

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВОЙНЫХ К–Са, К–Mg, Na–Mg КАРБОНАТОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2022 г. Ю. Н. Журавлев\*

Кемеровский государственный университет, Красная, 6, Кемерово, 650000 Россия

\*e-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в редакцию 22.03.2022 г.

После доработки 18.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисом линейной комбинации локализованных атомных орбиталей программного кода CRYSTAL17 проведено исследование зависимостей от давления структурных и колебательных свойств двойных карбонатов  $K_2Ca(CO_3)_2$ ,  $K_2Mg(CO_3)_2$ ,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ . Определены параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего и второго порядка и линейные модули сжимаемости. Показана сильная анизотропия, когда сжимаемость вдоль оси  $c$  больше в 2–4 раза, чем вдоль оси  $a$ . Связи С–О практически не сжимаемые, а расстояния Са(Мg)–О и К(На)–О изменяются с давлением значительно быстрее. Рассчитаны частоты и интенсивности нормальных длинноволновых колебаний, по которым путем гауссова уширения построены спектры инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния света (КР). Показано, что в решеточной области максимумы полос смещаются в сторону больших частот для карбонатов с меньшей атомной массой катиона. В области внутримолекулярных колебаний атомов  $CO_3^{2-}$  в ИК будет доминировать полоса, образованная асимметричным растяжением  $\nu_3$  с частотой  $\sim 1420\text{ см}^{-1}$ , в КР самой интенсивной является симметричное растяжение  $\nu_1$  с частотой  $\sim 1100\text{ см}^{-1}$ . С ростом давления частоты колебаний увеличиваются по близкому к линейному закону, а модовые параметры Грюнайзена для решеточных колебаний значительно больше, чем для внутримолекулярных. Наибольшую скорость возрастания частот с давлением имеют моды  $\nu_3$ , а частоты внеплоскостных деформаций  $\nu_2$  уменьшаются с ростом давления. Установленные зависимости частот в ИК- и КР-спектрах могут использоваться для идентификации двойных карбонатов под давлением.

**Ключевые слова:** бючлит, эйтелит, фононы, давление, уравнение состояния, инфракрасное поглощение, комбинационное рассеяние, параметр Грюнайзена

**DOI:** 10.31857/S0016752522110115

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что карбонаты щелочных, щелочно-земельных металлов играют важную роль в процессах частичного плавления мантийного вещества, алмазообразования в глубинном цикле углерода (Шацкий и др., 2015). Например,  $K_2CO_3$ – $CaCO_3$ – $MgCO_3$  является наиболее простой системой, на основе которой можно реконструировать фазовый состав и  $PT$ -условия возникновения калиевых карбонатитовых включений в алмазах (Agefiyev et al., 2019). Карбонаты  $Na_2CO_3$ – $MgCO_3$  могут играть существенную роль в мантийных метасоматических процессах за счет снижения температуры плавления мантийных перидотитов (Podborodnikov et al., 2018).

С практической точки зрения карбонаты могут быть интересны для решения проблемы со-

крашения выбросов двуокиси углерода за счет ее улавливания и секвестрации. Известно, что СаО и MgO широко изучались в качестве сорбентов  $CO_2$  из-за их потенциально высокой емкости и низкой стоимости. Однако, несмотря на теоретическую высокую способность улавливать  $CO_2$ , на практике немодифицированный MgO имеет низкие показатели. Исследования (Zhang et al., 2013) показали, что в случае легирования MgO карбонатами щелочных металлов, его способность захватывать  $CO_2$  увеличивается, а его максимальная температура поглощения повышается. При абсорбции и десорбции диоксида углерода на активированном  $Na_2CO_3$  оксиде магния образуется двойная соль  $Na_2Mg(CO_3)_2$ .

Бючлит,  $K_2Ca(CO_3)_2$  и эйтелит,  $Na_2Mg(CO_3)_2$  являются природными минералами,  $K_2Mg(CO_3)_2$

в природе не встречается и имеет искусственное происхождение. При атмосферном давлении  $K_2Ca(CO_3)_2$  и  $K_2Mg(CO_3)_2$  кристаллизуются в тригональную решетку с пространственной группой  $R3m$  (Pabst, 1974); Hesse, Simons, 1982),  $Na_2Mg(CO_3)_2$  – в решетку с симметрией  $R-3$  (Pabst, 1973). Топологии бючлиита и эйтелита сходны, но разная ориентация карбонатных групп и разные координационные полиэдры щелочных металлов приводят к наличию или отсутствию зеркальной плоскости.

Фазовые диаграммы простых, бинарных и тройных щелочных-щелочноземельных карбонатов при высоких давлениях позволяют выявить ряд новых двойных карбонатов (Litasov et al., 2020), в том числе тех, которые еще предстоит открыть (Hazen et al., 2016). Например, в (Taniguchi et al., 1996) выполнен синтез кубического алмаза в системе графит-карбонат магния и графит- $K_2Mg(CO_3)_2$  при давлениях в диапазоне 9–10 ГПа. Структурные свойства двойных карбонатов под давлением изучались с помощью синхротронного излучения в (Golubkova et al., 2015), где установлено, что сжимаемость  $K_2Mg(CO_3)_2$  и  $Na_2Mg(CO_3)_2$  ниже, чем у магнезита и доломита, а  $K$ – $Mg$  двойной карбонат переходит в моноклинную полиморфную форму при 8.05 ГПа. Исследования (Shatskiy et al., 2013) показали, что эйтелит является стабильной полиморфной модификацией, по крайней мере, до 6.6 ГПа.

