1	0.808	0.000	0.790
						O1	0.358	0.271	-0.071
						O2	0.650	0.000	0.673
						O3	0.851	0.000	0.622
Sr_2CO_4	10	$P3m1$ (#156)	$a = 5.147$	$b = 5.147$	$c = 4.758$	Sr1	0.333	0.667	0.801
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 120.0$	Sr2	0.667	0.333	0.294
						C1	0	0	0.283
						O1	0.146	0.854	0.284
						O2	0.667	0.333	0.793
Ba_2CO_4	50	$Cmc2_1$ (#36)	$a = 5.035$	$b = 9.128$	$c = 6.756$	Ba1	0.000	0.857	0.865
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.000	0.546	0.696
						C1	0.000	0.826	0.402
						O1	0.000	0.887	0.217
						O2	0.000	0.323	0.881
						O3	0.276	0.369	0.504
Ba_2CO_4	10	$P2_1/m$ (#11)	$a = 4.520$	$b = 5.625$	$c = 9.905$	Ba1	0.463	0.250	0.333
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 100.08$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.754	0.250	-0.064
						C1	0.148	0.250	0.674
						O1	0.305	0.250	0.071
						O2	0.042	0.049	0.710
						O3	0.376	0.250	0.609
Sr_3CO_5	50	$I4/mcm$-II (#140)	$a = 6.210$	$b = 6.210$	$c = 9/432$	Sr1	0.326	0.826	0.000
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 124.21$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.000	0.000	0.250

						C1	0.000	0.500	0.250
						O1	0.873	0.373	0.168
						O2	0.000	0.000	0.000
Sr_3CO_5	10	$C2/c$ (#15)	$a = 12.244$	$b = 6.885$	$c = 6.885$	Sr1	0.250	0.068	0.318
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 124.21$	$\gamma = 90.0$	Sr2	0.000	0.750	0.250
						C1	0.000	0.250	0.250
						O1	0.083	0.132	0.451
						O2	0.083	0.368	0.215
						O3	0.250	0.250	0.000
Ba_3CO_5	50	$I4/mcm$-II (#140)	$a = 6.551$	$b = 6.551$	$c = 9.901$	Ba1	0.175	0.675	0.000
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.000	0.000	0.250
						C1	0.000	0.500	0.250
						O1	0.376	0.876	0.828
						O2	0.000	0.000	0.000
Ba_3CO_5	10	$Cmcm$ (#63)	$a = 5.250$	$b = 12.283$	$c = 7.438$	Ba1	0.000	0.143	0.024
			$\alpha = 90.0$	$\beta = 90.0$	$\gamma = 90.0$	Ba2	0.000	0.433	0.250
						C1	0.000	0.686	0.250
						O1	0.000	0.377	0.592
						O2	0.718	0.252	0.250
						O3	0.000	-0.014	0.250

Таблица 44 — Структурные данные Fe_2CO_4-$P1$.

Фаза (пр.гр.)	P (ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
Fe_2CO_4-$P1$	50	$a = 4.979$	$b = 5.063$	$c = 5.087$	Fe	0.8142	0.6435	0.8758
		α=103.87	β=103.44	γ=118.48	Fe	0.5480	0.8700	0.3751
					Fe	0.0793	0.36669	0.8776
					Fe	0.5382	-0.0902	0.8575
					C	0.1532	0.2924	0.3710
					C	-0.0236	0.4687	0.3791
					O	0.2038	0.7978	0.5096
					O	0.8834	-0.0408	0.2203
					O	0.7886	0.3760	0.0864
					O	0.8442	-0.0802	0.7015
					O	0.3530	0.4022	0.2260
					O	0.3353	0.3688	0.6610
					O	0.7816	0.3490	0.5337
					O	0.2628	0.8300	0.0385

Таблица 45 — Структурные данные CaC_2O_5

Пр.гр.	P (ГПа)	Параметры решётки (Å, °)			Атомы	Координаты		
						x	y	z
Cc (#9)	15	$a = 7.435$	$b = 10.421$	$c = 4.589$	Ca1	0.249	0.144	-0.052
		α=90.00	β=121.19	γ=90.00	C1	0.616	0.117	0.757
					C2	-0.035	0.114	0.233
					O1	0.151	0.075	0.346
					O2	0.544	0.188	0.497
					O3	0.410	0.325	-0.088
					O4	0.031	0.426	0.407
					O5	0.331	0.411	0.398
$I\bar{4}2d$ (#122)	50	$a = 7.165$	$b = 7.165$	$c = 10.148$	Ca1	0.533	0.250	0.125
		$\alpha = 90.00$	β=90.00	$\gamma = 90.00$	C1	-0.014	0.336	0.332
					O1	0.149	0.329	0.252
					O2	-0.023	0.189	0.405
					O3	0.000	0.000	0.839
$C2/c$ (#15)	50	$a = 12.019$	$b = 6.936$	$c = 6.936$	Ca1	0.750	0.378	0.039
		$\alpha = 90.00$	β=125.25	$\gamma = 90.00$	Ca2	0.000	0.667	0.500
					Ca3	0.000	0.588	0.000
					C1	-0.041	0.294	0.692
					C2	0.791	0.111	0.375
					C3	0.209	0.144	0.292
					C4	0.541	0.461	0.275
					O1	-0.039	0.128	0.210
					O2	0.289	0.128	0.540
					O3	0.377	0.453	0.476
					O4	0.877	0.302	0.778
					O5	0.128	0.279	0.552
					O6	0.628	0.477	0.203
					O7	0.032	0.445	0.754
					O8	0.718	0.099	0.150
					O9	0.282	0.156	0.214
					O10	0.468	0.310	0.190
$Fd\bar{3}m$ (#227)	50	$a = 10.146$	$b = 10.146$	$c = 10.146$	Ca1	0.500	0.500	0.500
		$\alpha = 90.00$	β=90.00	$\gamma = 90.00$	C1	0.207	0.207	0.207
					O1	-0.035	0.125	0.125
					O2	0.280	0.280	0.280

Приложение Б

Дополнительные рисунки

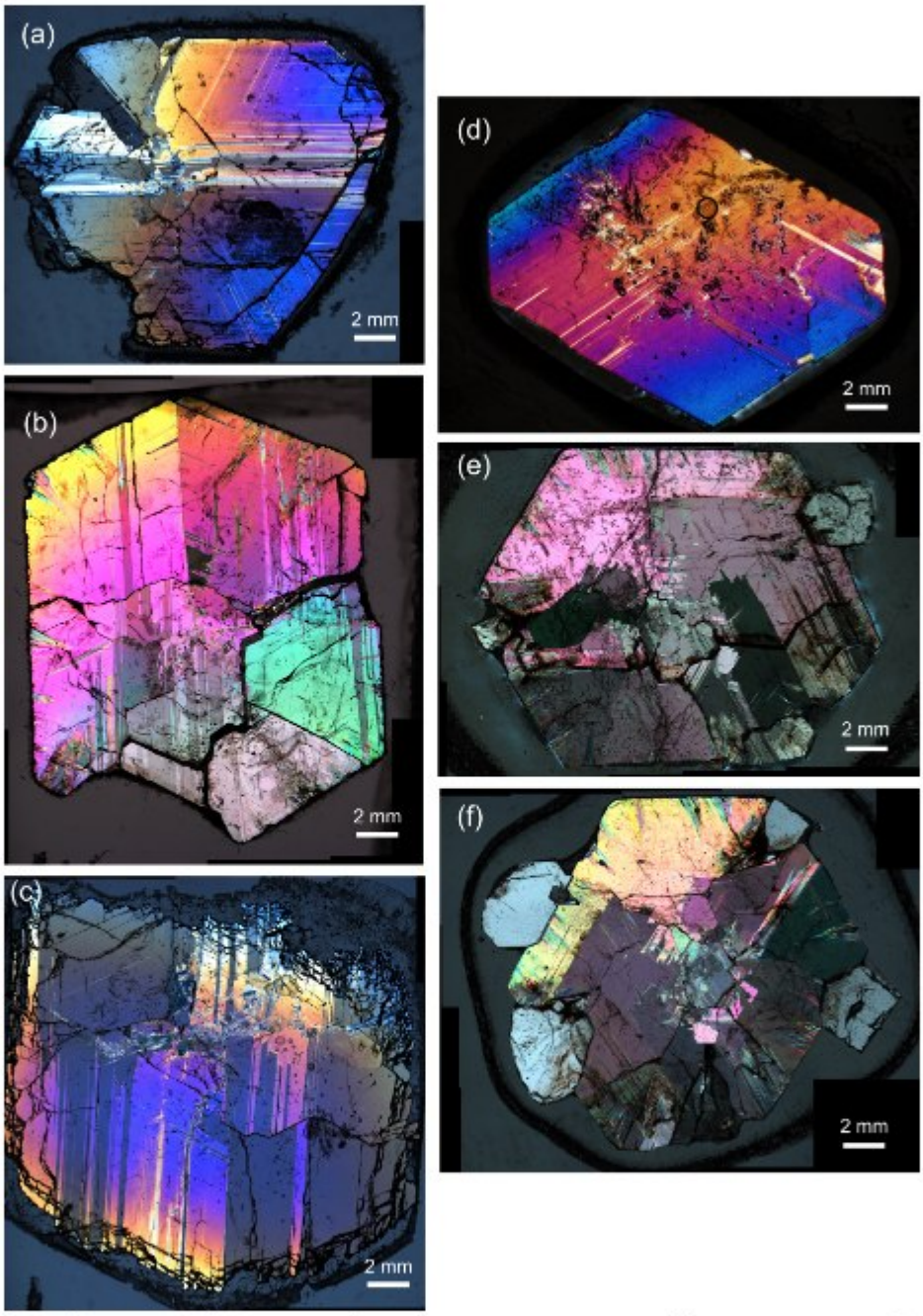


Рисунок Б.1 — Фотографии шлифов кристаллов из Тазоута; шлифы на изображениях (a), (b), (c), (d) изготовлены из одного, шлифы на изображениях (d) и (f) — из другого кристалла.

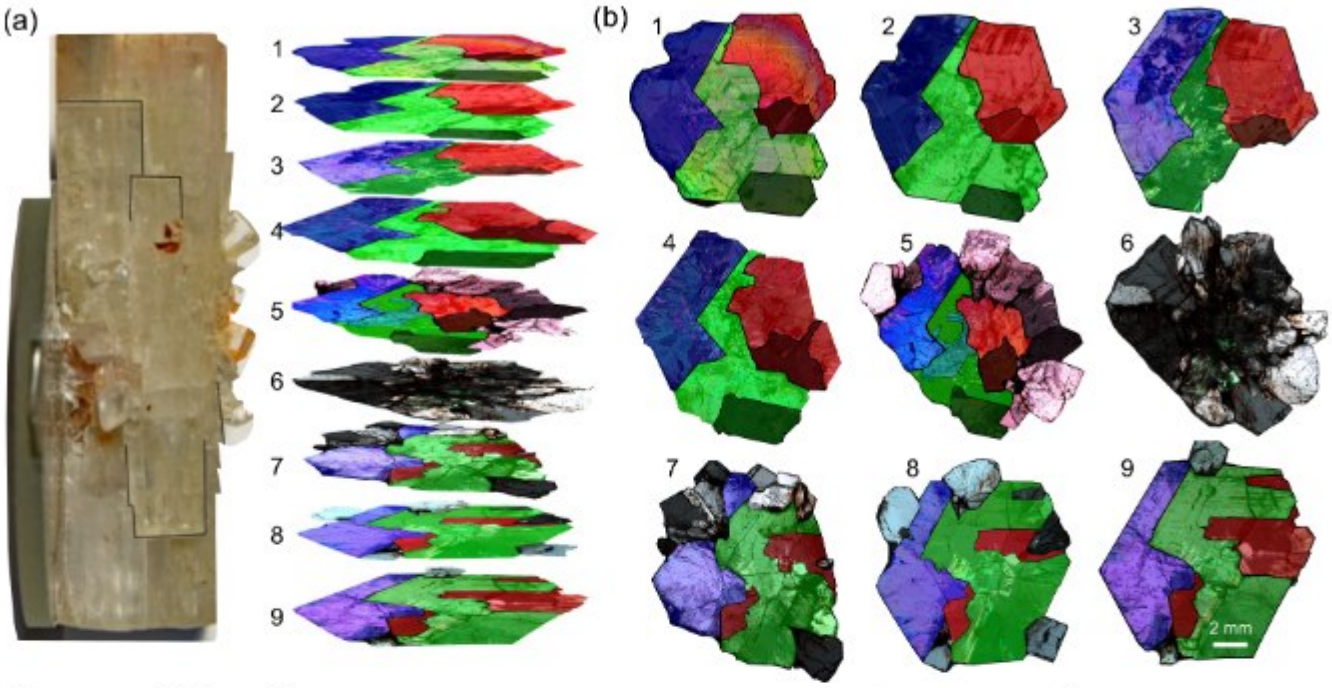


Рисунок Б.2 — Серия последовательных равноудалённых шлифов, изготовленных из кристалла из Тазоута; цветом выделены макроскопические двойниковые домены.

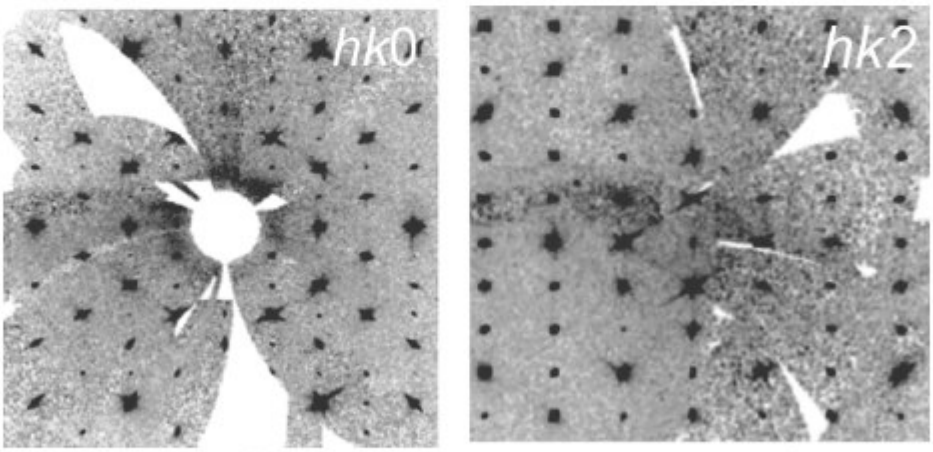


Рисунок Б.3 — Сечения $hk0$ и $hk2$ монокристальной дифрактограммы с линиями диффузного рассеяния в сечении $hk2$; образец взят из области А на Рисунке 3.34.

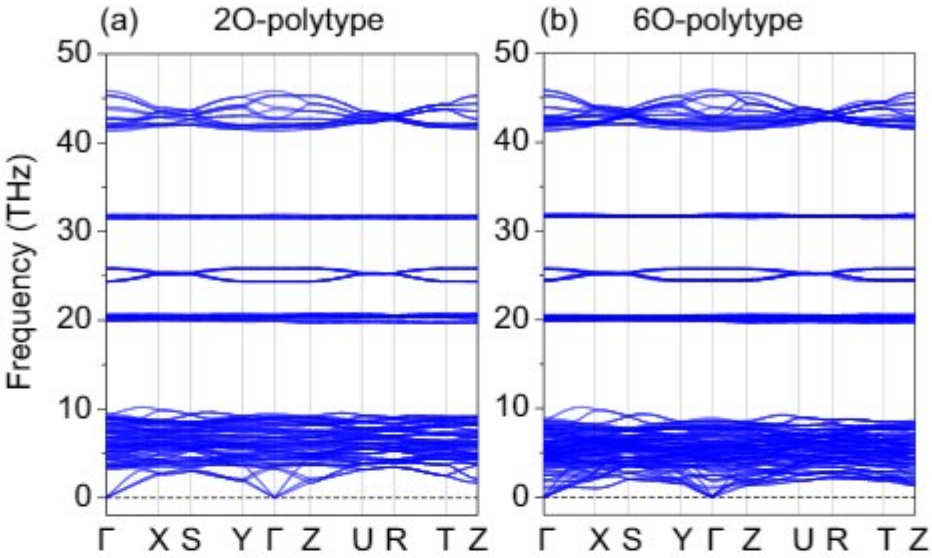


Рисунок Б.4 — Кривые дисперсии фононов $2O$- и $6O$-политипов арагонита при 0 ГПа.

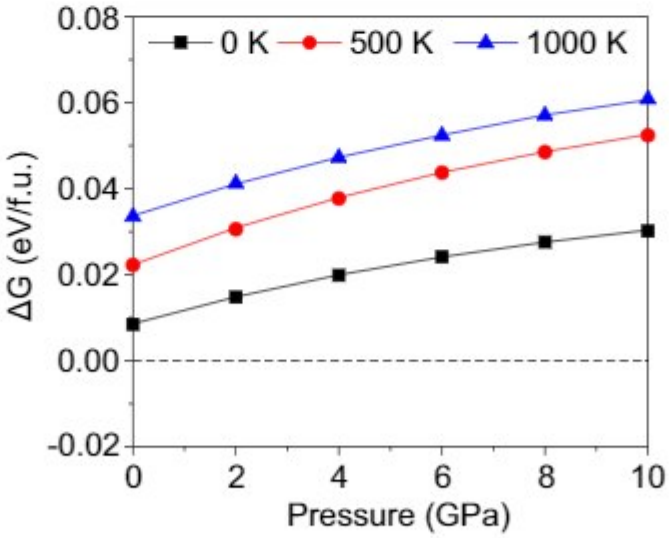


Рисунок Б.5 — Зависимость свободной энергии Гиббса $2O$-политипа арагонита от давления, нормированная на энергию арагонита.

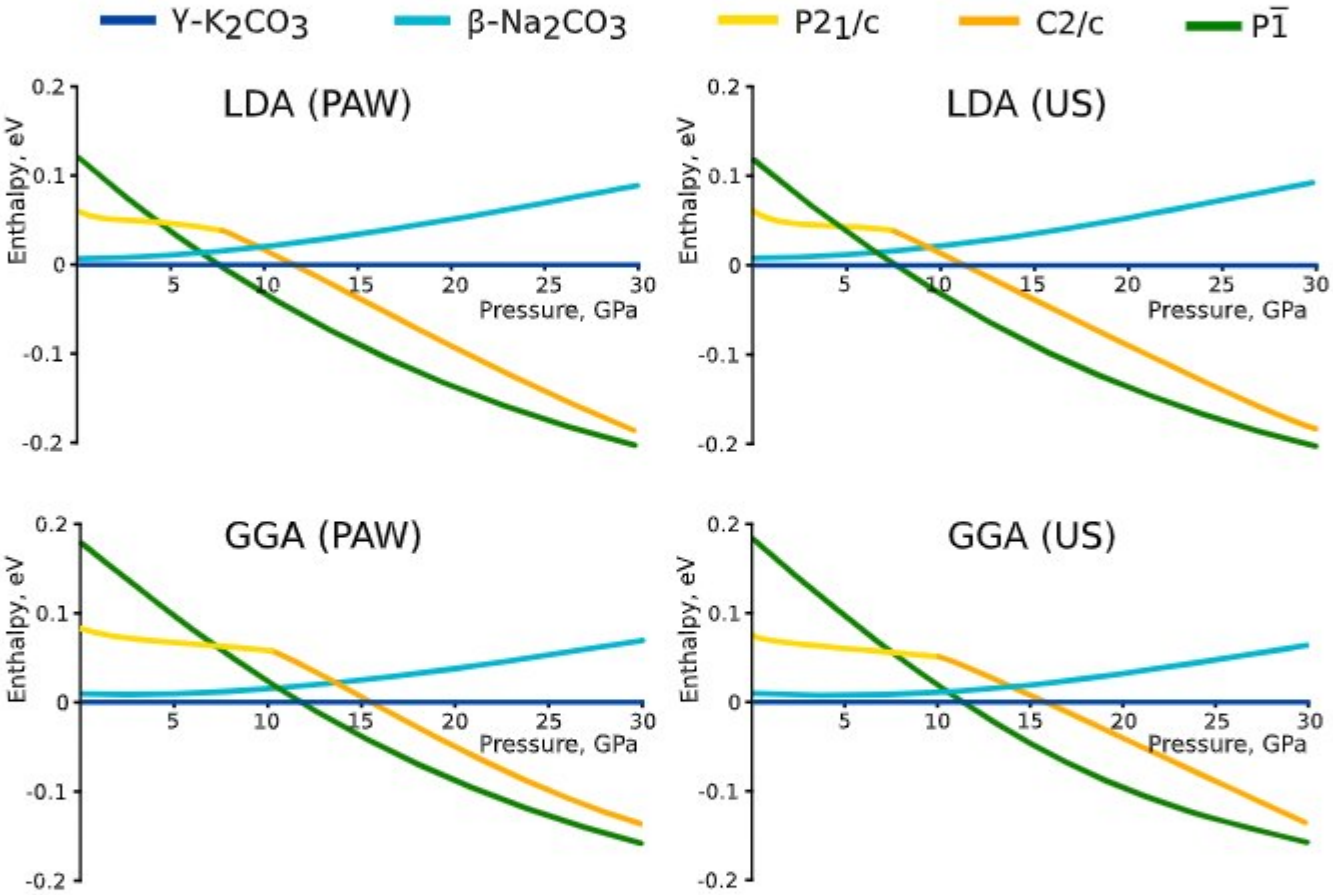


Рисунок Б.6 — Зависимости энтальпий от давления для структур K_2CO_3, рассчитанные с использованием различных псевдопотенциалов.

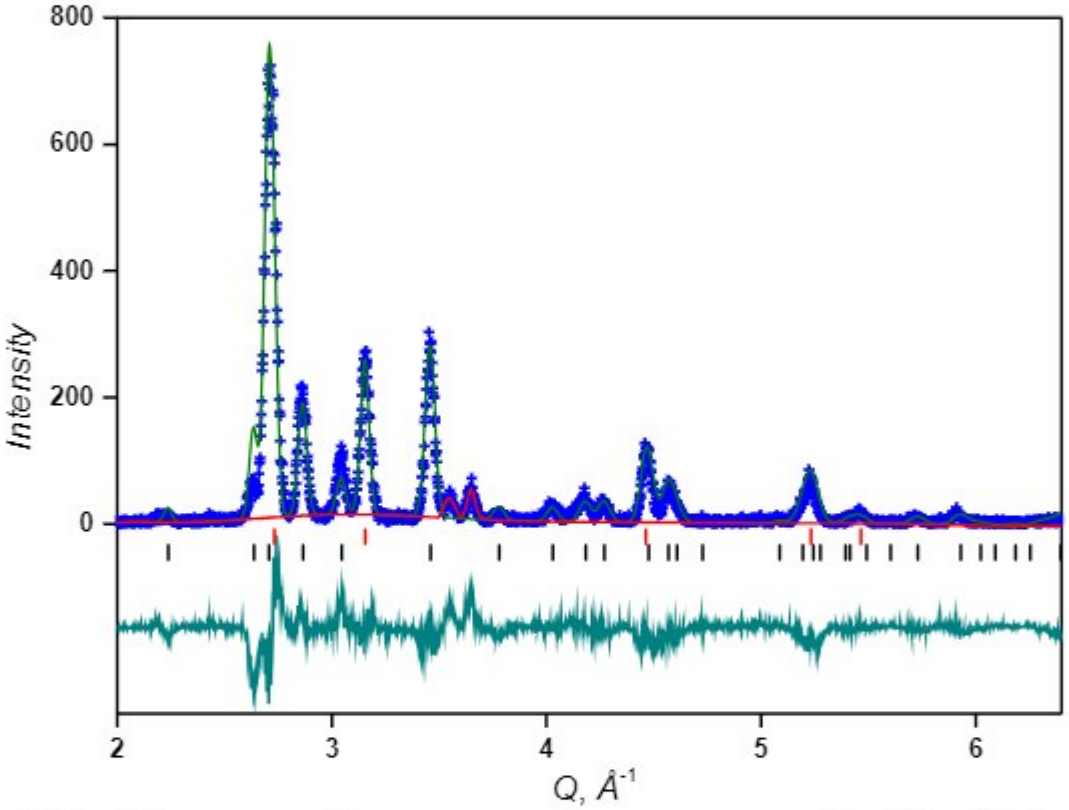


Рисунок Б.7 — Улучшение Ритвельда на базе структуры Na_2CO_3-$P6_3/mcm$ для дифрактограммы, снятой в эксперименте на многопуансонном аппарате при давлении 13.7 ГПа и комнатной температуре, R-фактор=27%.

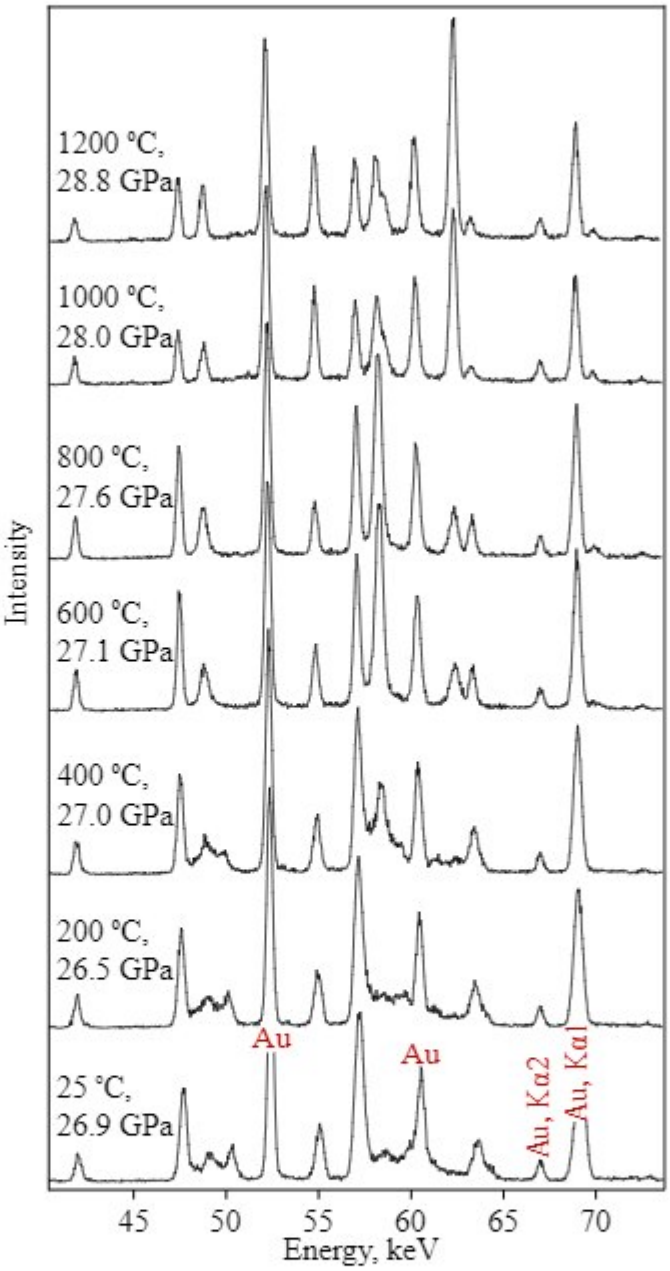


Рисунок Б.8 — Изменение дифрактограммы K_2CO_3 при нагревании; эксперимент в многопуансонных аппаратах, давление 26.9–28.8 ГПа.

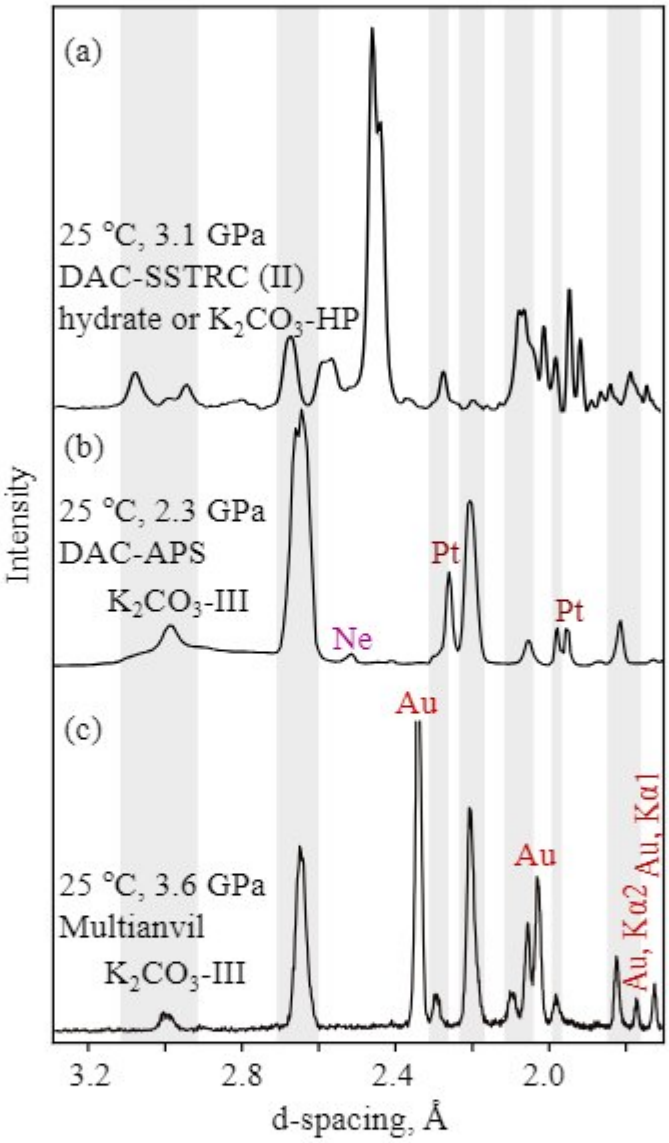


Рисунок Б.9 — Дифрактограммы, снятые в экспериментах DAC-SSTRC (a), DAC-APS (b) и в экспериментах на многопуансонных аппаратах (c) при давлениях 2.3–3.6 ГПа; серые полосы показаны для удобства визуального сравнения.

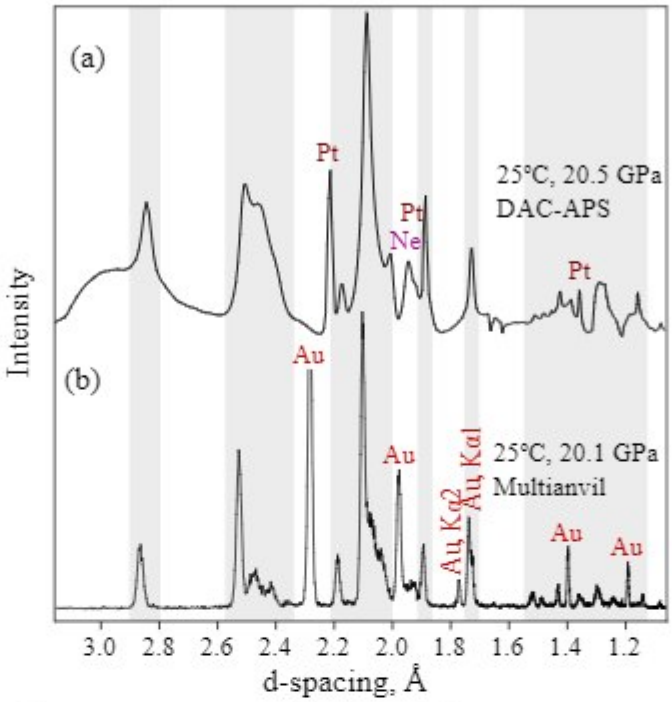


Рисунок Б.10 — Дифрактограммы K_2CO_3-IV, снятые в экспериментах DAC-APS (a) и в экспериментах на многопуансонных аппаратах (b).

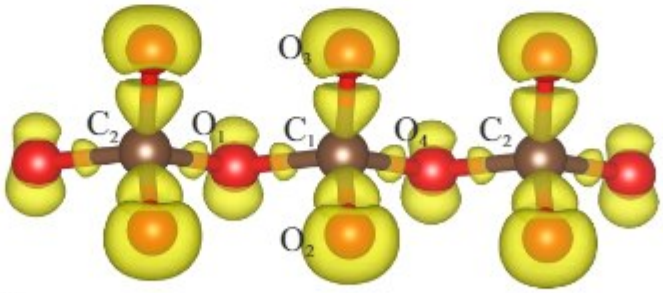


Рисунок Б.11 — Разностная карта электронной плотности для цепочки $[CO_4]$-тетраэдров в структуре Na_2CO_3-$C2/m$ при 140 ГПа.

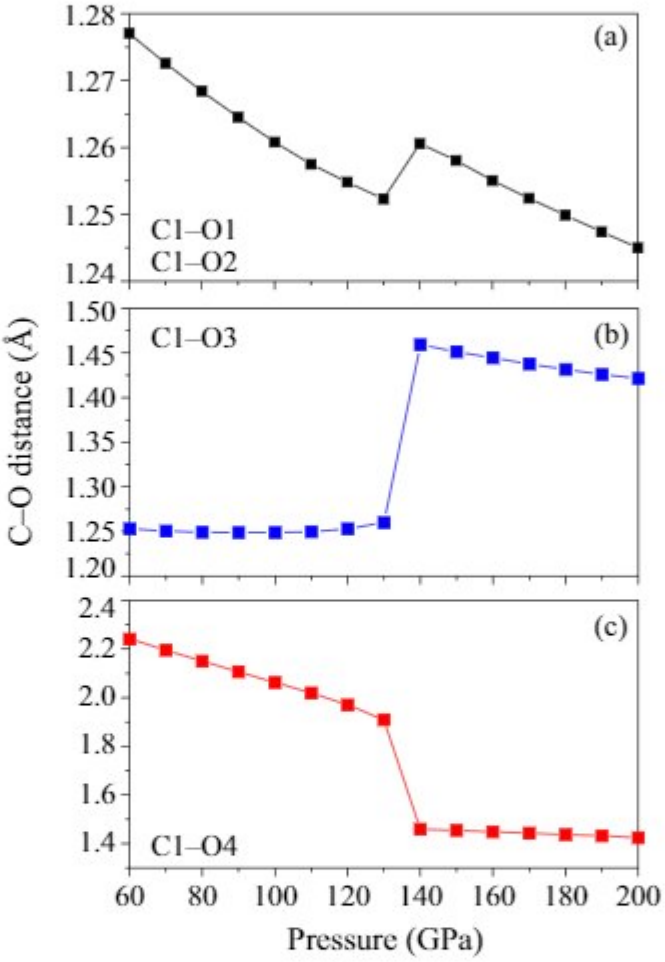


Рисунок Б.12 — Зависимости расстояний от атома углерода до четырех ближайших атомов кислорода от давления для структуры Na_2CO_3-$P2_1/m$; нумерация атомов согласно Рисунку 4.10.

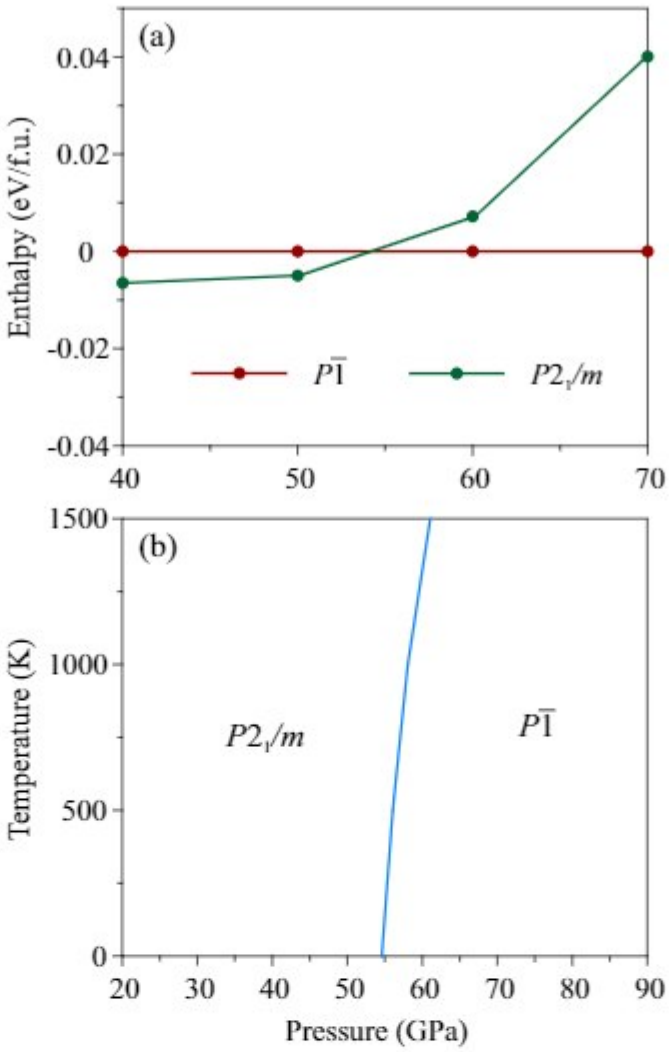


Рисунок Б.13 — Зависимость энергии Гиббса от давления для фаз K_2CO_3-$P2_1/m$ и K_2CO_3-$P\bar{1}$ и моновариантная кривая их равновесия в $P-T$ координатах.

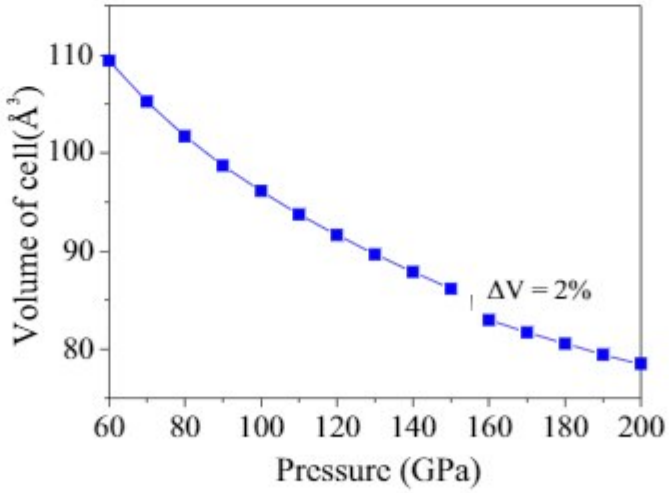


Рисунок Б.14 — Зависимость объема элементарной ячейки K_2CO_3-$P\bar{1}$ от давления.

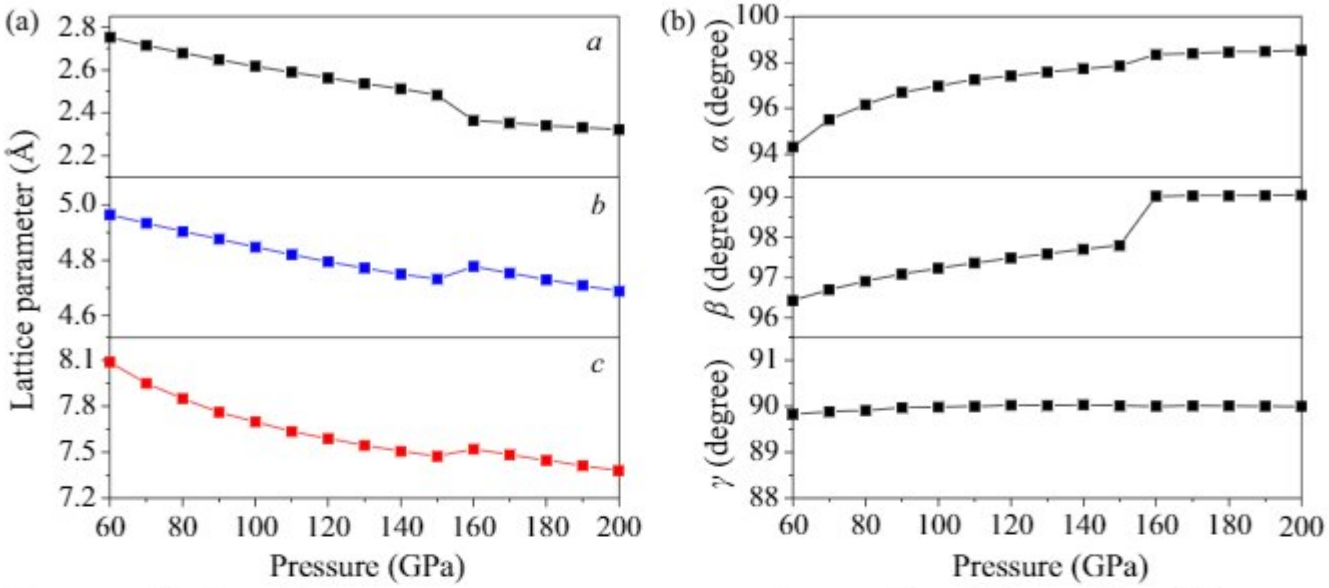


Рисунок Б.15 — Зависимости параметров решётки a, b, c (a) и α, β, γ(b) структуры K_2CO_3-$P\bar{1}$ от давления.