Для уточнения кристаллической структуры карбонатных минералов широко используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КР) (Арефьев и др., 2019; Shatskiy et al., 2013; Sharygin et al., 2021; Logvinova et al., 2019) и инфракрасного поглощения (ИК). Так спектр КР бючлиита характеризуется интенсивной полосой при  $1093\text{ см}^{-1}$  (Арефьев и др., 2019), а спектры эйтелита – очень интенсивной полосой при  $1105\text{ см}^{-1}$ , относящейся к  $CO_3^{2-}$  симметричному растяжению (Sharygin et al., 2013). Спектроскопия ближнего инфракрасного диапазона и спектроскопия среднего инфракрасного диапазона позволяют идентифицировать минералы, в том числе на поверхности планетных тел (Fastelli et al., 2021).

Помимо экспериментальных методов физико-химические свойства двойных карбонатов изучались и методами компьютерного моделирования. Методами теории функционала плотности (DFT) с локальным и градиентным функционалами структурные, термодинамические и динамические свойства двойного  $Na$ – $Ca$  карбоната шорита исследовались в (Inerbaev et al., 2017). Однако, микроскопическое исследование структурных и колебательных свойств под давлением отсутствуют. Поэтому в настоящей работе первопринципными методами DFT с гибридным функционалом и бази-

сом локализованных орбиталей вычисляются кристаллическая структура и колебательные спектры  $K_2Mg(CO_3)_2$ ,  $K_2Ca(CO_3)_2$  и  $Na_2Mg(CO_3)_2$ , как при обычных условиях, так и под давлением до 10 ГПа.

## МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЙ

Исследования зависимостей структурных и колебательных свойств двойных карбонатов от давления выполнены из первых принципов методами теории Хартри–Фока (HF) и теории функционала плотности, которые хорошо сочетаются в программном коде CRYSTAL17 (Dovesi et al., 2018). Использовался гибридный функционал B3LYP, который сочетает в себе 20% обмен по HF с обменным функционалом BECKE (Becke, 1993) и корреляционным функционалом LYP (Lee et al., 1988), который ранее (Zhuravlev, Atuchin, 2020) хорошо зарекомендовал себя в расчетах карбонатов щелочноземельных металлов. Базисные функции выбирались в виде линейной комбинации локализованных атомных орбиталей гауссова типа. Были использованы полноэлектронные базисные наборы для атомов углерода, кислорода, магния, кальция из (Valenzano et al., 2006), натрия, калия (Dovesi et al., 1991).

Обратное пространство дискретизируется с использованием Monkhorst-Pack (Monkhorst, Pack, 1976) сетки с 216 независимыми  $\mathbf{k}$ -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше чем  $10^{-9}$  ае ( $1\text{ ае} = 27.21\text{ эВ}$ ).

Вычисление частот гармонических колебаний атомов решетки проводилось с помощью процедуры (Pascale et al., 2004). Гармонические частоты фононов, в точке  $\Gamma$  ( $\mathbf{k} = 0$ , центр первой зоны Бриллюэна) получают из диагонализации масс-взвешенной матрицы вторых производных энергии по атомным смещениям  $u$  (Vaima et al., 2016):

$$W_{ai,bj}^{\Gamma} = \frac{H_{ai,bj}^0}{\sqrt{M_a M_b}}, \quad H_{ai,bj}^0 = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_{ai}^0 \partial u_{bj}^0} \right),$$

где атомы  $a$  и  $b$  с массами  $M_a$  и  $M_b$  смещаются в элементарной ячейке (индекс 0), вдоль  $i$ -го и  $j$ -го декартовых направлений из положений равновесия, соответственно. Производные первого порядка вычисляются аналитически, тогда как производные второго порядка получают численно. Интенсивность инфракрасного поглощения рассчитывается с помощью тензора эффективного заряда Борна, который характеризует изменение электронной конфигурации при смещении атома и является его динамической характеристикой. Интенсивность линии Стокса фононной моды  $Q_p$ , активной вследствие компоненты  $\alpha_{ii}$  тензора поляризуемости, пропорциональна  $I_{ii}^p \propto (\partial \alpha_{ii} / \partial Q_p)^2$ .

**Таблица 1.** Постоянные решетки  $a$ ,  $c$  (Å), объем  $V$  (Å<sup>3</sup>) гексагональной элементарной ячейки, средние расстояния между атомами металла М: калия К, натрия Na и кислорода О, магния Mg (кальция Ca) и кислорода, углерода С и кислорода (все в Å), рассчитанные гибридными функционалами V3LYP и измеренные экспериментально Exp(Ref) в  $a$  – (Duan et al., 2014),  $b$  – (Golubkova et al., 2015),  $c$  – (Pabst, 1973),  $d$  – (Knobloch et al., 1980),  $f$  – (Effenberger, Langhof, 1984)

Метод	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\langle M-O(9) \rangle$	Mg(Ca)–O(6)	C–O(3)
<b>K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>						
Exp ( $a$ )	5.1543	17.307	398.2	2.8037	2.0949	1.2839
Exp ( $b$ )	5.154(1)	17.288(1)	397.7(4)	2.797 (6)	2.096(4)	1.288(3)
Exp ( $c$ )	5.150(1)	17.290(3)	397.137	2.801 (2)	2.093(1)	1.283(1)
V3LYP	5.1769	17.7162	411.192	2.8342	2.1163	1.2901
<b>K–Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>						
Exp ( $d$ )	5.387	18.16	456.395	2.8788	2.3256	1.2847
Exp ( $f$ )	5.3822	18.156	455.481	2.8779	2.3214	1.2843
V3LYP	5.4060	18.5737	470.085	2.9091	2.3427	1.2897
<b>Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>						
Exp ( $b$ )	4.939	16.382	346.0	2.6287	2.077	1.282
Exp ( $c$ )	4.942	16.406	347.007	2.6284	2.0524	1.2826
V3LYP	4.9564	16.5559	352.224	2.6455	2.0948	1.2885

Относительные интенсивности КР пиков вычисляются аналитически путем использования схемы, которая представляет собой расширение аналитического расчета ИК интенсивности (Maschio et al., 2013).