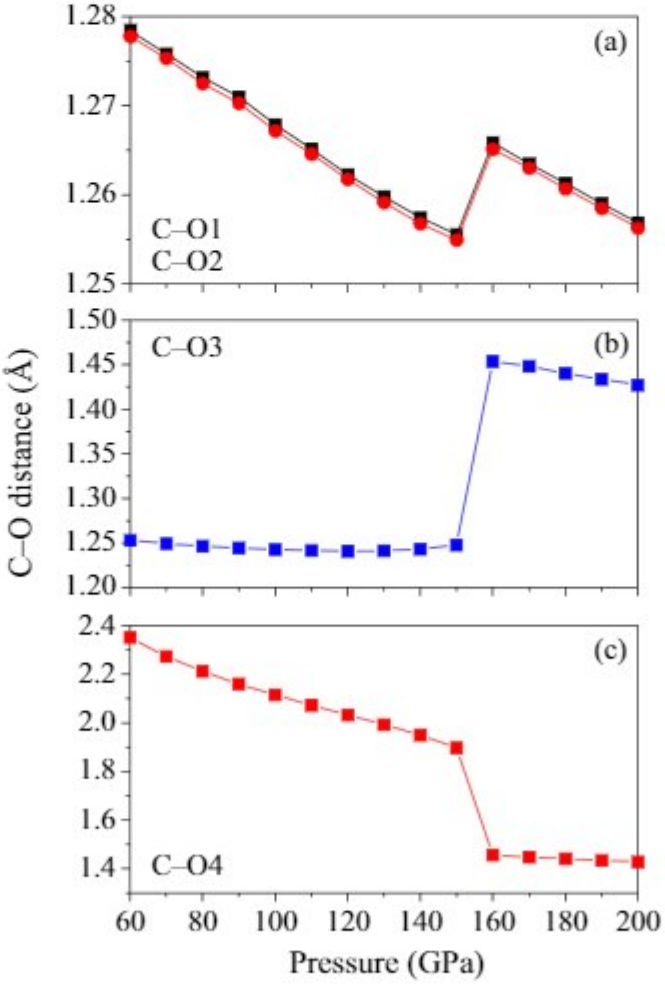


Рисунок Б.16 — Зависимости расстояний от атома углерода до четырех ближайших атомов кислорода от давления для K_2CO_3-$P\bar{1}$.

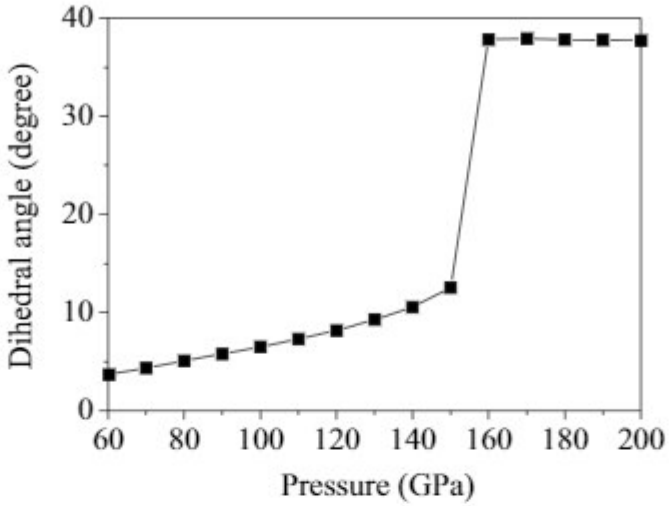


Рисунок Б.17 — Зависимость двугранного угла C1-O1-O2-O3 от давления для структуры K_2CO_3-$P\bar{1}$.

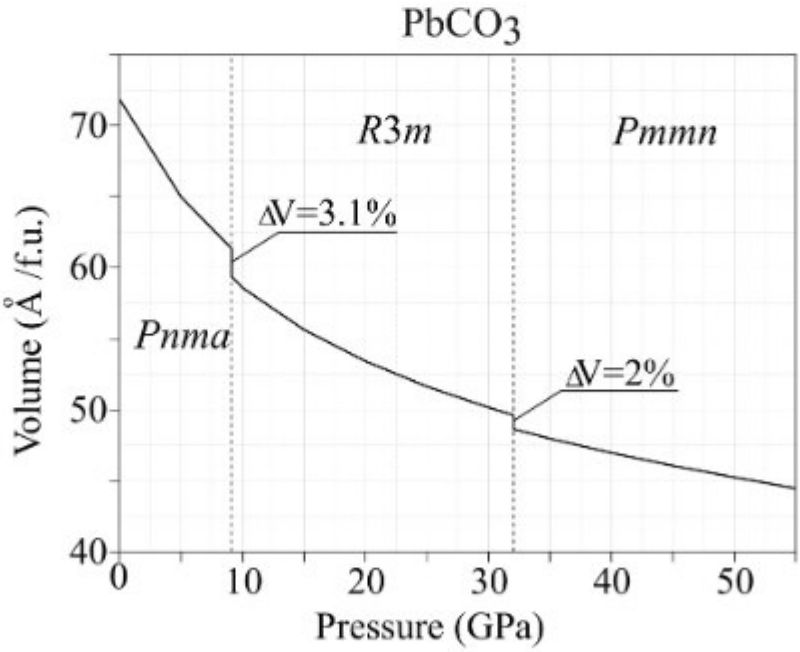


Рисунок Б.18 — Зависимости объема от давления для структур $PbCO_3$-*Pnma*, -*R3m*, -*Pmmn*.

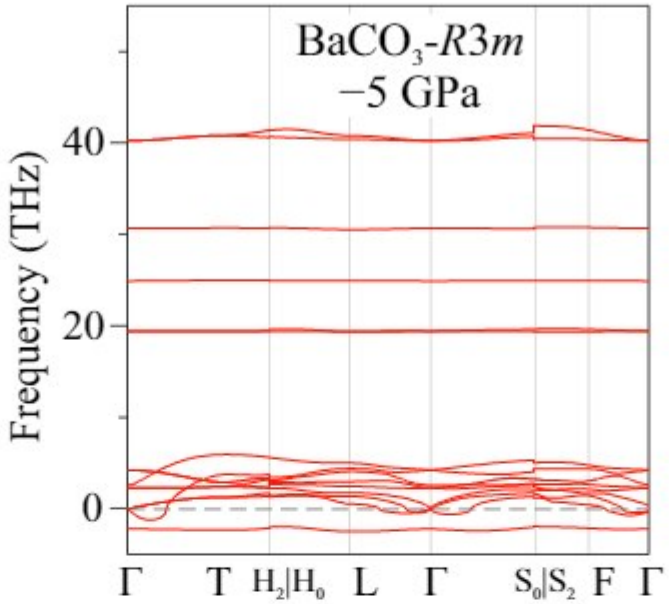


Рисунок Б.19 — Дисперсионные кривые фононов $BaCO_3$-$R3m$ при отрицательном давлении -5 ГПа.

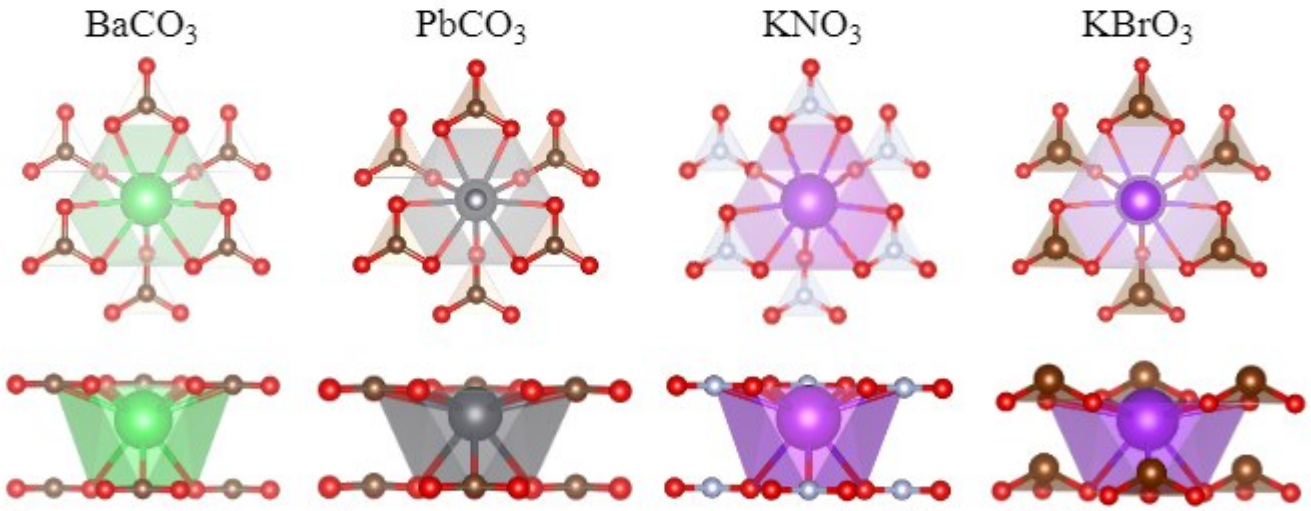


Рисунок Б.20 — Кристаллические структуры $BaCO_3$-, $PbCO_3$-, KNO_3- и $KBrO_3$-$R3m$; верхний ряд — вид вдоль оси c, нижний — в перпендикулярном направлении.

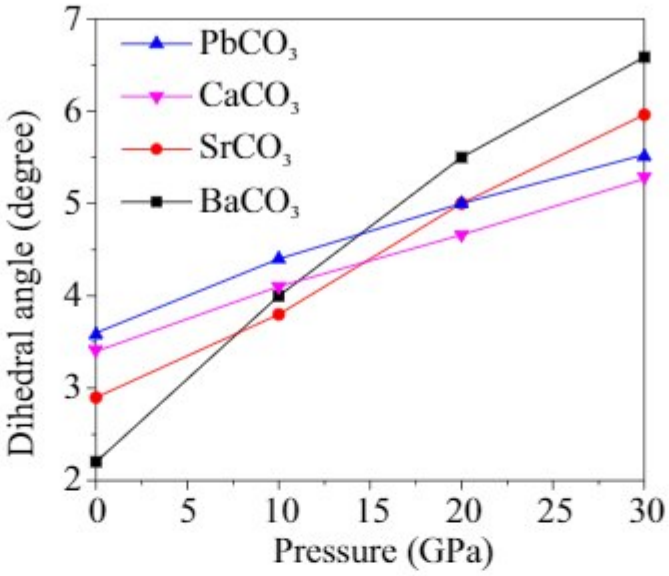


Рисунок Б.21 — Зависимость двугранного угла O-O-O-C от давления для $PbCO_3$-, $CaCO_3$-, $SrCO_3$- и $BaCO_3$-$R3m$

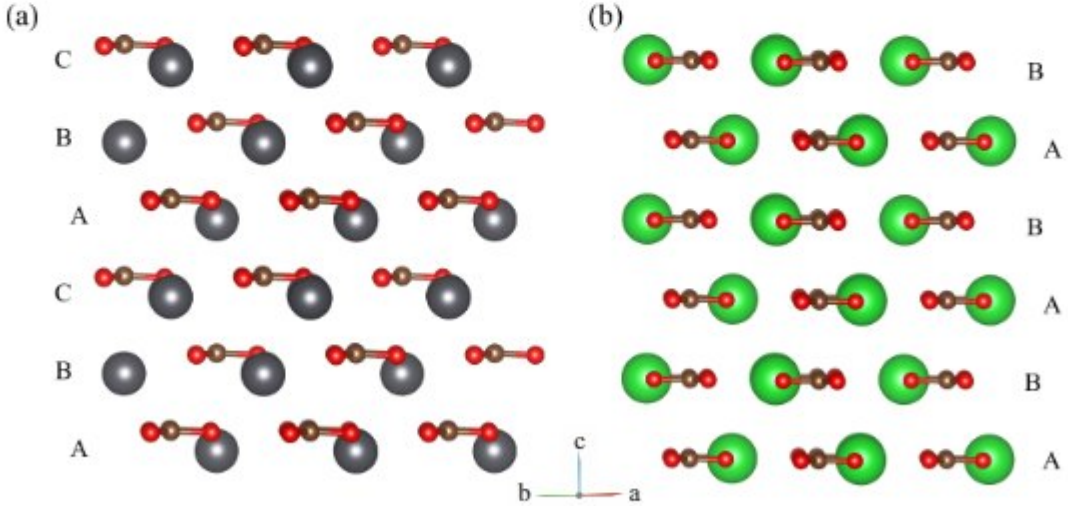


Рисунок Б.22 — Сравнение структур $PbCO_3$-$R3m$ (a) и $BaCO_3$-$P\bar{3}1c$ (b).

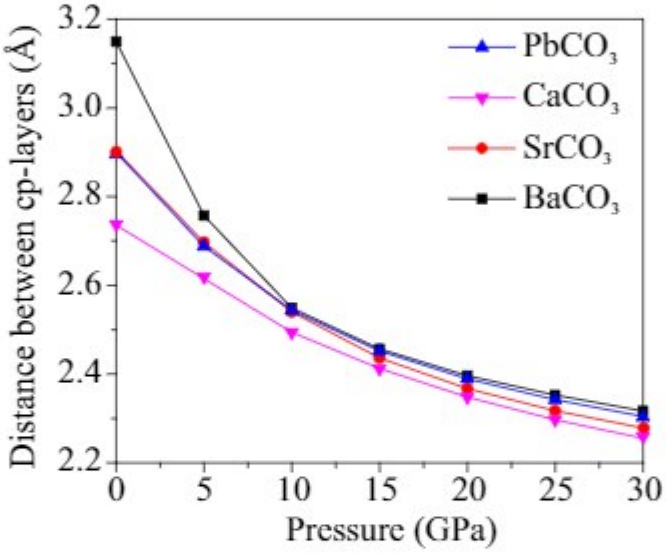


Рисунок Б.23 — Зависимость расстояния между плотноупакованными слоями атомов металлов для $CaCO_3$-, $SrCO_3$-, $BaCO_3$- и $PbCO_3$-$R3m$.

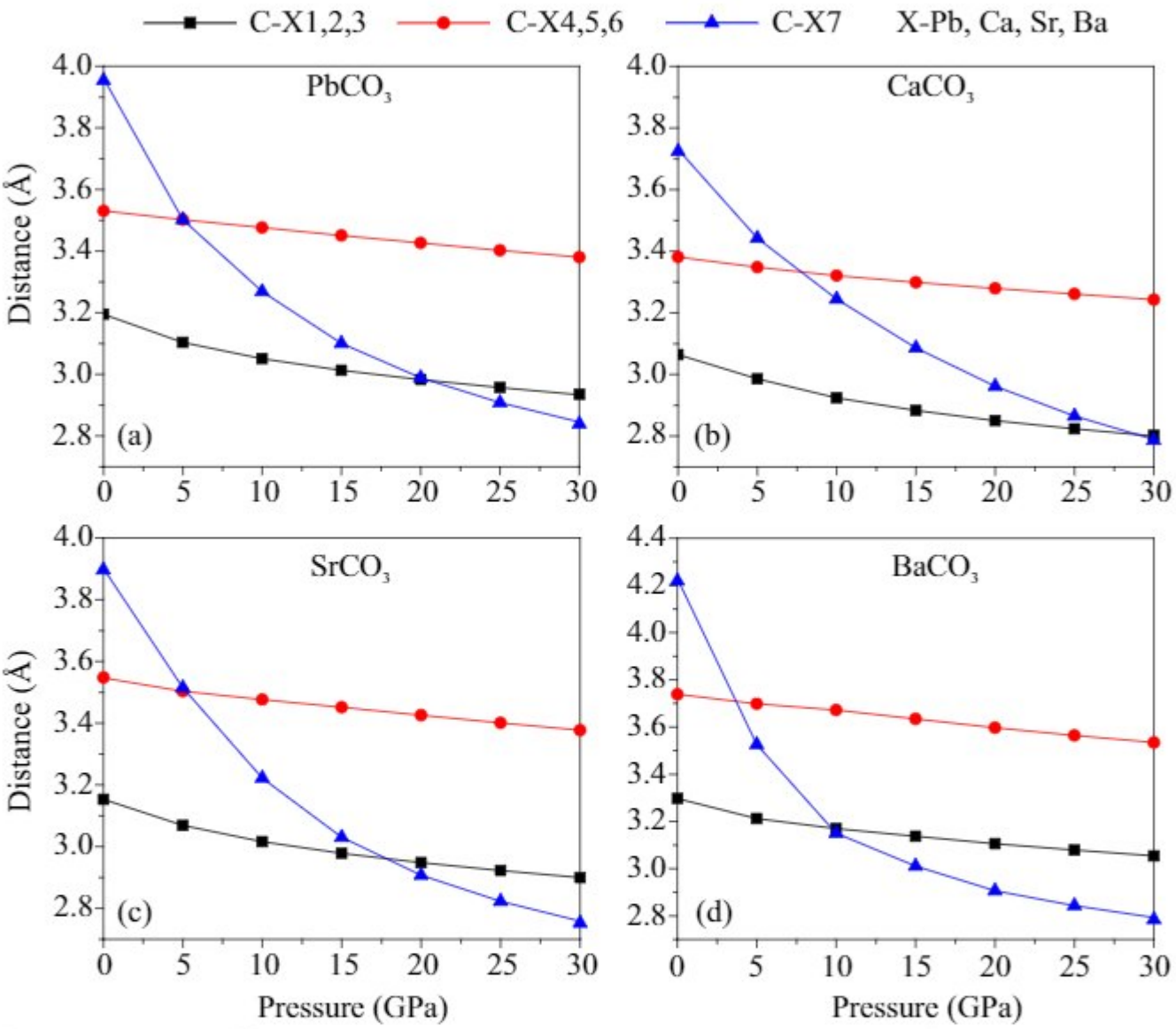


Рисунок Б.24 — Зависимость расстояния от атома углерода до ближайших семи атомов металла для $CaCO_3$-, $SrCO_3$-, $BaCO_3$- и $PbCO_3$-$R3m$; <C–M1,2,3> — расстояние до первых трех атомов, <C–M4,5,6> — расстояние до вторых трех атомов, <C–M7> — расстояние до седьмого атома.

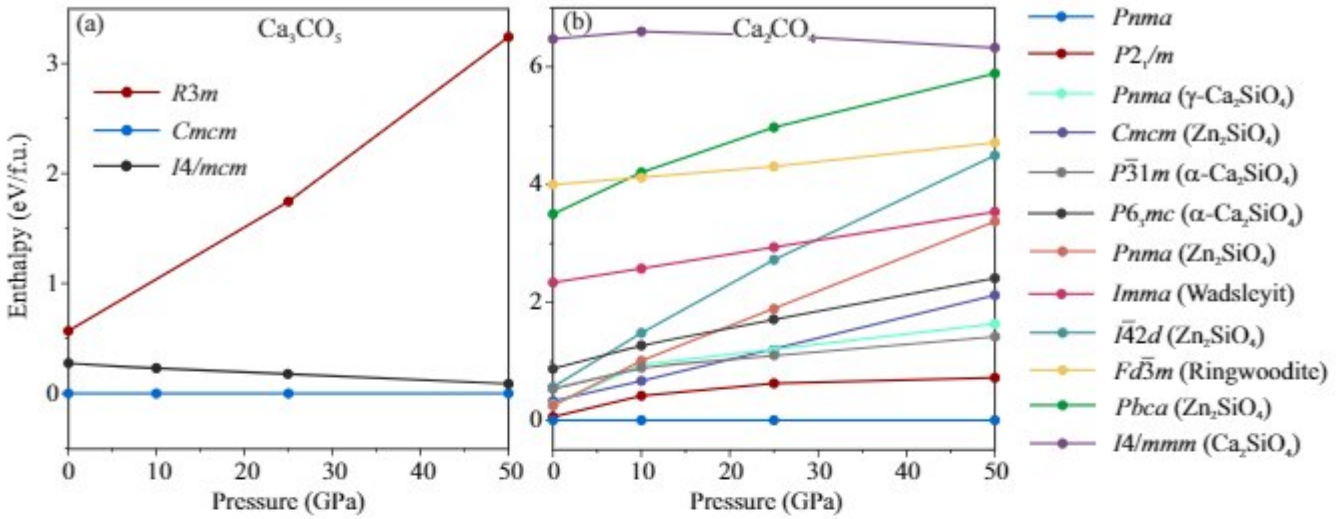


Рисунок Б.25 — Зависимость энтальпии от давления для структур Ca_3CO_5 (a) и Ca_2CO_4 (b).

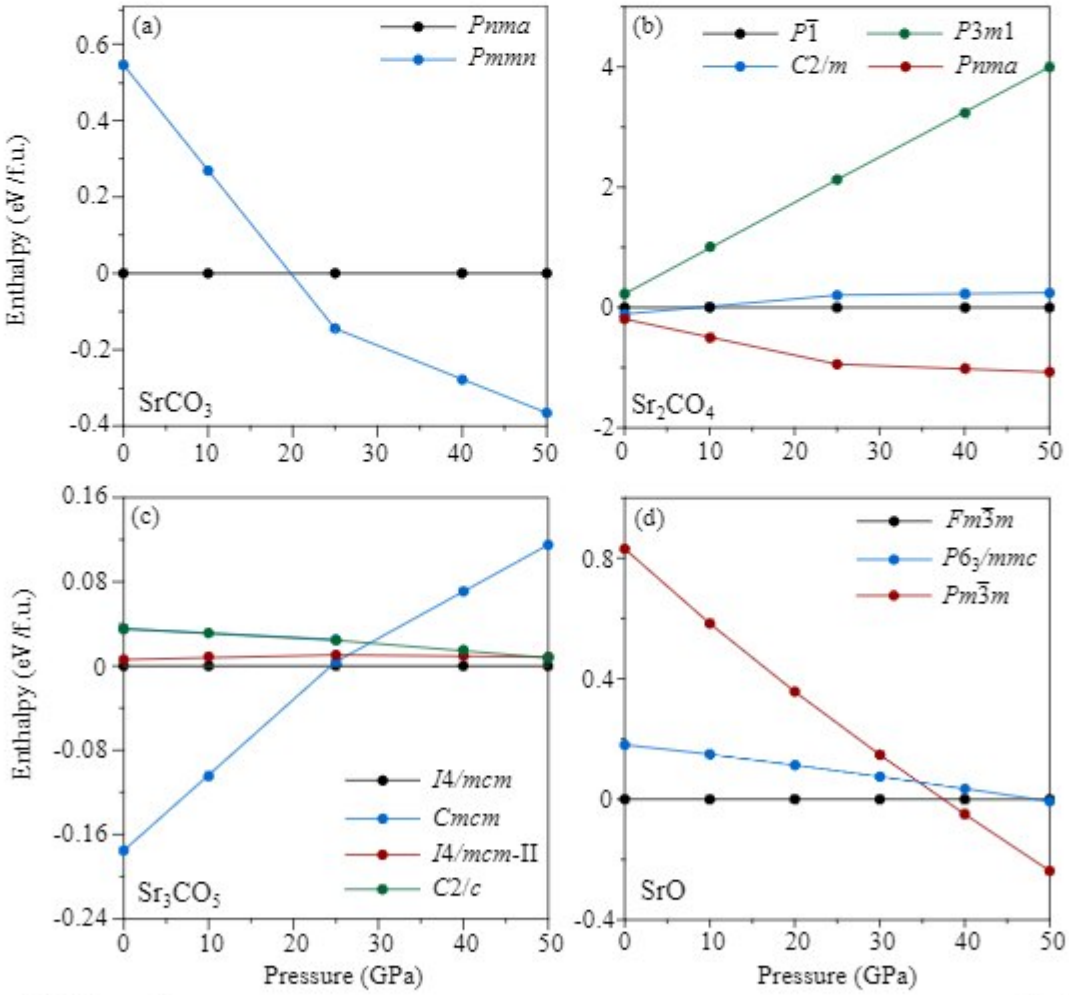


Рисунок Б.26 — Зависимость энтальпии от давления для структур $SrCO_3$ (a), Sr_2CO_4 (b), Sr_3CO_5 (c), и SrO (d).

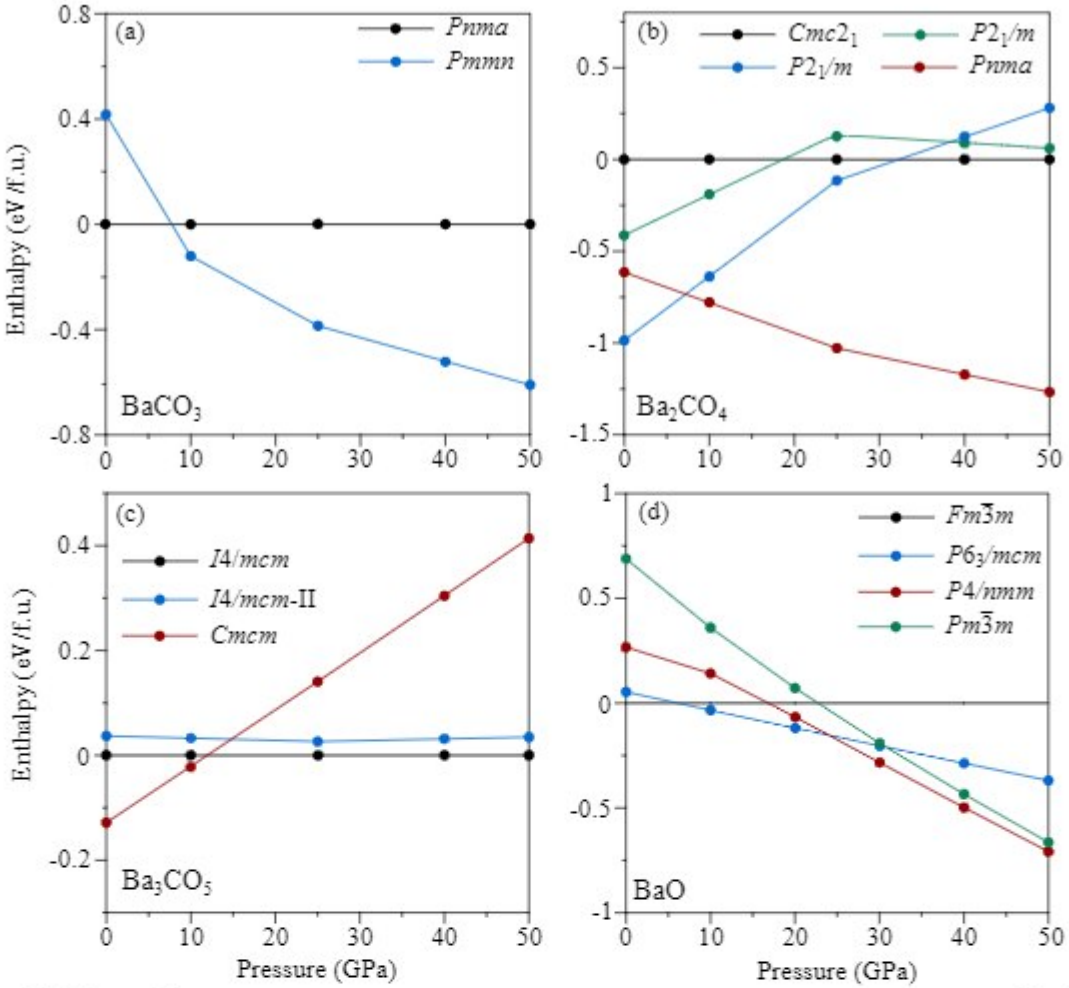


Рисунок Б.27 — Зависимость энтальпии от давления для структур $BaCO_3$ (a), Ba_2CO_4 (b), Ba_3CO_5 (c), и BaO (d).

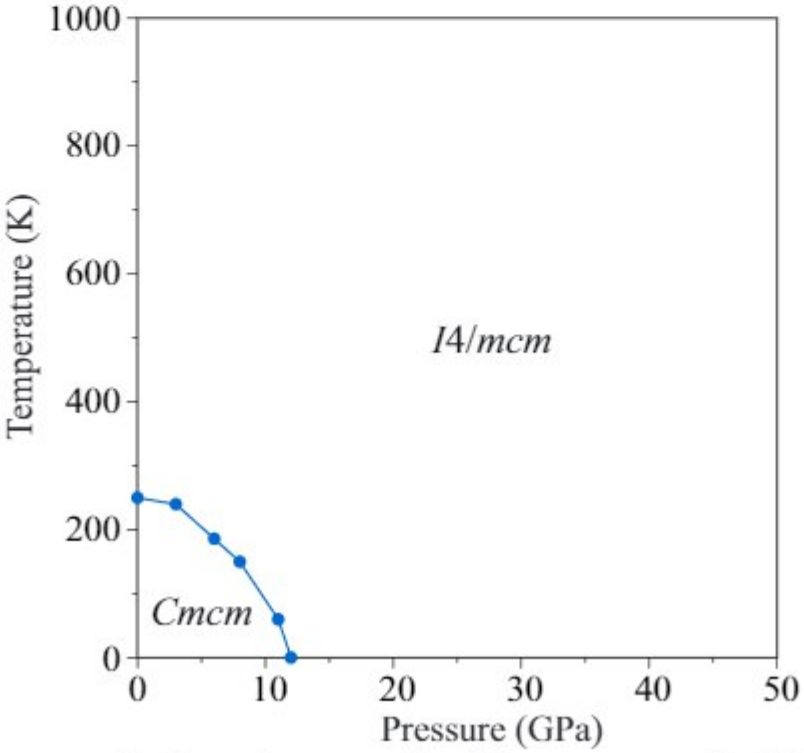


Рисунок Б.28 — Фазовая $P-T$ диаграмма Sr_3CO_5.

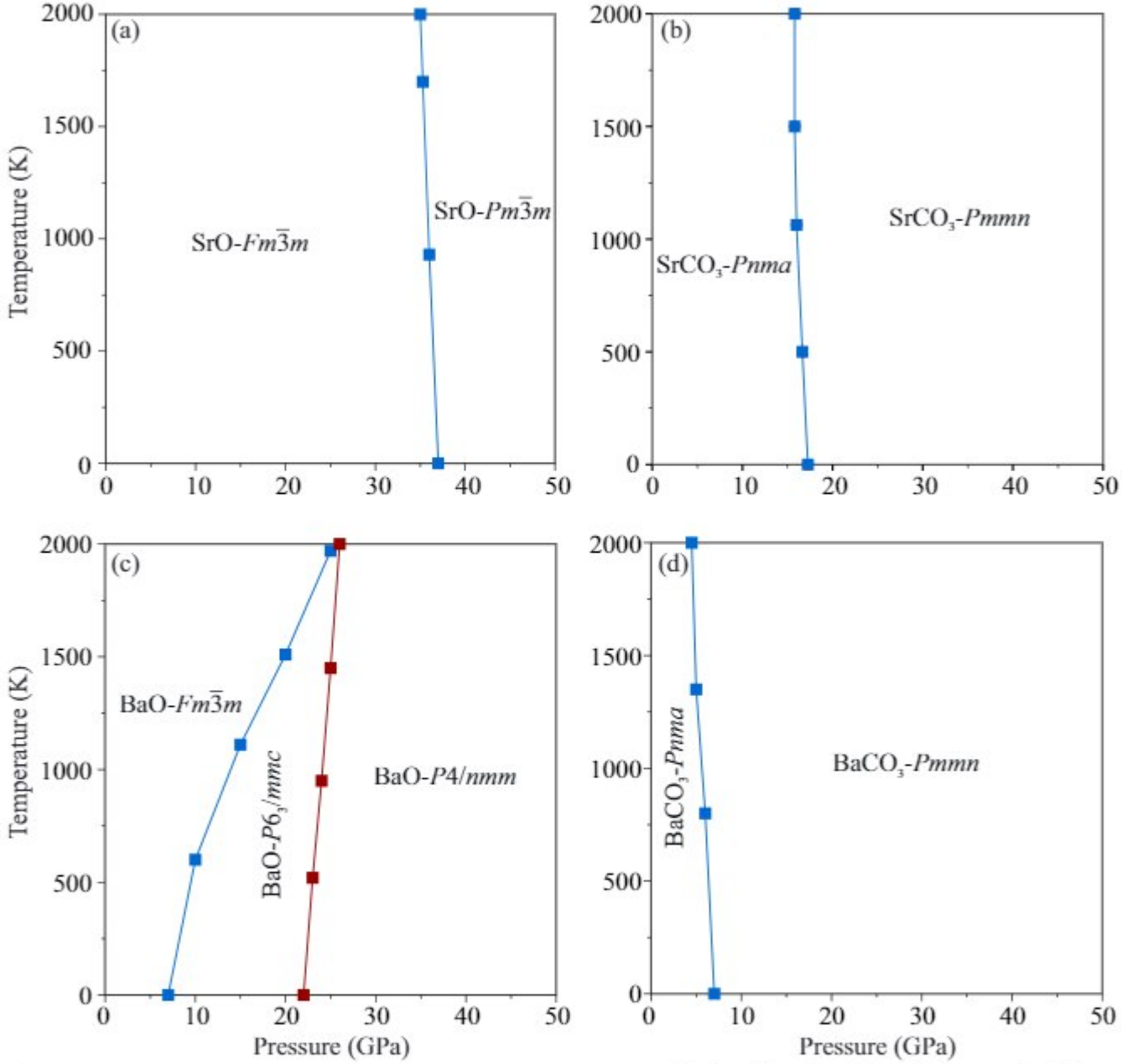


Рисунок Б.29 — Фазовые $P - T$ диаграммы SrO (a), $SrCO_3$ (b), BaO (c) и $BaCO_3$ (d).

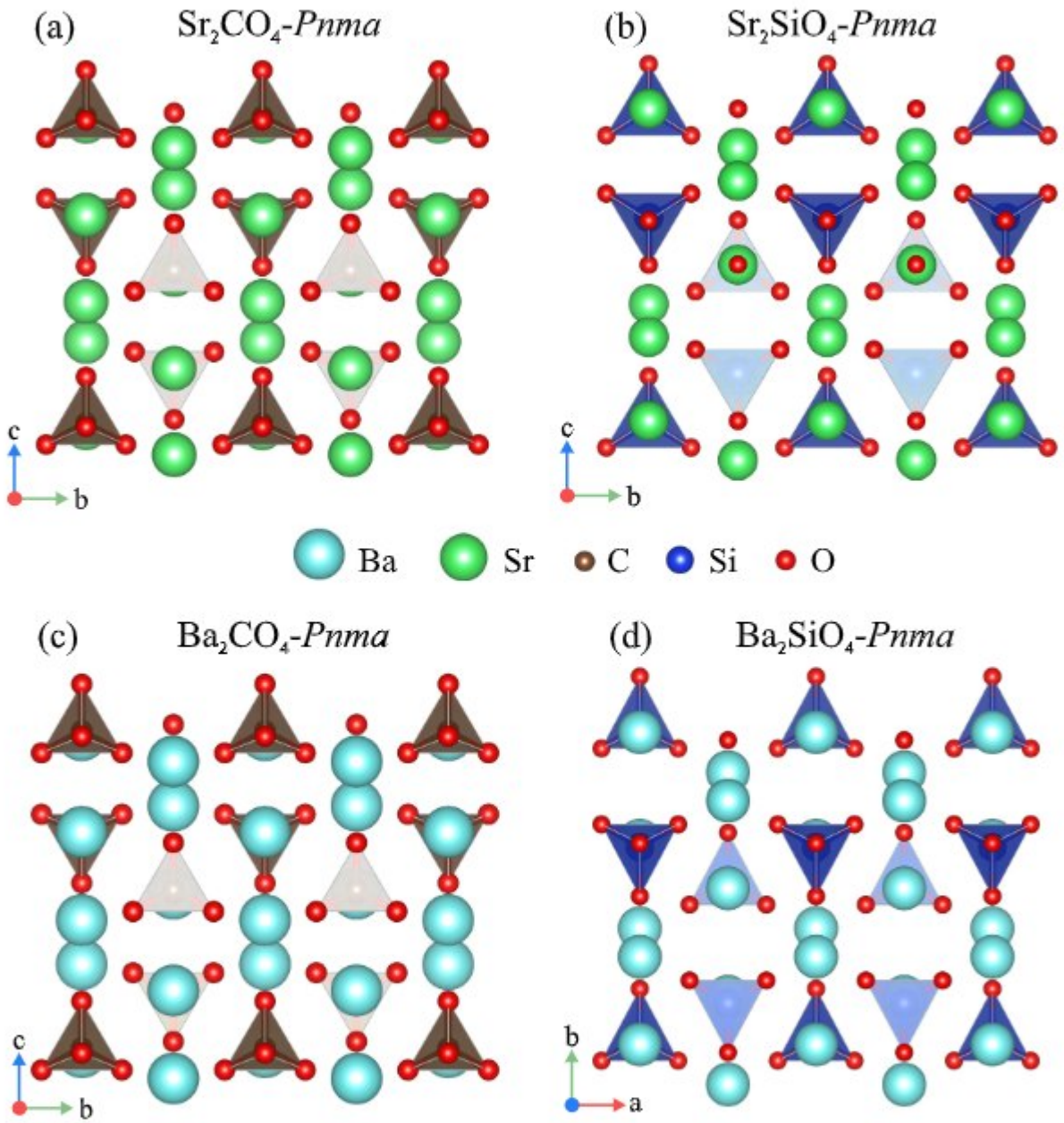


Рисунок Б.30 — Сравнение структур Sr_2CO_4-*Pnma* (a) и Sr_2SiO_4-*Pnma* [213] (b), Ba_2CO_4-*Pnma* (c) и Ba_2SiO_4-*Pnma* [244] (d).

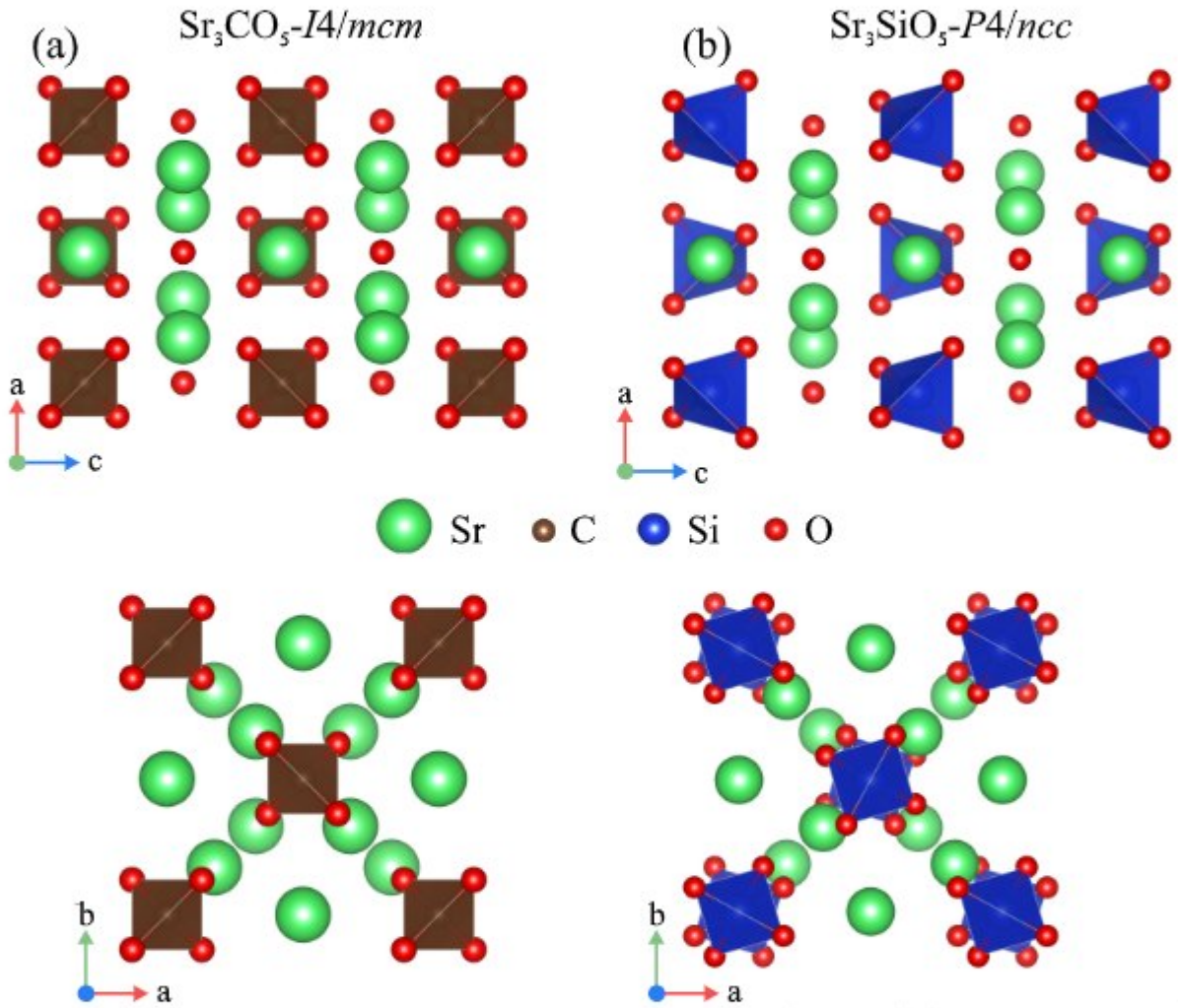


Рисунок Б.31 — Сравнение структур Sr_3CO_5-$I4/mcm$ (a) и Sr_3SiO_5-$P4/ncc$ [245] (b) в проекциях (010) и (001).