Для описания зависимости частот от давления  $P$  используется модовый параметр Грюнайзена (Grzechnik et al., 1999):  $\gamma_i = (B_0/v_i)(\partial v_i/\partial P)$ , где  $v_i$  – волновое число  $i$ -колебательной моды (см<sup>-1</sup>),  $V$  – соответствующий объем элементарной ячейки (Å<sup>3</sup>),  $B_0$  – изотермический объемный модуль сжатия (ГПа), который определяется из уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка (Birch, 1978):  $P(V) = \frac{3B_0}{2} \times (x^{-7} - x^{-5}) \left(1 + \frac{3}{4}(B_1 - 4)(x^{-2} - 1)\right)$ ,  $x = (V/V_0)^{1/3}$ ,  $B_1 = (\partial B/\partial P)_T$  первая производная модуля по давлению при  $x = 1$ . Если положить  $B_1 = 4$ , то получится уравнение второго порядка, которое часто используется при анализе экспериментальных зависимостей  $P(V)$ . Производная  $dv_i/dP$  по давлению рассчитывается численно из квадратичной интерполяции  $v_i(P)$ . Температура в настоящих расчетах не учитывалась и по умолчанию всюду равна нулю.

### КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Для определения параметров кристаллической структуры карбонатов проведена полная оп-

тимизация постоянных решетки и координат атомных позиций. В качестве начальных значений использованы известные из литературы данные для K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (далее – К–Mg) (Duan et al., 2014), K<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (бючлит, К–Ca) (Effenberger, Langhof, 1984), Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (эйтелит, Na–Mg) (Pabst, 1973)). Полученные из первых принципов структурные данные приведены в табл. 1. Элементарная ячейка К–Ca карбоната изображена на рис. 1. Имеет место хорошее согласие теоретических и экспериментальных данных и среднеквадратичное отклонение от (Duan et al., 2014) не превышает в К–Mg 1.4%, а от полученных методом синхротронной монокристаллической дифракции данных (Golubkova et al., 2015) 1.5%. В К–Ca отклонение от данных (Effenberger, Langhof, 1984) равно 1.3%, Na–Mg (Golubkova et al., 2015) – 0.9%.

В ромбоэдрической структуре К–Ca карбоната каждый атом калия окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.8471 Å и тремя атомами кислорода на расстоянии 3.033 Å. Каждый атом кальция окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.3427 Å. Карбонат-ион имеет пирамидальное строение с высотой 0.011 Å. Химическая связь характеризуется ионным взаимодействием между атомами катиона и анионами и ковалентным внутри аниона. Рассчитанные по схеме Малликена заряды атомов калия равны +0.93 |e| ( $e$  – заряд электрона), атомов кальция +1.72 |e|, заряд аниона –1.79 |e|. О ковалентном характере свидетельствует наличие электронного заряда на линии связи С–О и заселенность ее пе-

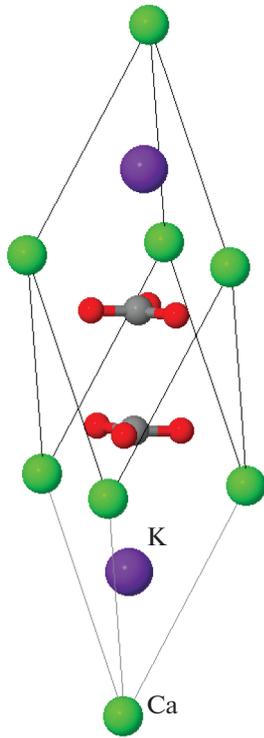


Рис. 1. Ромбоэдрическая элементарная ячейка  $K_2Ca(CO_3)_2$ .

рекрывания равна  $0.39 e$ . В структуре Na–Mg карбоната атом натрия окружен тремя атомами кислорода на расстоянии  $2.3297 \text{ \AA}$ , тремя на  $2.6232 \text{ \AA}$  и еще тремя на  $2.9836 \text{ \AA}$ . Высота пирамидального карбонат-иона больше, чем в K–Ca и равна  $0.022 \text{ \AA}$ , а его электронный заряд меньше  $-1.77 |e|$ . Заряд атома натрия равен  $+0.93 |e|$ , магния  $+1.68 |e|$ , а заселенность перекрытия на линии связи  $0.35 e$ . Установленные параметры химической связи карбонатов объясняют их поведение при внешнем давлении.

Для исследования влияния всестороннего сжатия на кристаллическую структуру задавалось давлением  $P$  в интервале  $0\text{--}10 \text{ ГПа}$ , а затем полу-

ченная структура оптимизировалась при сохранении объема ячейки  $V$ . Полученные зависимости  $V(P)$  использовались для определения параметров уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего порядка (ЕoS VM3):  $V_0, B_0, B_1$  или Берча–Мурнагана второго порядка (ЕoS VM2):  $V_0, B_0$ . Полученные зависимости постоянных решетки  $a(P), c(P)$ , междуатомных расстояний металл–кислород  $R_{M-O}(P)$ , углерод–кислород  $R_{C-O}(P)$  использовались для определения линейных модулей сжатия  $B_i = -x \partial P / \partial x$  ( $x: a, c, R_{M-O}, R_{C-O}$ ). Производная вычислялась из квадратичной интерполяции соответствующей зависимости. Полученные указанным способом параметры уравнения состояния и линейные модули сжимаемости приведены в табл. 2.

Имеет место удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений  $V_0, B_0$  для ЕoS VM2. Аналогичные значения для ЕoS VM3 отличаются, так здесь для аппроксимации кривой  $V(P)$  используется не два, а три параметра. Скорость возрастания объемного модуля с давлением  $B_1$  примерно одинакова для K–Mg и K–Ca карбонатов и она больше для Na–Mg. Для этого кристалла большим будет и объемный модуль  $B_0$ , а, следовательно, сжимаемость  $k = 1/B_0$  меньшей. В двойных карбонатах щелочных–щелочноземельных металлов объемный модуль меньше, чем в одинарных со структурой кальцита, двойных со структурой доломита и сопоставим с карбонатами со структурой арагонита (Zhuravlev, Atuchin, 2021).