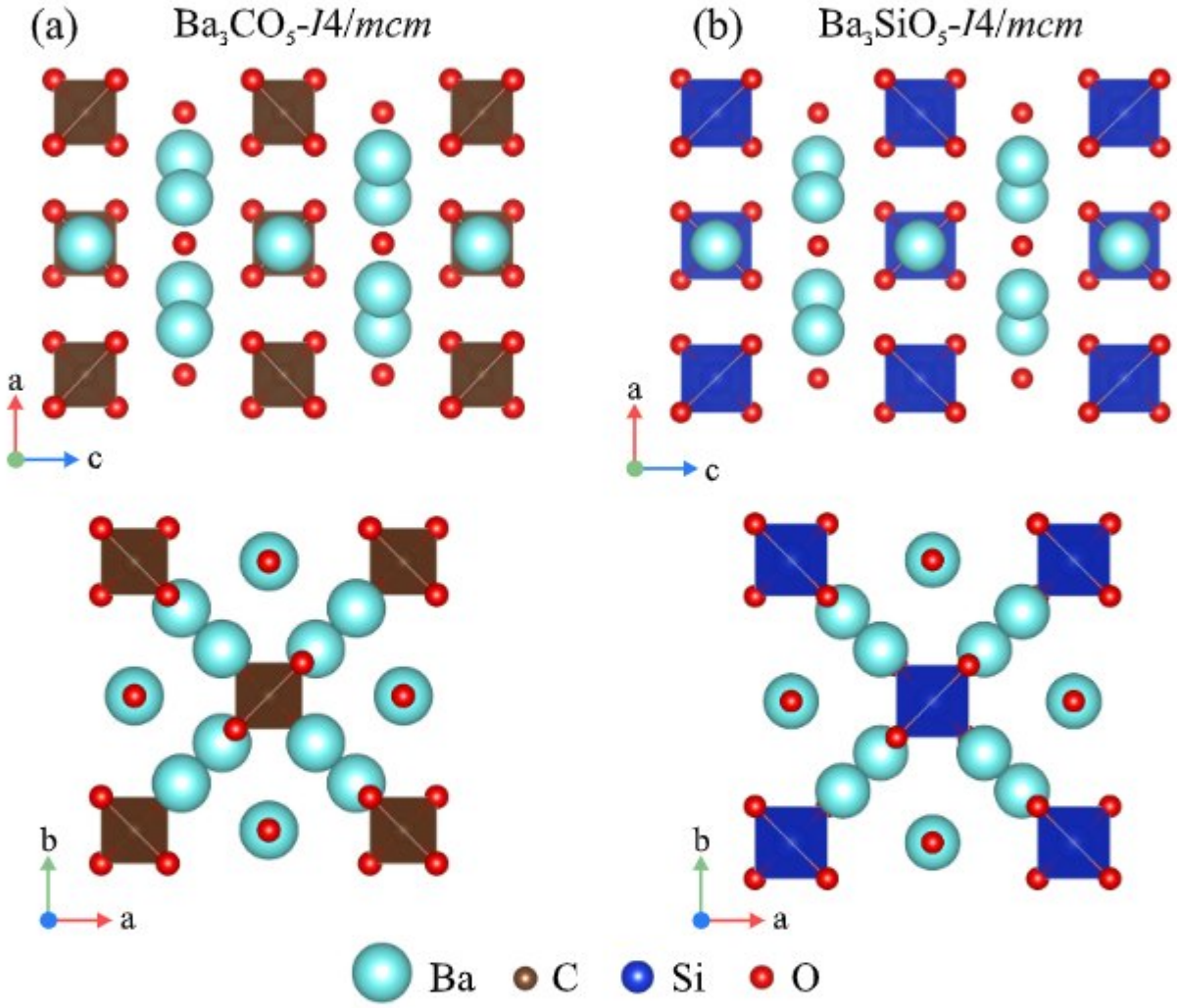


Рисунок Б.32 — Сравнение структур Ba_3CO_5-$I4/mcm$ (a) и Ba_3SiO_5-$I4/mcm$ [246] (b) в проекциях (010) и (001).

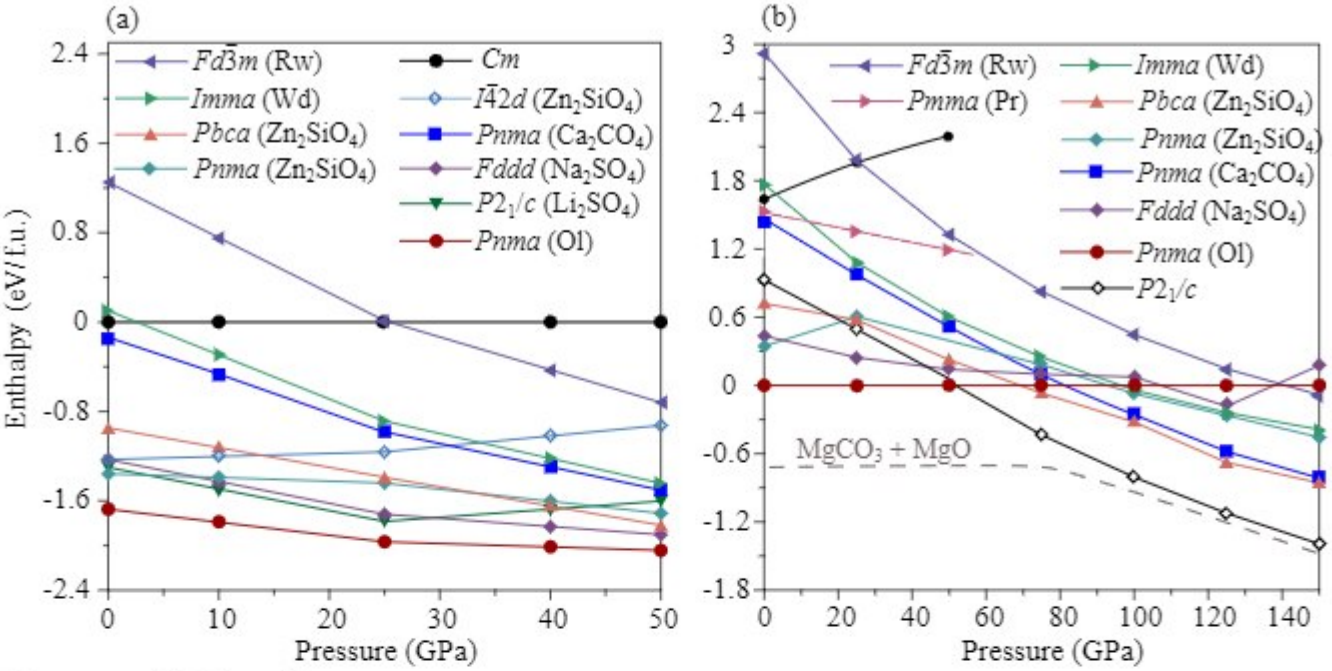


Рисунок Б.33 — Зависимости энтальпии от давления предсказанных структур Mg_2CO_4 в диапазоне давлений 0–50 ГПа (a) и 0–150 ГПа (b). Серая пунктирная линия отражает относительную энтальпию смеси ($MgCO_3$+MgO). В легенде в скобках указаны изоструктурные соединения: Rw - рингвудит, Wd - вадслеит, Pr - пуарьерит, Ol - оливин.

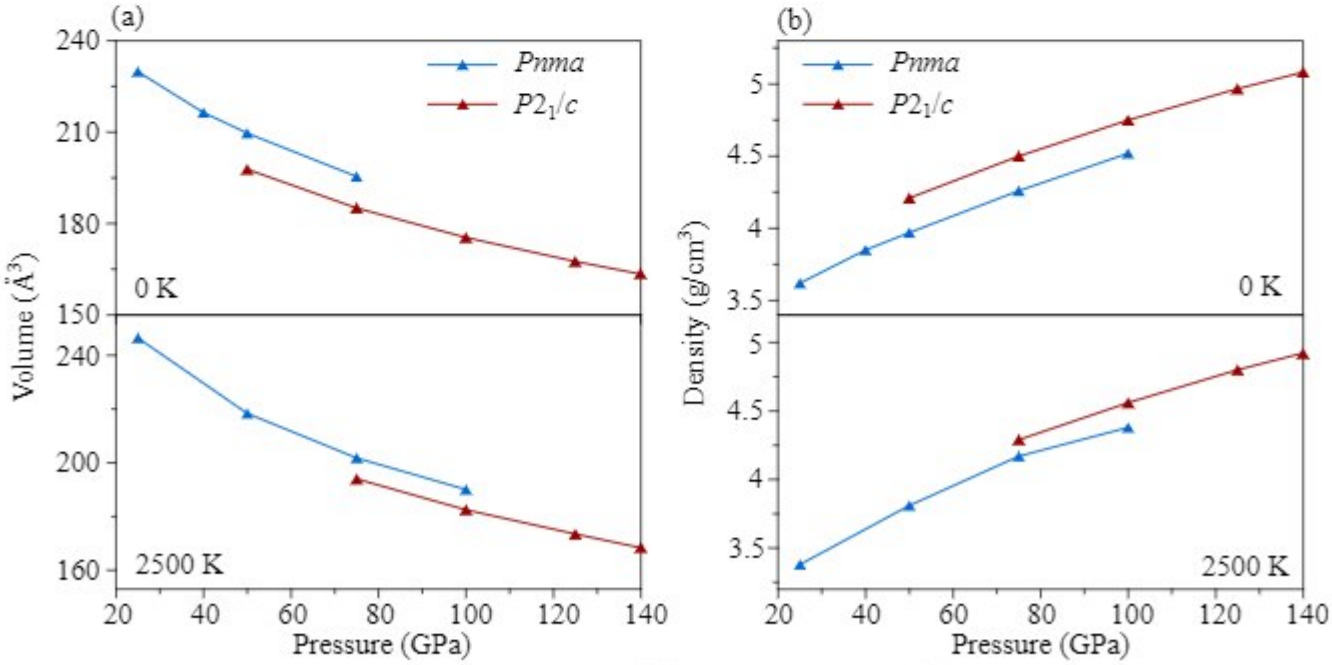


Рисунок Б.34 — Зависимости объема (a) и плотности (b) от давления Mg_2CO_4.

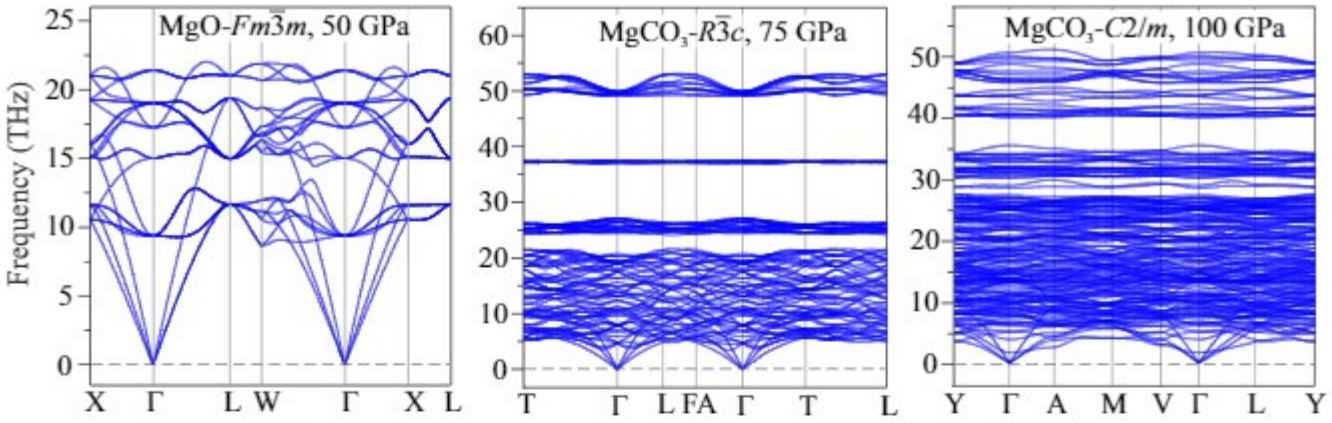


Рисунок Б.35 — Дисперсионные кривые фононов MgO при 50 ГПа, $MgCO_3$-$R\bar{3}c$ при 75 ГПа и $MgCO_3$-$C2/m$ при 100 ГПа.

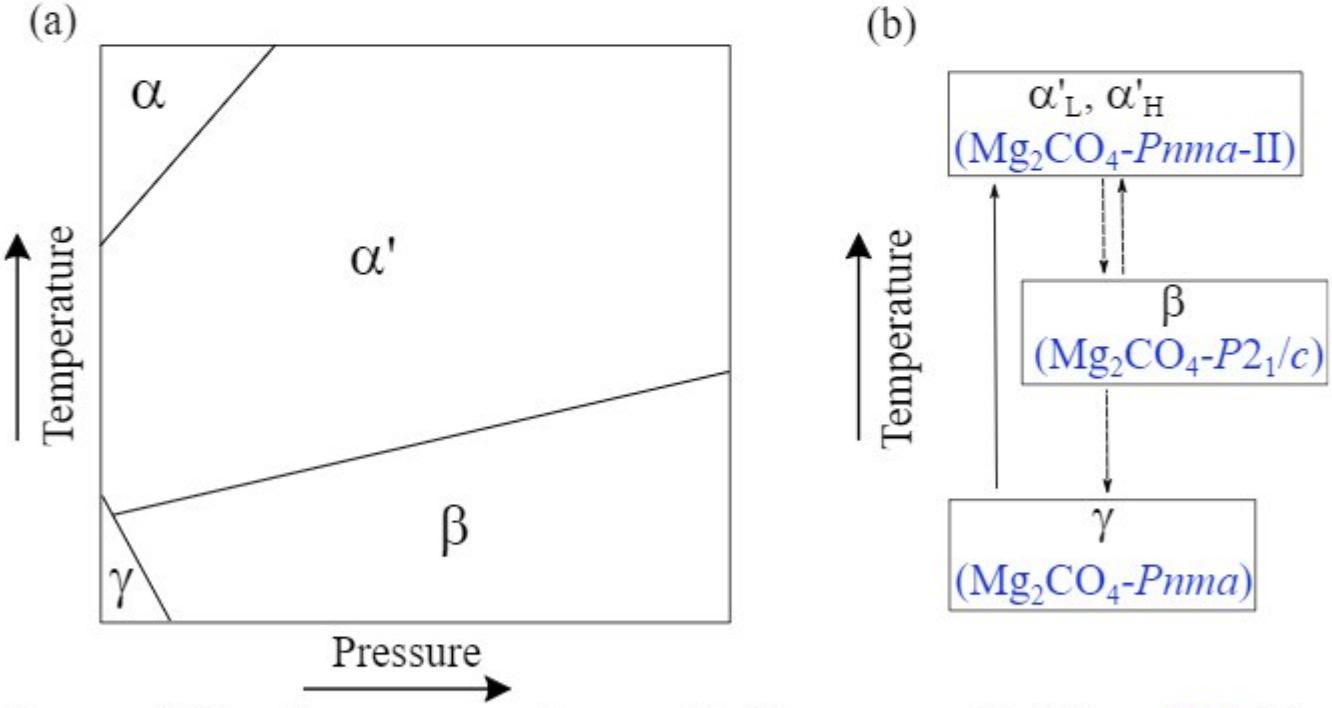


Рисунок Б.36 — Схематическая фазовая $P-T$ диаграмма Ca_2SiO_4 по [205] (a) и соответствующие последовательности фазовых переходов, реализующихся при нагревании при атмосферном давлении (b); пунктирная линия соответствует метастабильным фазовым переходам, сплошная линия — стабильным переходам.

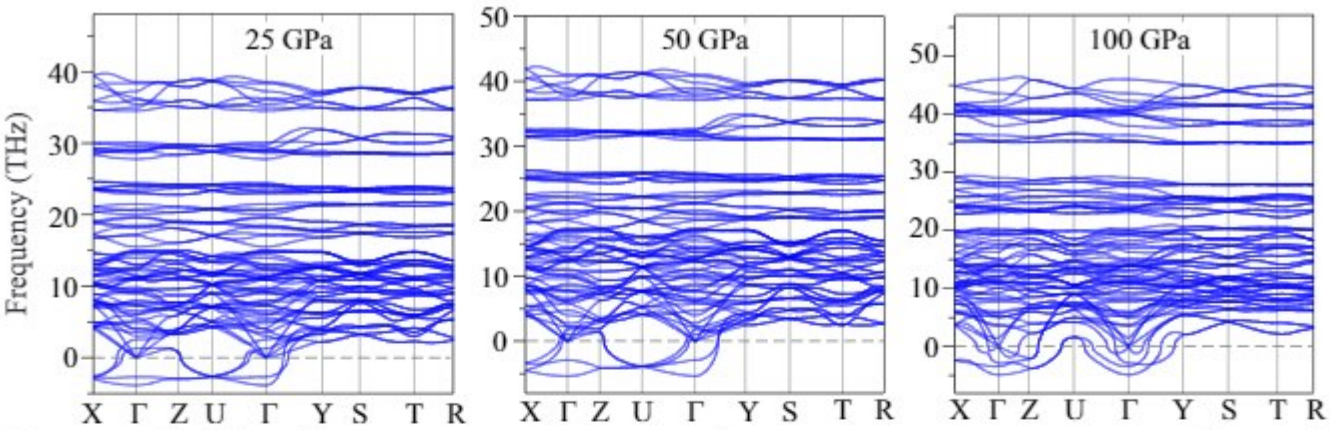


Рисунок Б.37 — Дисперсионные кривые фононов динамически нестабильной фазы ортокарбоната магния Mg_2CO_4-*Pnma*-II при 25 ГПа, 50 ГПа и 100 ГПа.

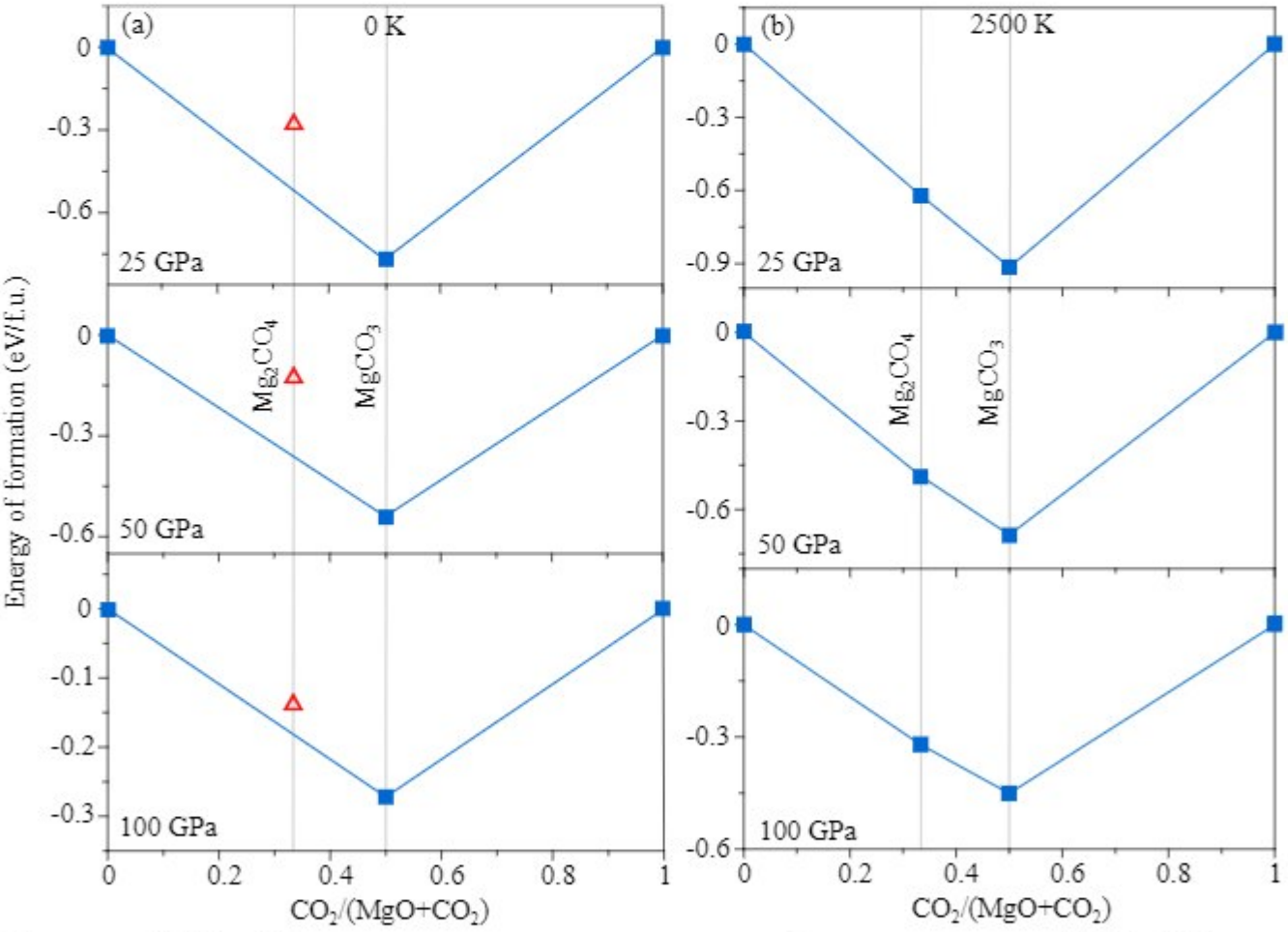


Рисунок Б.38 — Термодинамические выпуклые оболочки системы MgO-CO_2 при 0 ГПа, 50 ГПа и 100 ГПа, 0 К (а) и 2500 К (б). Синие закрашенные квадраты обозначают стабильные структуры, красные не закрашенные треугольники — метастабильные.