С ростом давления постоянные решетки и междуатомные расстояния практически линейно убывают, так что модули  $B_a$  в 2–4 раза больше, чем  $B_c$ . Рис. 2. иллюстрирует зависимость от давления отношений параметров решетки к своим равновесным значениям для теоретического расчета и экспериментальных измерений (Golubkova et al., 2015).

Значительно меньшая сжимаемость вдоль оси  $a$  связана с тем, что в этом направлении располагаются анионы  $CO_3^{2-}$ , в которых связи С–О практи-

Таблица 2. Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана третьего порядка (ЕoS VM3):  $V_0, B_0, B_1$  и второго порядка (ЕoS VM2):  $V_0, B_0, (B_1 = 4.0)$ , рассчитанные с помощью функционала V3LYP и из экспериментальных данных (Golubkova et al., 2015) (Exp).  $B_a, B_c$  – линейные модули упругости

Карбонат	Метод	ЕoS VM3			ЕoS VM2		$B_a$ , ГПа	$B_c$ , ГПа
		$V_0, \text{ \AA}^3$	$B_0$ , ГПа	$B_1$	$V_0, \text{ \AA}^3$	$B_0$ , ГПа		
$K_2Ca(CO_3)_2$	V3LYP	470.340	45.09	5.25	470.093	48.13	273.3	70.77
$K_2Mg(CO_3)_2$	V3LYP	411.290	51.71	5.26	410.896	55.99	374.3	78.15
	Exp	–	–	–	396.2(4)	57.0(10)	351.5	73.42
$Na_2Mg(CO_3)_2$	V3LYP	352.336	65.21	6.93	352.414	68.55	270.1	127.5
	Exp	–	–	–	347.1(13)	68.6(13)	336.8	132.0

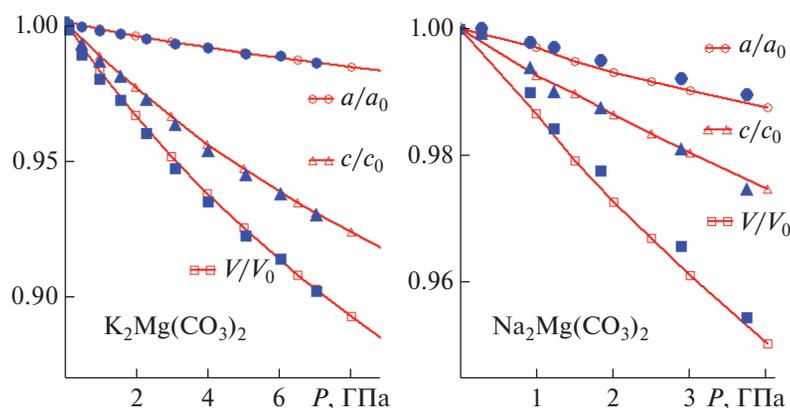


Рис. 2. Зависимость от давления  $P$  отношений  $a/a_0$  постоянной решетки  $a$  к равновесному значению  $a_0$  (кружки),  $c/c_0$  (треугольники) и объема ячейки  $V/V_0$  для  $K_2Mg(CO_3)_2$  (слева) и  $Na_2Mg(CO_3)_2$  (справа). Сплошная линия – расчет (красный цвет), отдельные фигуры – эксперимент (Golubkova et al., 2015) (синий цвет).

чески несжимаемы, о чем свидетельствуют соответствующие модули. В Na–Mg карбонате  $B_{C-O}$  наибольший и он равен 1328 ГПа, а в К–Са наименьший 1023 ГПа. Катионы и анионы располагаются слоями, перпендикулярно оси  $c$ , поэтому сжимаемость вдоль нее существенно меньше, так что в К–Mg модули  $B_{K-O(6)}$  и  $B_{K-O(3)}$  равны соответственно 246.8 и 70.7 ГПа, модуль  $B_{Mg-O(6)}$  209.4 ГПа. В К–Са, в котором радиус катиона  $Ca^{2+}$  в октаэдре  $CaO_6$  равен 1.00 Å, что больше чем радиус  $Mg^{2+}$  0.72 Å, модуль  $B_{Ca-O(6)}$  меньше 181.6 ГПа, а сжимаемость, соответственно, больше. Такие закономерности не установлены для ионов натрия и калия, где разница радиусов для координационного окружения из девяти атомов кислорода, также велика 1.24 и 1.55 Å (Shannon, 1976).

### КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Ромбоэдрическая элементарная ячейка двойных карбонатов содержит одиннадцать атомов и, таким образом, всего будет 33 колебательные моды, из которых 3 акустические и 30 – оптические. Для кристаллов симметрии  $R3m$  ( $R-3$ ) это будут 4(5) однократные моды симметрии  $A_{1g}(A_g)$  и 5 двукратно вырожденные симметрии  $E_g$  активны в КР-спектрах, а столько же мод симметрии  $A_{2u}(A_u)$  и  $E_u$  будут активны в ИК-спектрах. Частоты пяти мод будут проявляться в решеточной области 0–400  $cm^{-1}$  и четырех мод в области внутримолекулярных колебаний атомов  $CO_3^{2-}$ . Колебательные моды симметрии  $A_{2u}(A_u)$  будут иметь поляризацию  $E||z$ ,  $E_u - E||xy$ , ось  $z$  направлена вдоль оси симметрии третьего порядка. Моды симметрии  $A_{1g}(A_g)$  активны для компонент  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  тензора поляризуемости, моды  $E_g$  симметрии –  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{xy}$ ,  $\alpha_{xz}$ ,  $\alpha_{yz}$ .

На рис. 3 приведены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света для двойных К–Mg, К–Ca, Na–Mg карбонатов, полученные путем гауссова уширения рассчитанных нормальных длинноволновых колебаний. Их волновые числа приведены в табл. 3.

Имеет место удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными спектрами комбинационного рассеяния света, которые получены в условиях окружающей среды для бюшлиита в (Арефьев и др., 2019; Logvinova et al., 2019), эйтелита в (Podborodnikov et al., 2018; Sharygin et al., 2021; Bekhtenova et al., 2021; Logvinova et al., 2019; Shatskiy et al., 2013) и они отличаются от любых других карбонатных фаз, содержащих Na, K, Ca и/или Mg (Арефьев et al., 2018). Для К–Са карбоната среднеквадратичное отклонение  $\Delta$  теоретических частот от данных (Арефьев и др., 2019) равно 13%, в К–Mg от данных (Bekhtenova et al., 2021) – 3%. Расчеты частот для Na–Mg карбоната дают отклонения от экспериментальных (Bekhtenova et al., 2021; Sharygin et al., 2021) 10 и 8% соответственно. Такого же порядка значения  $\Delta$  будут и для пяти частот, измеренных в (Shatskiy et al., 2013; Logvinova et al., 2019).

Важной энергетической характеристикой фонных спектров кристаллов является энергия нулевых колебаний  $E_{ZP} = \sum_{i=1}^N h\nu_i/2$ . Для К–Са карбоната она равна 92.30 кДж/моль, К–Mg 95.87 кДж/моль и для Na–Mg 100.16 кДж/моль. В (Duan et al., 2014) на основе расчетов методом псевдопотенциала в базе присоединенных плоских волн и обменно-корреляционного функционала PW91 термодинамических свойств двойных карбонатов  $Na_2Mg(CO_3)_2$ ,  $K_2Mg(CO_3)_2$  и  $CaMg(CO_3)_2$  были исследованы свойства улавливания  $CO_2$  сорбентными системами M10 (M1: Mg, Ca), M2CO<sub>3</sub> (M: Na, K). Было показано, что

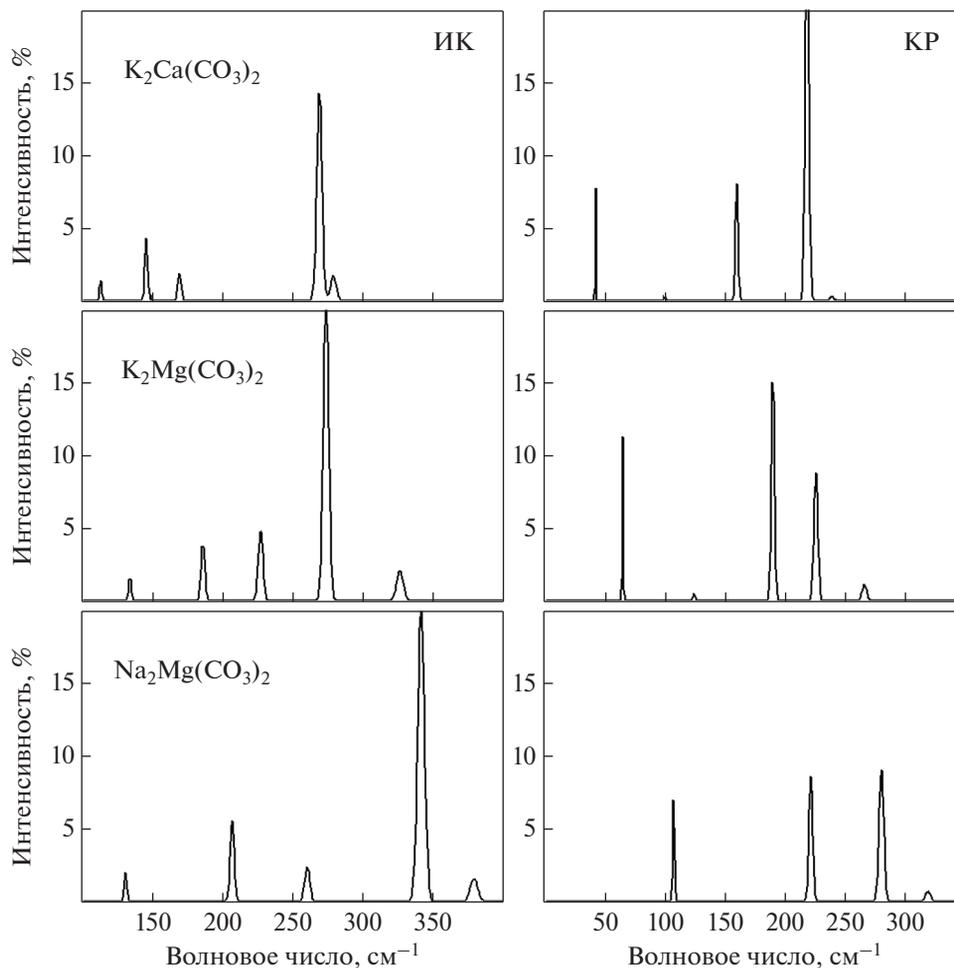


Рис. 3. Рассчитанные спектры инфракрасного поглощения света (ИК, слева) и комбинационного рассеяния света (КР, справа) для решеточной области колебаний атомов в двойных карбонатах.

изменения энергии нулевых колебаний  $\Delta E_{ZP}$  должны учитываться при термодинамическом анализе реакций захвата  $\text{CO}_2$ :  $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  (1),  $\text{MgO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{K-Mg}(\text{CO}_3)_2$  (2),  $\text{CaO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  (3).