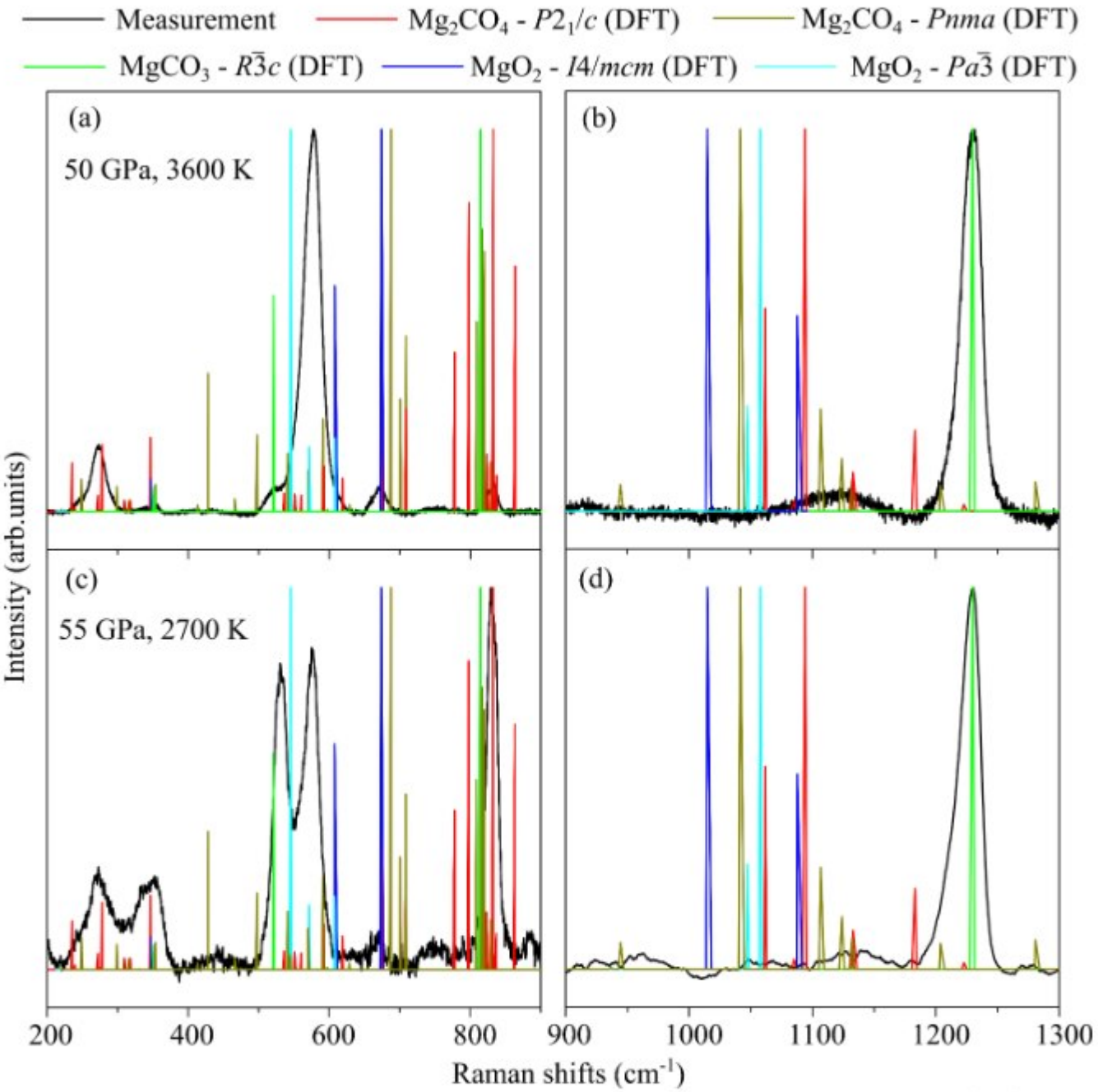


Рисунок Б.39 — Экспериментальные КР-спектры при 3600 К и 50 ГПа (a,b), при 55 ГПа и 2700 К (c,d), сравнение со спектрами, рассчитанными в рамках теории функционала плотности для $MgCO_3$-$R\bar{3}c$, Mg_2CO_4-$P2_1/c$, Mg_2CO_4-$Pnma$, MgO_2-$I4/mcm$, MgO_2-$Pa\bar{3}$ при 60 ГПа.

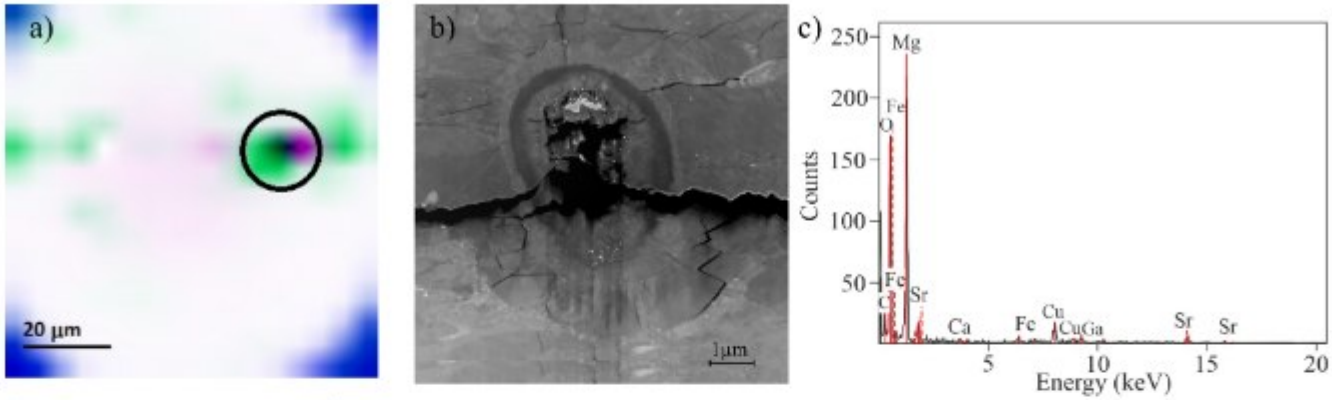


Рисунок Б.40 — a) Карта, показывающая пространственное распределение интенсивностей рентгеновских пиков рениевой прокладки (синий), порошка платины (зеленый), новообразованной фазы с пиком около 1.9 Å (пурпурный); область нагрева показана кружком. (b) Микрофотография TEM HAADF образца, извлеченного из камеры алмазной ячейки. (c) EDS-спектр новой фазы, предположительно Mg-карбоната/ортокарбоната; Fe и Ca – примеси, унаследованные от исходного образца $MgCO_3$, Ga – от пробоподготовки FIB, Cu – от медной сетки.

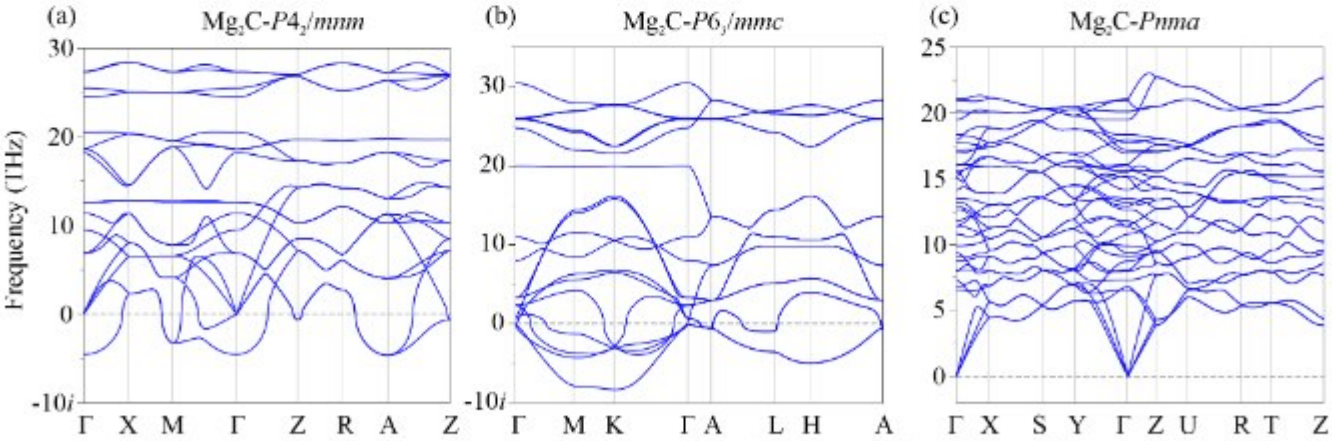


Рисунок Б.41 — Дисперсионные кривые фононов фаз Mg_2C при 50 ГПа.

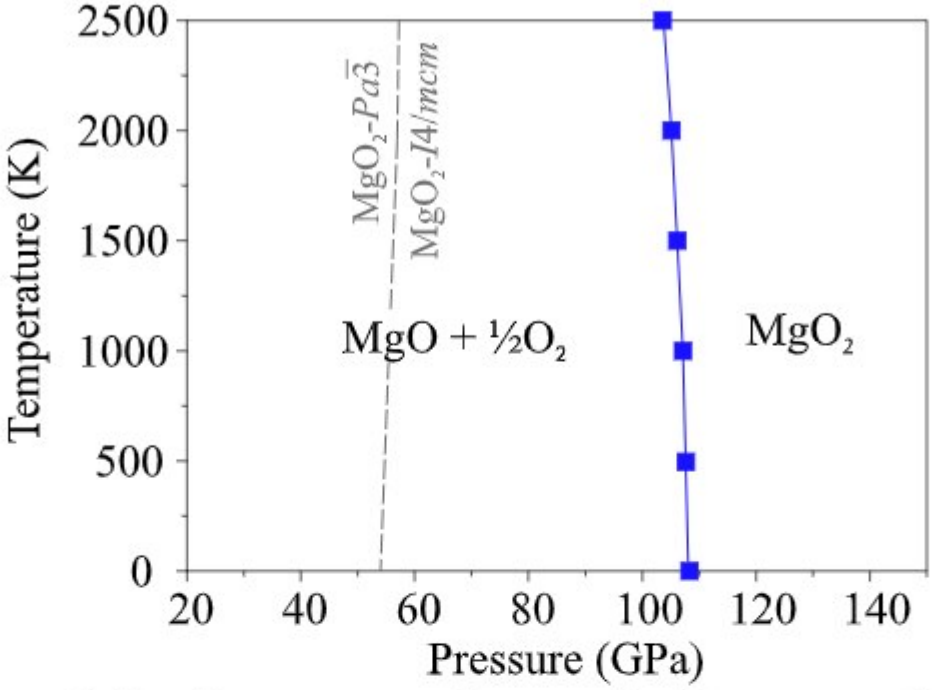


Рисунок Б.42 — Теоретическая фазовая $P-T$ диаграмма MgO_2.

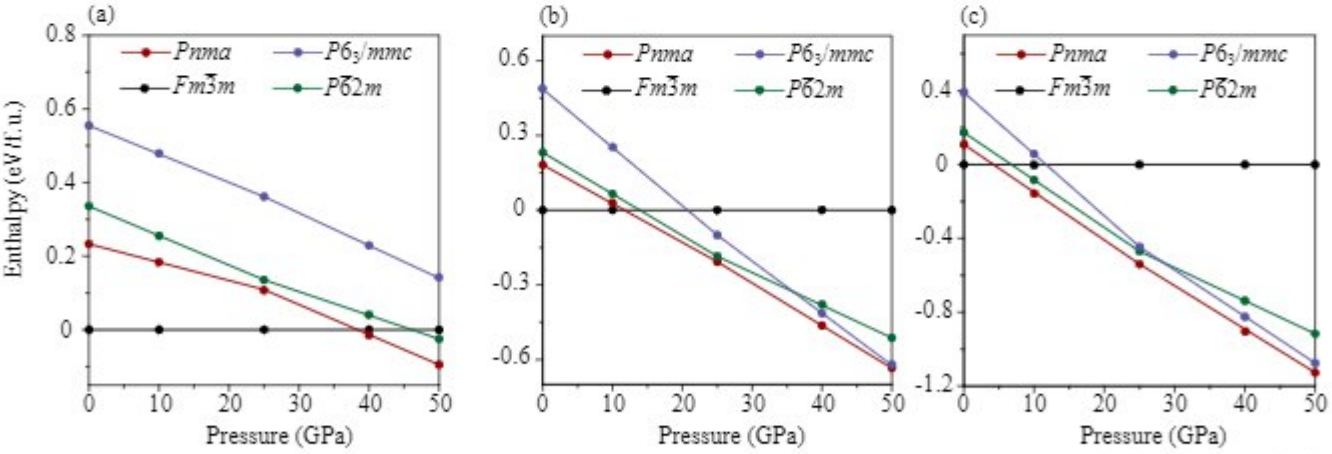


Рисунок Б.43 — Зависимости энтальпии от давления для Li_2O (a), Na_2O (b), K_2O (c).

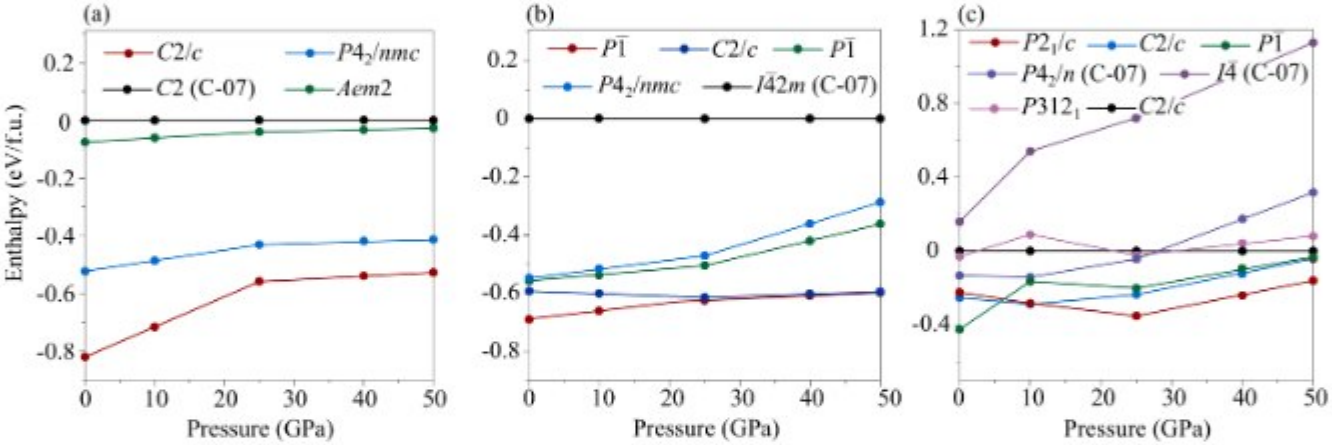


Рисунок Б.44 — Зависимости энтальпии от давления для Li_4CO_4 (a), Na_4CO_4 (b), K_4CO_4 (c); фазы предсказанные в работе З. Канкаревича с со-авторами [58] обозначены C-07.

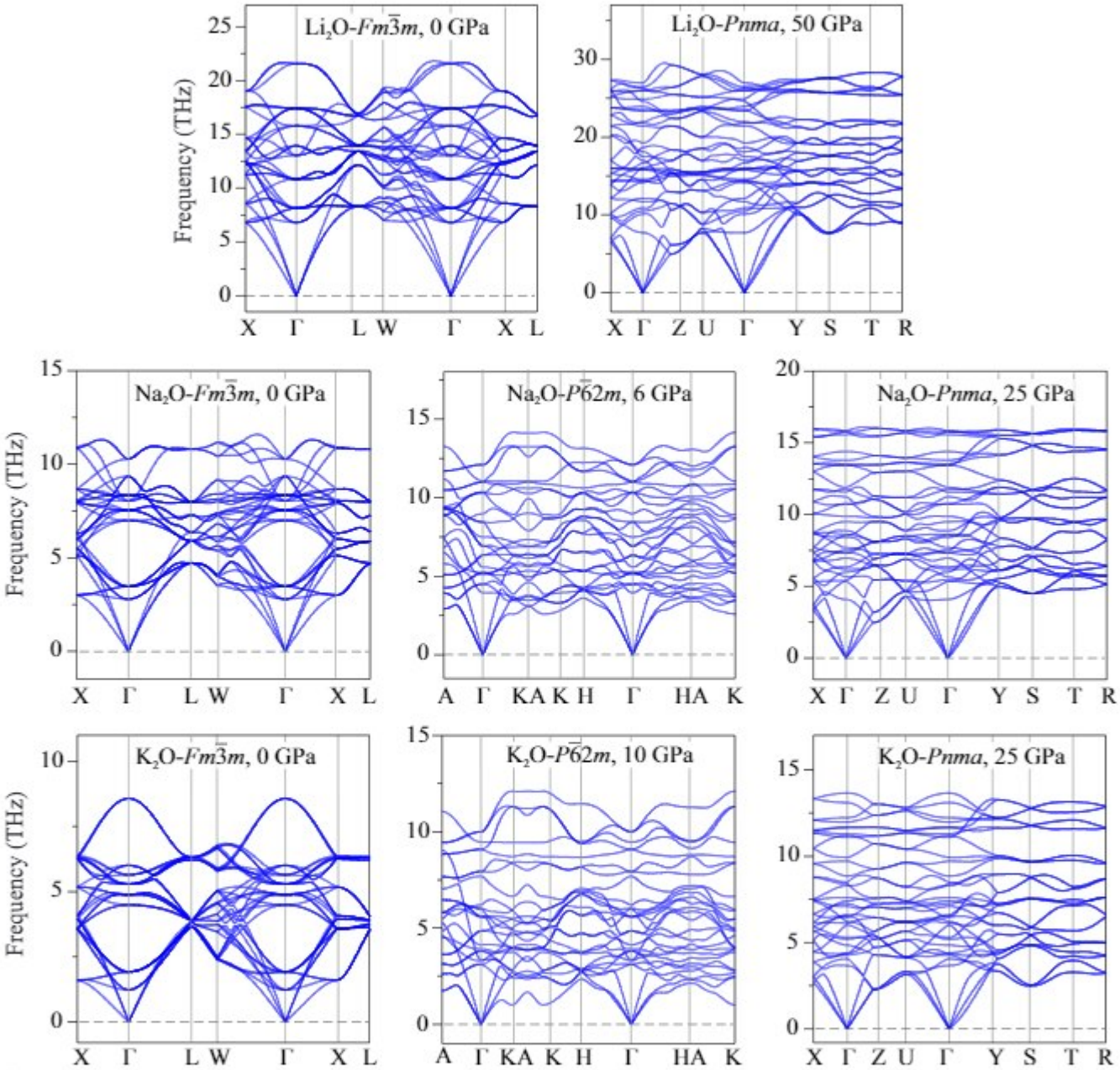


Рисунок Б.45 — Дисперсионные кривые фононов предсказанных структур щелочных оксидов.

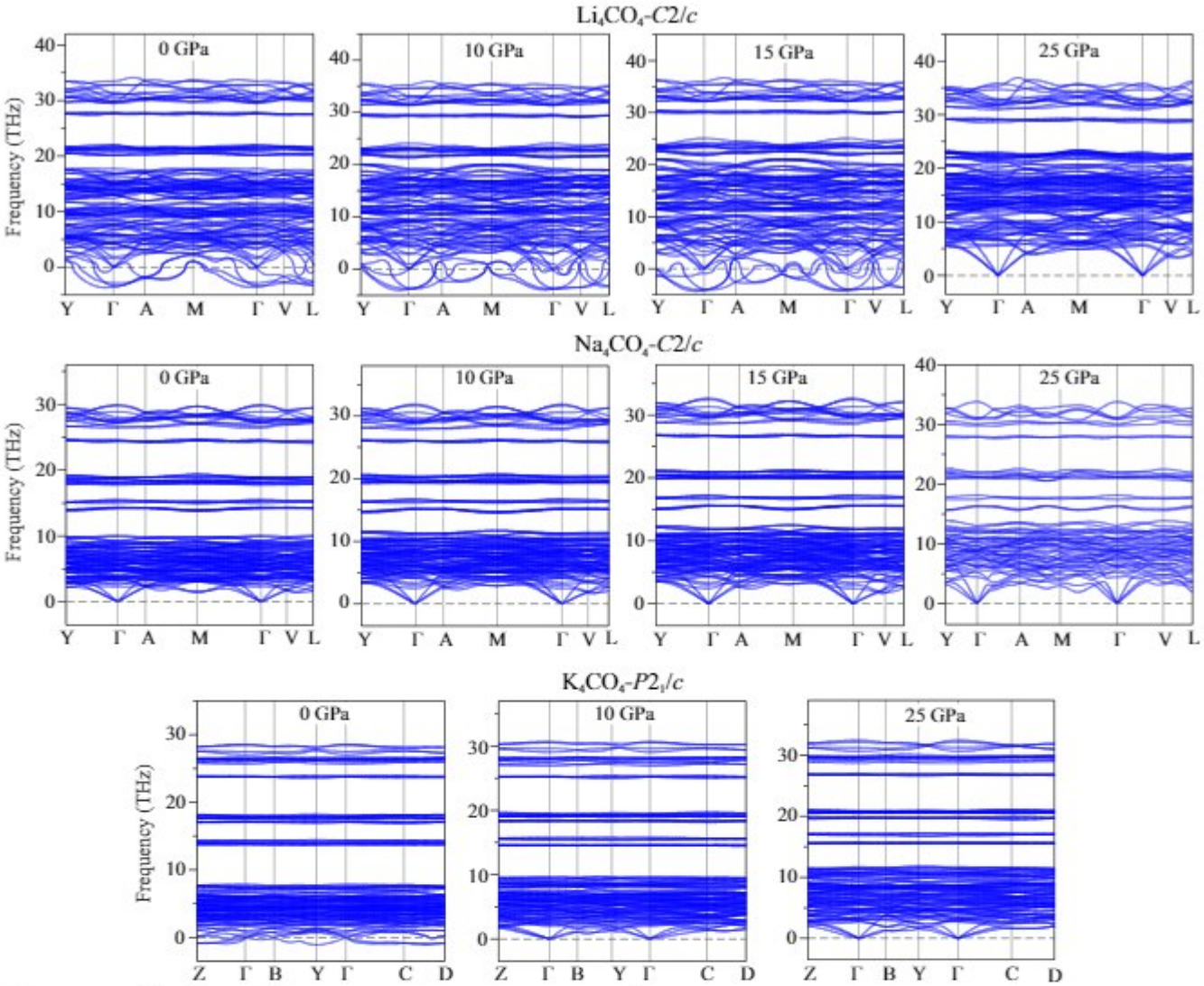


Рисунок Б.46 — Дисперсионные кривые фононов предсказанных структур щелочных оксидов.

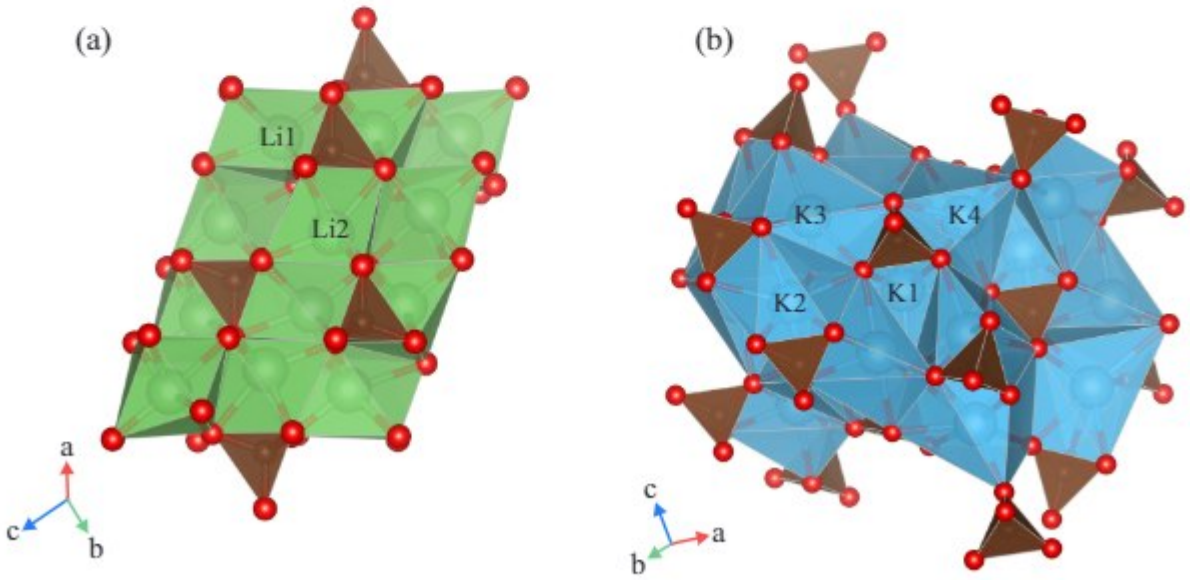


Рисунок Б.47 — Кристаллические структуры Li_4CO_4-$C2/c$ (a) и K_4CO_4-$P2_1/c$ (b) при 50 ГПа.

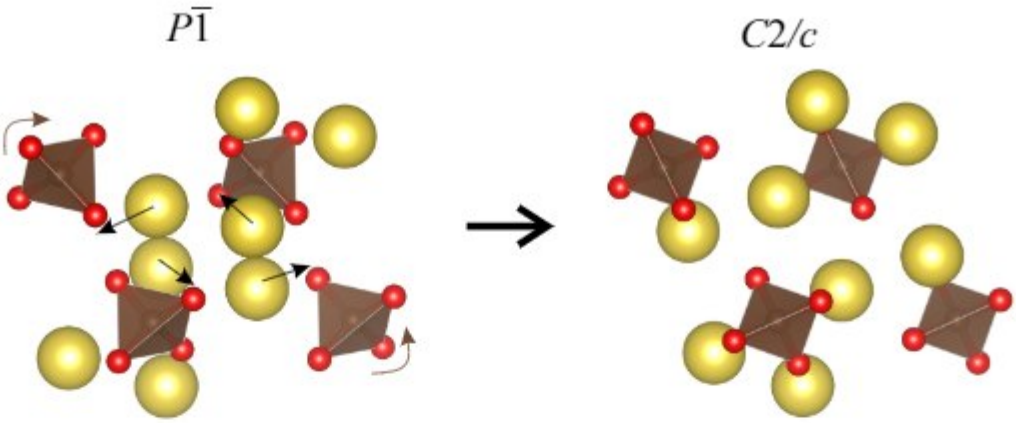


Рисунок Б.48 — Сравнение структур Na_4CO_4-$P\bar{1}$ и Na_4CO_4-$C2/c$.

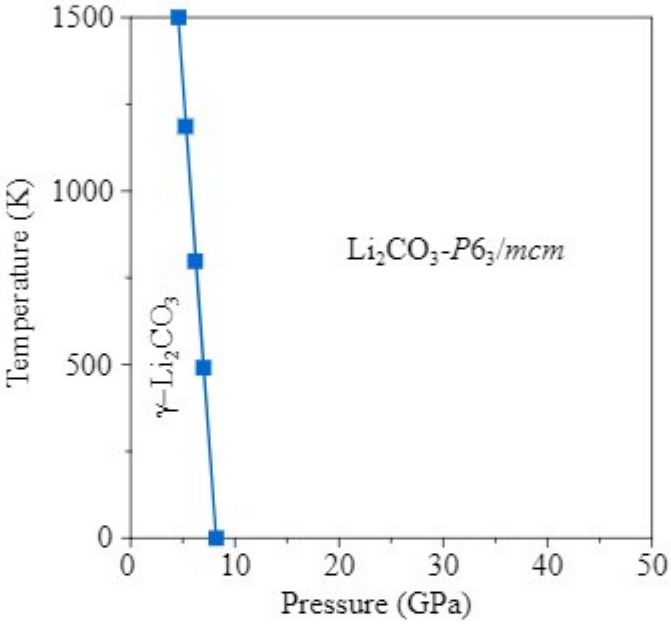


Рисунок Б.49 — Фазовая $P-T$ диаграмма Li_2CO_3.

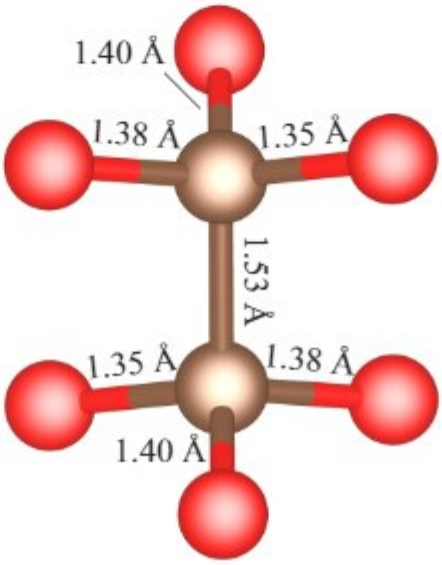


Рисунок Б.50 — Группы $[O_3C\text{–}CO_3]$ с указанными расстояниями C–O и C–C.

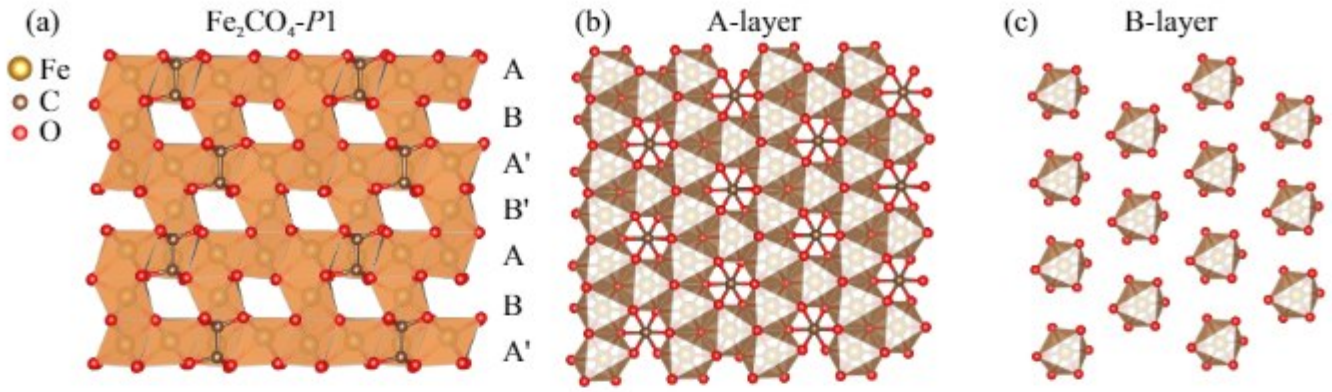


Рисунок Б.51 — Кристаллическая структура Fe_2CO_4-$P1$.

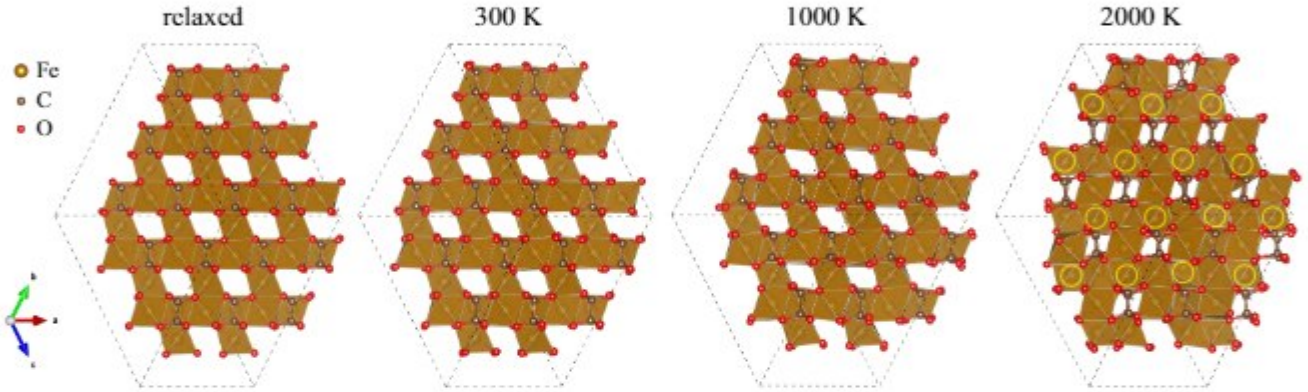


Рисунок Б.52 — Оптимизированные структуры и конфигурации атомов в конце МД-расчёта Fe_2CO_4-$P1$ при 50 ГПа и 300, 1000, и 2000 К; мигрировавшие атомы обведены жёлтыми кружками.

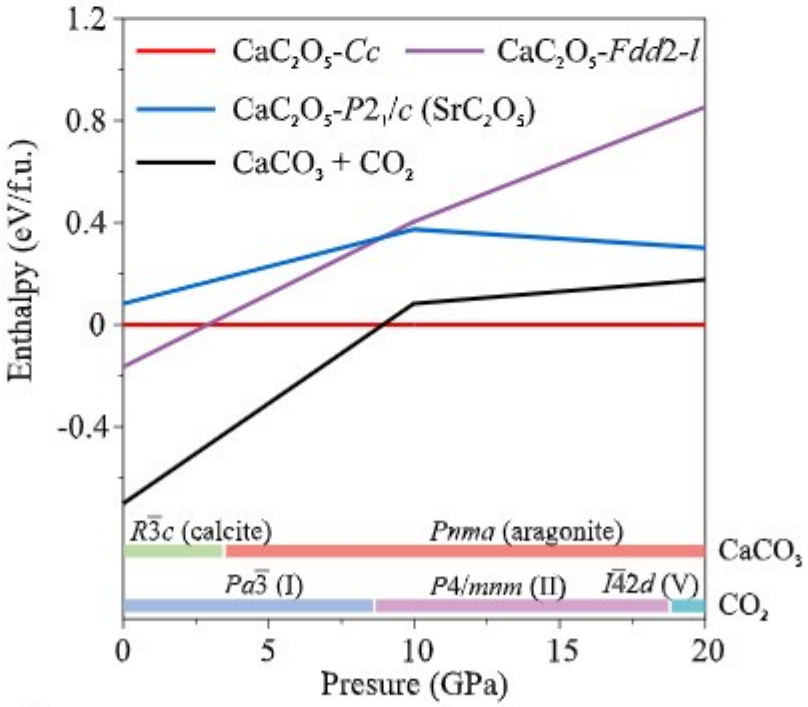


Рисунок Б.53 — Зависимости энтальпии от давления для структур CaC_2O_5 и смеси ($CaCO_3 + CO_2$).

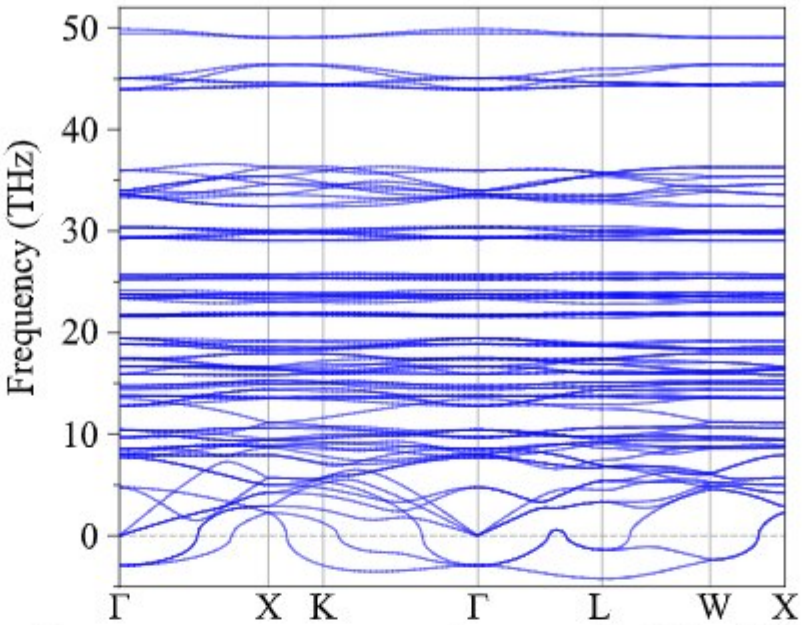


Рисунок Б.54 — Дисперсионные кривые фононов CaC_2O_5-$Fd\bar{3}m$ при 25 ГПа.

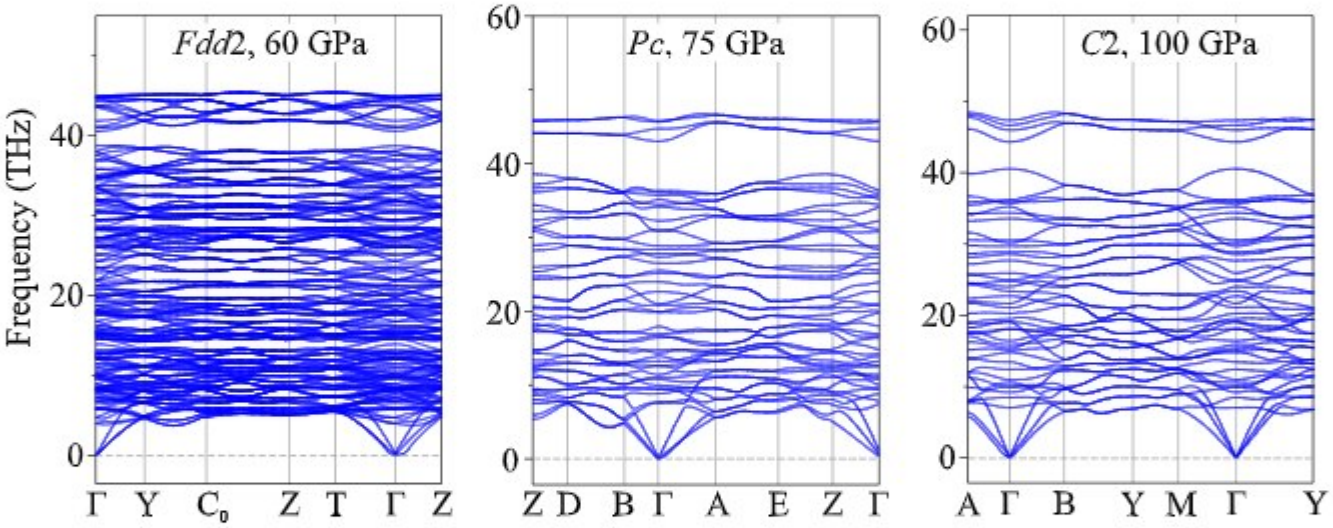


Рисунок Б.55 — Дисперсионные кривые фононов CaC_2O_5-$Fdd2$, -Pc, -$C2$.