В настоящей работе, описанным выше методом, были выполнены расчеты структуры и колебательных спектров одинарных карбонатов  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  симметрии  $C2/m$  (Dusek et al., 2003) и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  симметрии  $P21/c$  (Duan et al., 2014). В результате оптимизации структуры для карбоната натрия получены следующие кристаллографические параметры (в скобках эксперимент):  $a = 8.896$  (8.920) Å,  $b = 5.3047$  (5.245) Å,  $c = 6.067$  (6.050) Å,  $\beta = 102.43^\circ$  (101.35°),  $V = 279.586$  (277.516) Å<sup>3</sup>. Аналогичные значения для карбоната калия (в скобках эксперимент):  $a = 5.6696$  (5.6396) Å,  $b = 9.7775$  (9.8391) Å,  $c = 7.0260$  (6.8741) Å,  $\beta = 98.518^\circ$  (98.703°),  $V = 385.184$  (377.042) Å<sup>3</sup>.  $E_{ZP}$  для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

равна 96.43 кДж/моль,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  кДж/моль. Следует иметь в виду, что в элементарной ячейке карбоната натрия две формульные единицы, в карбонате калия – четыре. Кроме того, для двуокиси углерода получены  $r_{\text{C-O}} = 1.1596$  Å,  $E_{ZP} = 30.47$  кДж/моль. Мы также использовали данные (Zhuravlev, Atuchin, 2021) для карбонатов щелочноземельных металлов, где для  $\text{MgCO}_3$   $E_{ZP} = 102.43$  кДж/моль,  $\text{CaCO}_3$   $E_{ZP} = 94.48$  кДж/моль.

Разность полных энергий  $\Delta E = \Delta E_{\text{DFT}} + \Delta E_{ZP}$  реакций двойного солеобразования  $\text{M}_2\text{CO}_3 + \text{M1CO}_3 = \text{M}_2\text{M1}(\text{CO}_3)_2$  (M = Na, K, M1: Mg, Ca) для двойных K–Ca, K–Mg, Na–Mg карбонатов равны –19.99, –11.45, –15.96 кДж/моль. Это означает, что эти двойные карбонаты стабильны и могут быть образованы двумя одиночными карбонатами. Для этих реакций  $\Delta E_{ZP}$  очень малы. Для реакций захвата (1)–(3) получим соответственно –87.88, –83.36 и –173.96 кДж/моль и здесь уже разность энергий нулевых колебаний играет значительно большую роль: 14.61, 11.19, 10.05 кДж/моль. Боль-

**Таблица 3.** Волновые числа  $\nu_i$  ( $\text{см}^{-1}$ ), модовые параметры Грюнайзена  $\gamma_i$  нормальных длинноволновых колебаний двойных карбонатов, рассчитанные и измеренные экспериментально (Exp(Ref) в  $a$  – (Bekhtenova et al., 2021),  $b$  – (Арефьев и др., 2019),  $c$  – (Sharygin et al., 2021))

Симметрия	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$		$\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$		$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$	
	$\nu_i$ , (Exp ( $a$ ))	$\gamma_i$	$\nu_i$ , (Exp ( $b$ ))	$\gamma_i$	$\nu_i$ , (Exp ( $a$ ), ( $c$ ))	$\gamma_i$
$E_g$	64.9 (70)	3.658	43.7(68)	2.129	106.3(87,91)	5.056
	189.3 (184)	1.057	161.0(167)	1.142	220.2	1.295
	225.1(230)	1.658	219.3(225)	1.319	278.7(257,262)	1.470
	687.8(689)	0.170	691.0(694)	0.15	713.2(709,710)	0.256
	1389	0.220	1401(1402)	0.213	1405(1407,1411)	0.235
$A_{1g}/A_g$	124.0(122)	2.427	101.2(107)	2.376	196.5(204,208)	1.345
	265.5(265)	1.016	239.8	1.084	317.5(340)	1.126
	894.4(888)	0.035	889.3(826)	0.021	909.1	–0.01
	1101(1099)	0.262	1097(1093)	0.25	1099(1102,1105)	0.347
$E_u$	186.5	1.757	146.2	2.344	206.6	1.943
	227.5	0.558	169.8	0.029	260.1	0.982
	274.0	2.190	269.3	1.574	341.0	2.030
	686.1	0.201	689.6	0.178	715.4	0.290
	1427	0.248	1421	0.241	1437	0.220
$A_{2u}/A_u$	134.5	2.723	113.8	2.258	130.8	0.344
	326.6	1.063	279.2	1.206	378.7	1.653
	876.2	–0.032	867.2	–0.064	877.7	–0.12
	1098	0.258	1093	0.242	1098	0.35

шие отрицательные значения  $\Delta E$  означают принципиальную возможность осуществления реакций (1)–(3) и, таким образом, образования двойных карбонатов путем поглощения двуокиси углерода.

Для  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  в решеточной области ИК-спектра моде симметрии  $A_{2u}$  с волновым числом  $113.8 \text{ см}^{-1}$  отвечают колебания атомов калия в направлении оси  $z$ , а атомов кальция и карбонатной группы в противоположном. Долевая амплитуда атомов калия в этом колебании составляет 42%, кальция – 1%. Для моды с волновым числом  $279.2 \text{ см}^{-1}$ , наоборот, доминируют атомы кальция (65%), что продиктовано атомными массами катионов  $M_K = 38.96 \text{ а.е.м.}$ ,  $M_{Ca} = 39.96 \text{ а.е.м.}$  Для моды симметрии  $E_u$  с волновым числом  $146.2 \text{ см}^{-1}$  атомы калия (доля в полной амплитуде 44%) смещаются в направлении  $x(y)$ , а атомы кальция (4%) и карбонатной группы в противоположном. Для моды с волновым числом  $169.8 \text{ см}^{-1}$  направления смещения атомов меняется на противоположное, а доля кальция (15%) становится определяющей. Самому интенсивному в ИК-спектре колебанию будет отвечать мода с волновым числом  $269.3 \text{ см}^{-1}$ , когда и атомы калия и кальция смещаются в одном направлении, а  $\text{CO}_3$  в другом. Дипольный момент

формульной единицы в этом случае будет максимальным.

В спектре комбинационного рассеяния также будут активны пять колебаний, из которых только три моды симметрии  $E_g$  имеют относительно высокую интенсивность. Моды симметрии  $A_{1g}$  с поляризацией преимущественно вдоль оси  $z$  менее интенсивны и на рис. 3 практически не проявляются. Для этих колебаний атомы калия с общей амплитудной долей в 93% смещаются противоположно друг другу, также как и атомы углерода и кислорода двух карбонатных групп. Для второй моды доля калия уменьшается до 1%, поэтому ее волновое число увеличивается до  $239.8 \text{ см}^{-1}$ . Атомы кальция в активных в КР колебаниях участия не принимают по условиям симметрии. Для дважды вырожденных колебаний смещения атомов происходит аналогичным образом, но в плоскости  $xy$ .

В ИК-спектрах  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  характер колебаний атомов в силу симметрии остается прежним, но атомная масса магния  $M_{Mg} = 23.98 \text{ а.е.м.}$  меньше, чем кальция, поэтому волновые числа смещаются в большую сторону, а их амплитуда увеличивается. Так самого интенсивного колебания с волновым числом  $274.0 \text{ см}^{-1}$  доля магния составляет 47%, а для колебания с волновым числом в

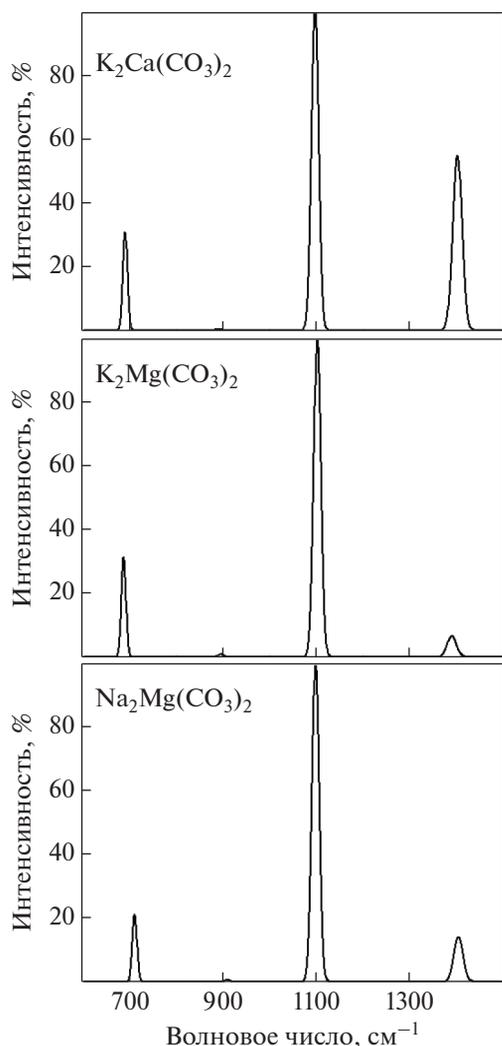


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света в области внутримолекулярных колебаний атомов в двойных карбонатах.

$326.6 \text{ см}^{-1}$  и того больше – 84%. В КР-спектре не наблюдается значительного увеличения волновых чисел и изменения интенсивностей.

В  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  в решеточной области ИК-спектра, в отличие от карбонатов симметрии  $R3m$ , появляется дополнительно колебание, в котором атомы катионов движутся в одном направлении оси  $z$ , а не только в разных, как в  $\text{K}-\text{Ca}$ ,  $\text{K}-\text{Mg}$ . Это дополнительное колебание имеет волновое число  $130.8 \text{ см}^{-1}$  и доминирующий вклад в него вносят смещения атомов натрия. Атомная масса натрия равна  $22.99 \text{ а.е.м.}$ , что меньше, чем у калия, поэтому волновые числа в  $\text{Na}-\text{Mg}$  смещены в большую сторону, чем в  $\text{K}-\text{Mg}$ . В КР-спектре появляется дополнительное колебание. Однако, оно не связано с особенностями колебаний катионов, поскольку магний в них не участвует, а по условиям симметрии атомы натрия должны двигаться в противо-

положных направлениях. Волновое число этой моды равно  $196.5 \text{ см}^{-1}$ , а амплитуда столь мала, что в спектре оно не проявляется.

Известно (Kim et al., 2018), что свободный ион  $\text{CO}_3^{2-}$  (симметрия  $D_{3h}$ ) имеет четыре основные ИК-активных колебания: симметричное растяжение  $\nu_1$  (вблизи  $1100 \text{ см}^{-1}$ ), внеплоскостной изгиб  $\nu_2$  ( $800 \text{ см}^{-1}$ ), вырожденное асимметричное растяжение  $\nu_3$  ( $1400 \text{ см}^{-1}$ ) и вырожденную плоскостную деформационную моду  $\nu_4$  ( $700 \text{ см}^{-1}$ ). Такого же типа колебания будут активны и в спектрах комбинационного рассеяния (Арефьев и др., 2019).

В ИК-спектрах исследуемых двойных карбонатов в области внутримолекулярных колебаний атомов  $\text{CO}_3^{2-}$  доминирует полоса, образованная вырожденной модой симметрии  $E_u$  с волновым числом  $\sim 1420 \text{ см}^{-1}$ . Ее интенсивность составляет в  $\text{K}-\text{Ca}$   $5604 \text{ км/моль}$ , в  $\text{K}-\text{Mg}$   $5011 \text{ км/моль}$  и в  $\text{Na}-\text{Mg}$   $4788 \text{ км/моль}$ . В каждом карбонате эта величина была принята за 100% и от нее в процентах определялась интенсивность на рис. 3. Интенсивность моды  $\nu_4$  и  $\nu_1$  не превышает 0.1%, а  $\nu_2$  – менее 2%. В КР-спектре самой интенсивной является мода  $\nu_1$  симметрии  $A_{1g}$  ( $A_g$ ) с волновым числом  $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой принята за 100%. В отличие от ИК-спектров, интенсивность колебаний  $\nu_2-\nu_4$  имеют заметную интенсивность и соответствующие КР-спектры приведены на рис. 4.