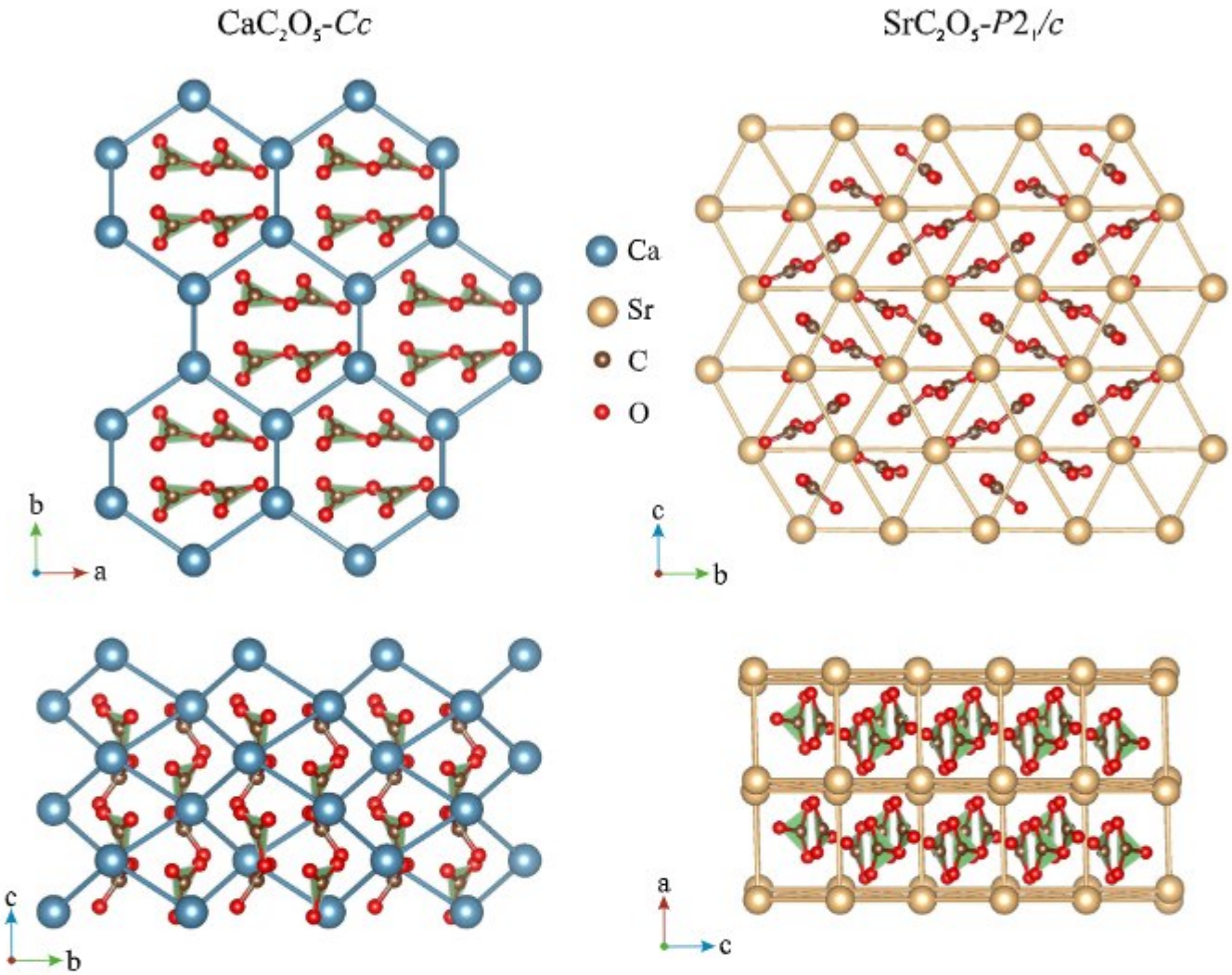


Рисунок Б.56 — Сравнение Ca- и Sr-пирокарбонатных структур при 15 ГПа.

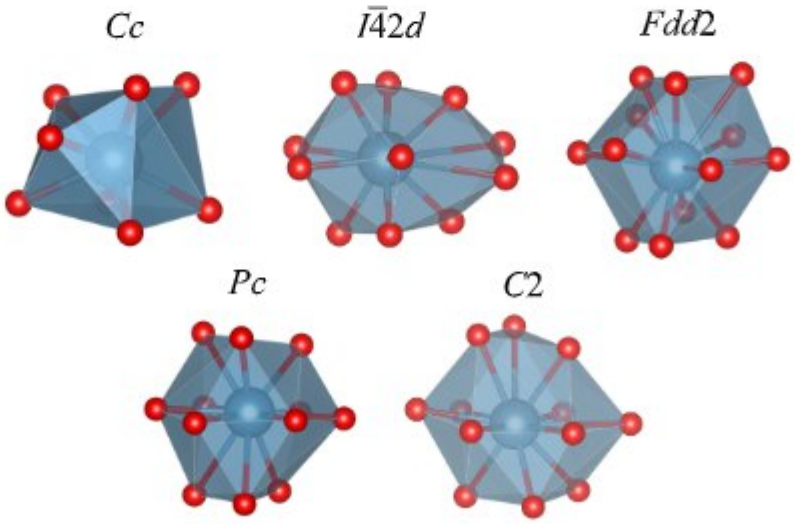


Рисунок Б.57 — Сравнение Ca-полиэдров различных полиморфных модификаций CaC_2O_5.

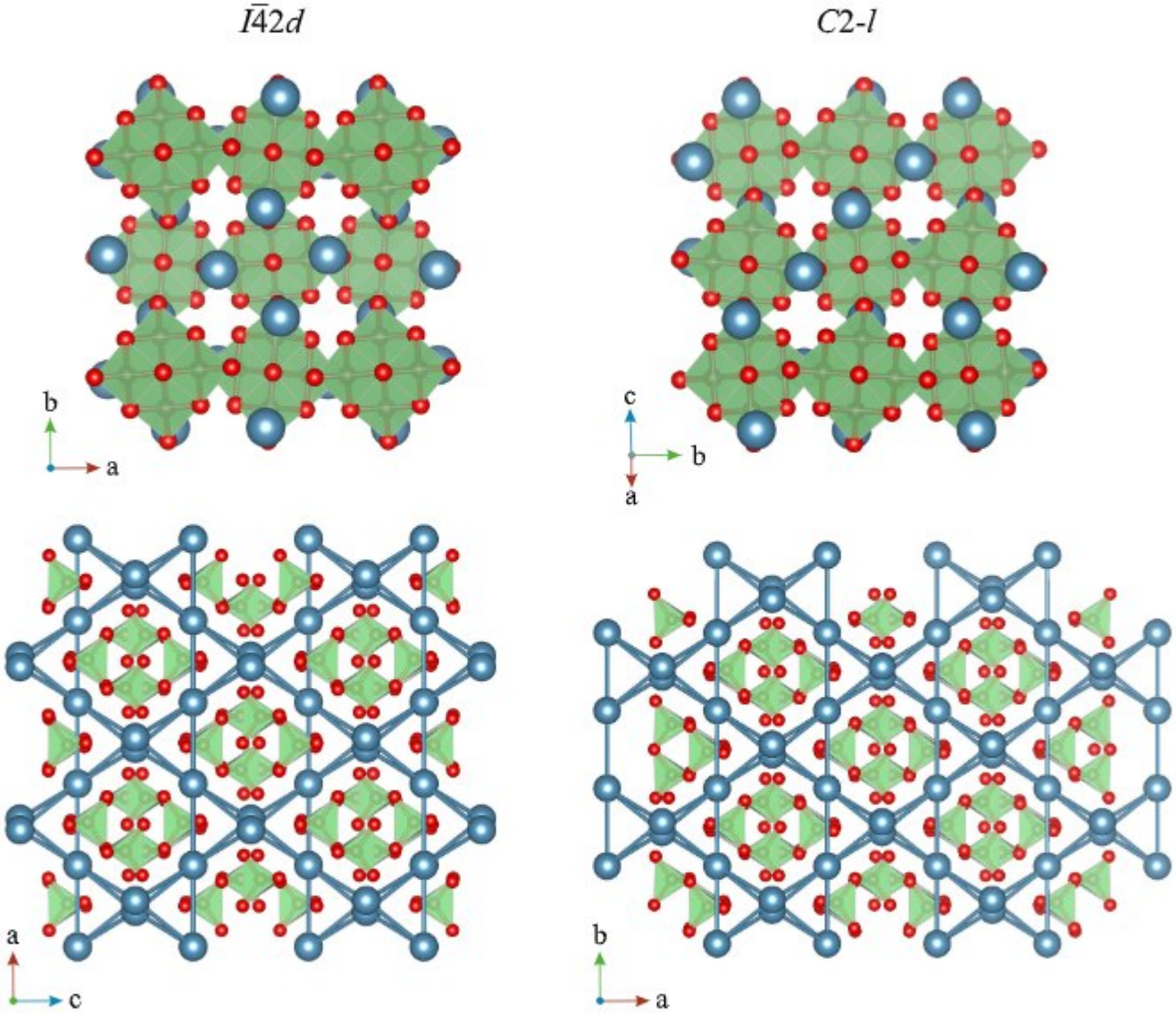


Рисунок Б.58 — Сравнение структур $I\bar{4}2d$ и $C2$-l при 25 ГПа.

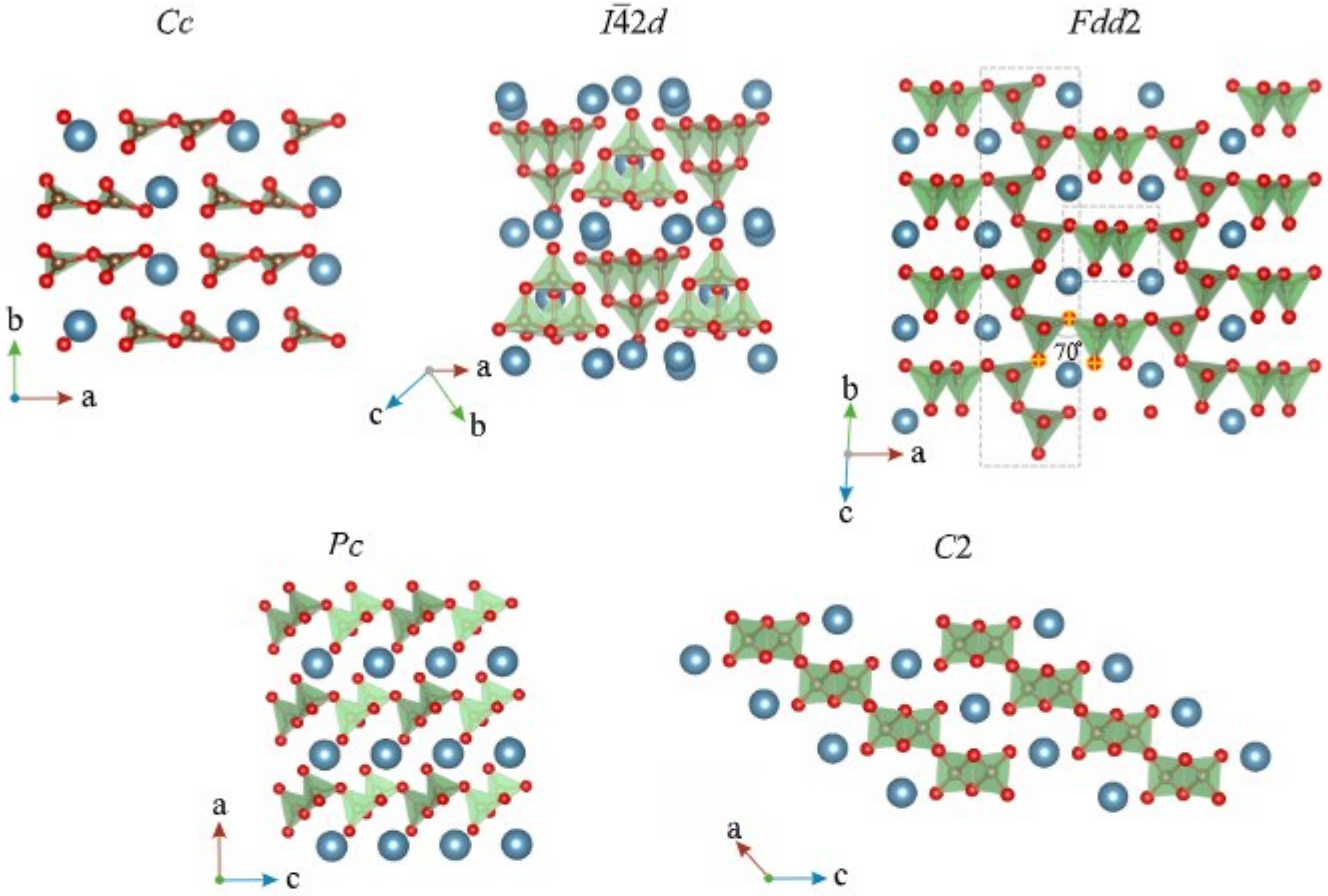


Рисунок Б.59 — Структуры полиморфных модификаций CaC_2O_5 при 50 ГПа.

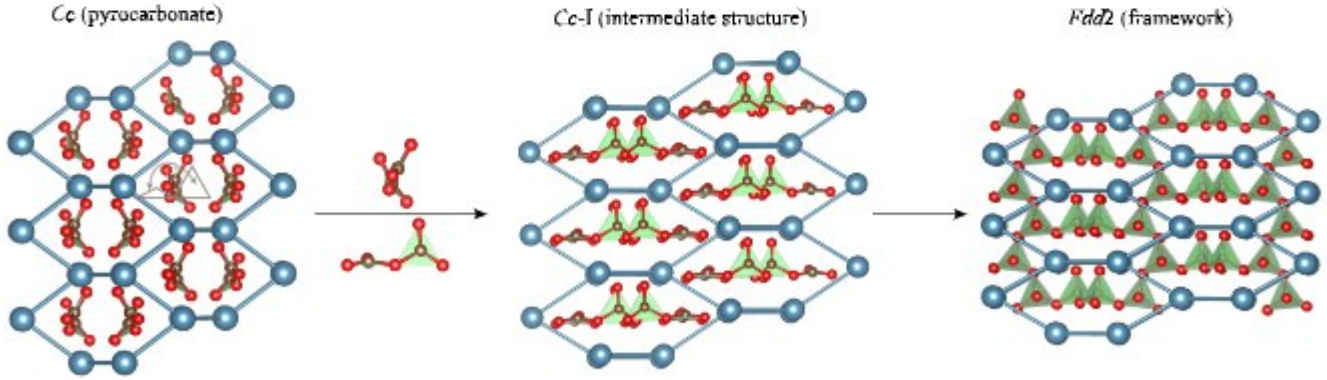


Рисунок Б.60 — Механизм перестройки пирокарбонатной структуры CaC_2O_5-Cc в каркасную структуру CaC_2O_5-$Fdd2$.

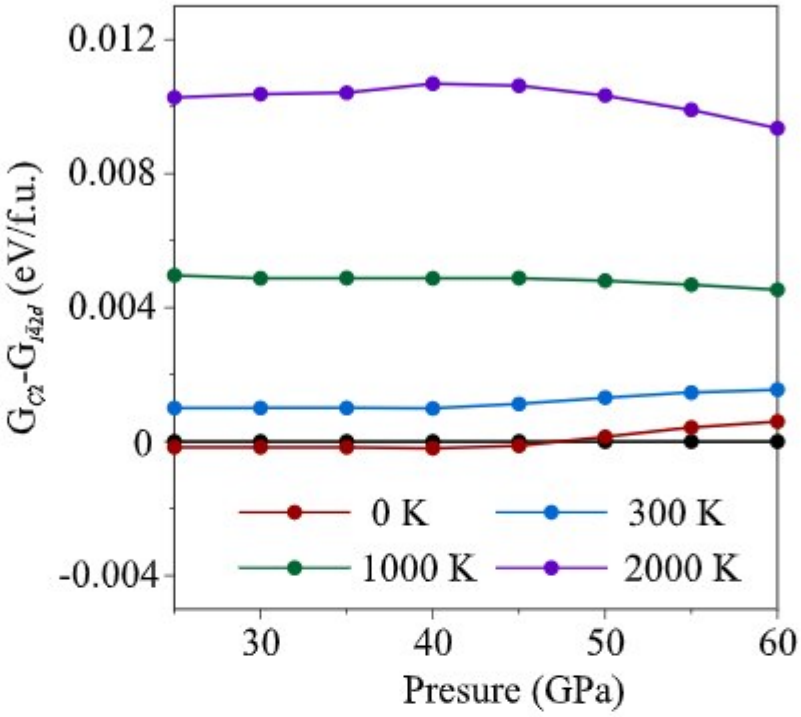


Рисунок Б.61 — Относительная разница энергий Гиббса структур CaC_2O_5-$I\bar{4}2d$ и CaC_2O_5-$C2$-l.

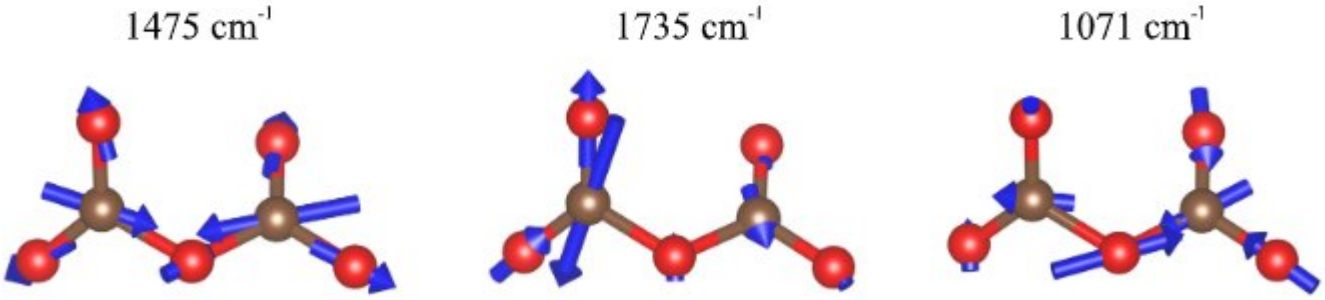


Рисунок Б.62 — Смещения атомов характерные для рамановских мод CaC_2O_5-Cc при 1475 см$^{-1}$, 1735 см$^{-1}$, 1071 см$^{-1}$ при давлении 15 ГПа.

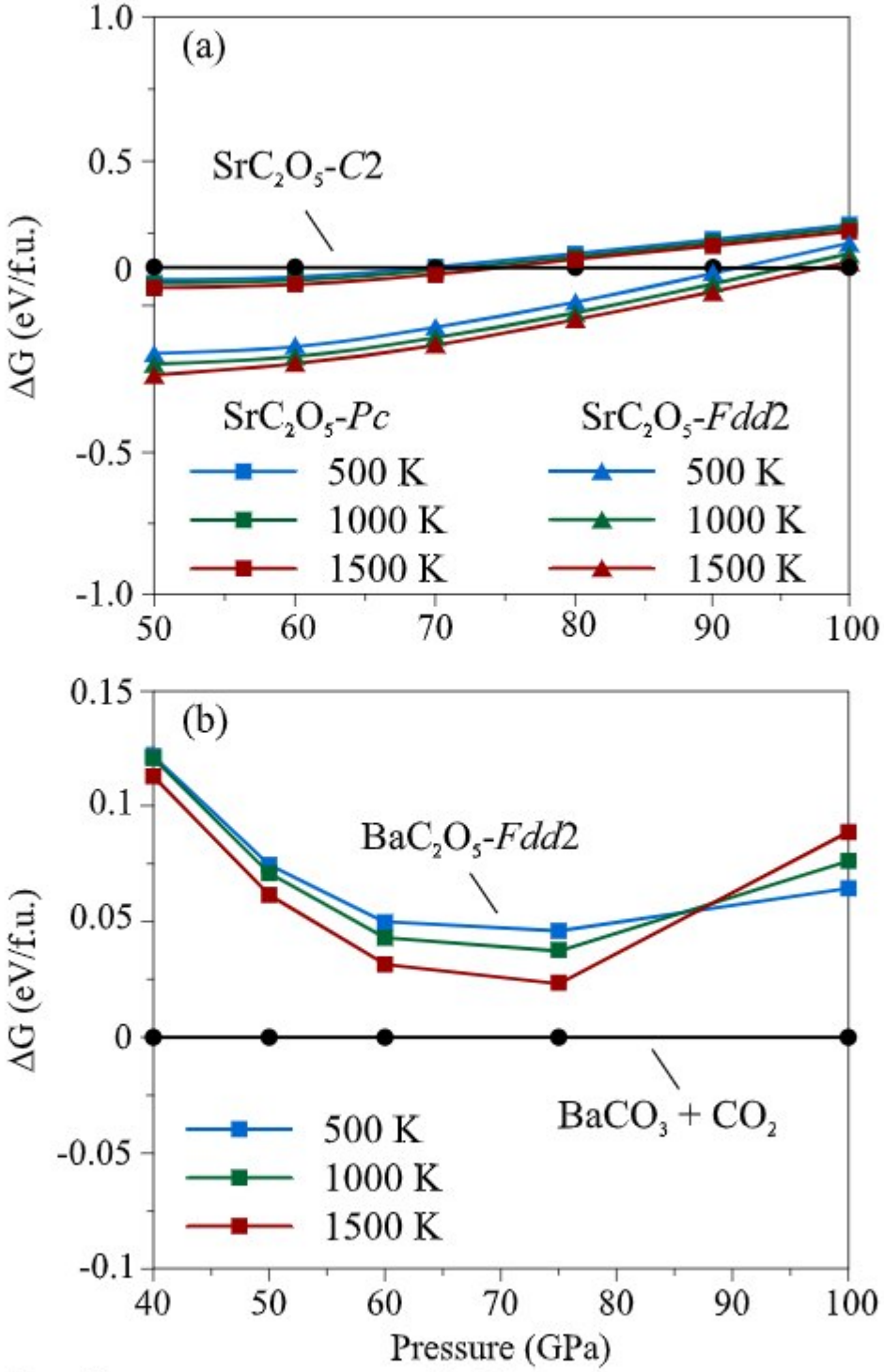


Рисунок Б.63 — Зависимости энергий Гиббса от давления при различных температурах для SrC_2O_5 (a) и BaC_2O_5 ($Fdd2$) (b).