В спектре комбинационного рассеяния  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  наиболее интенсивная полоса  $\nu_1$  имеет максимум при  $1097 \text{ см}^{-1}$ . Область внеплоскостных колебаний  $\nu_2$  приходится на  $889 \text{ см}^{-1}$ , но интенсивность её не превышает 1%. Полоса с максимумом  $1401 \text{ см}^{-1}$  относится к асимметричной моде растяжения  $\nu_3$ , а полоса на  $691 \text{ см}^{-1}$  к асимметричному плоскостному колебанию  $\nu_4$ . В других двойных карбонатах максимумы полос примерно сохраняют свое положение по волновому числу, однако их интенсивность значительно изменяется.

Сопоставление частот колебаний атомов в кристаллической решетке двойных  $\text{K}-\text{Ca}$ ,  $\text{K}-\text{Mg}$ ,  $\text{Na}-\text{Mg}$  карбонатов с частотами карбонатов щелочных металлов, карбонатов щелочноземельных металлов (Zhuravlev, Atuchin, 2020) показывает отсутствие видимых совпадений по всему набору  $\nu_4-\nu_1$ . Для ИК-спектра частоты  $\nu_2$ ,  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  увеличиваются  $\nu_{\text{Na}-\text{Mg}} > \nu_{\text{K}-\text{Mg}} > \nu_{\text{K}-\text{Ca}}$  в строгом соответствии с уменьшением атомных масс катионов в ряду  $M_{\text{K}-\text{Ca}} > M_{\text{K}-\text{Mg}} > M_{\text{Na}-\text{Mg}}$ . Для КР-спектра частоты всегда больше для  $\text{Na}-\text{Mg}$  двойного карбоната, но для  $\text{K}-\text{Mg}$  и  $\text{K}-\text{Ca}$  такой зависимости нет.

С ростом давления расстояния между атомами сокращаются, а частоты колебаний увеличи-

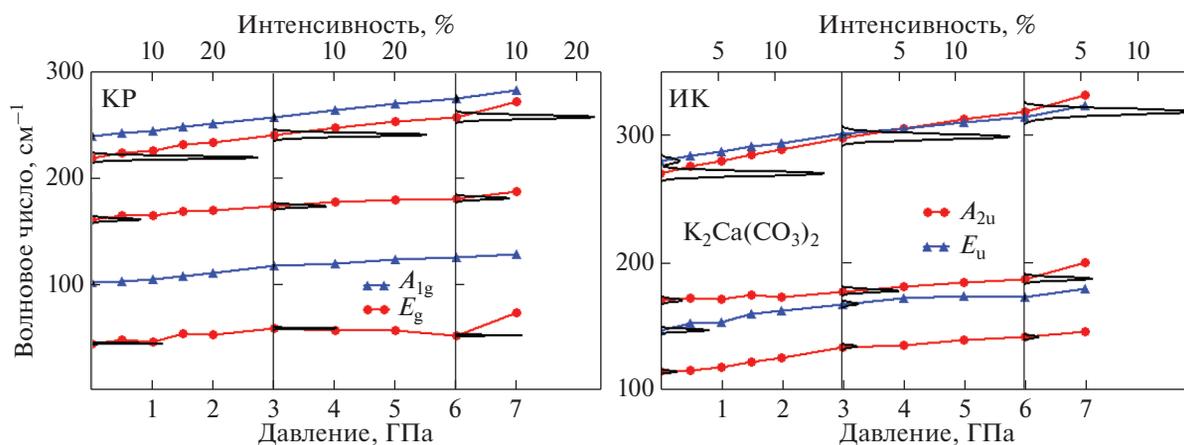


Рис. 5. Зависимость волновых чисел и интенсивностей дважды вырожденных (кружки), однократных (треугольники) колебательных мод  $K_2Ca(CO_3)_2$  от давления, активных в спектре комбинационного рассеяния (слева, КР) и инфракрасного поглощения (справа, ИК).

ваются. Скорость возрастания энергии нулевых колебаний в К–Mg карбонате является максимальной и равна  $0.904$  кДж/(моль ГПа), в К–Са это  $0.853$  кДж/(моль ГПа), а в Na–Mg  $0.843$  кДж/(моль ГПа). На рис. 5 приведены зависимости волновых чисел и интенсивностей от давления для решеточных колебательных мод  $K_2Ca(CO_3)_2$ , активных в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения. Волновые числа всех наблюдаемых в КР мод непрерывно и почти линейно увеличиваются с ростом давления. Исключение составляет самая нижняя мода симметрии  $E_g$ , для которой квадратичная зависимость  $\nu(P)$  интерполируется с коэффициентом корреляции всего  $0.88$ . Интенсивность колебательных мод с ростом давления остается практически неизменной. Волновое число наиболее заметной в КР моды симметрии  $E_g$  возрастает с увеличением давления со скоростью  $(d\nu/dP)$   $6.42$   $cm^{-1}/GPa$ , а ее интенсивность уменьшается с  $27\%$  до  $23\%$ . Большую скорость возрастания с давлением  $5.76$   $cm^{-1}/GPa$  показывает мода симметрии  $A_{1g}$ , но ее интенсивность увеличивается лишь с  $0.3$  до  $0.5\%$ . Моды симметрии  $E_u$ ,  $A_{2u}$  в этой области частот с давлением также быстро увеличиваются со скоростями  $9.40$  и  $7.47$   $cm^{-1}/GPa$ , так, что при  $6$  ГПа их порядок следования поменялся на  $318.0$  и  $313.8$   $cm^{-1}$ .

В К–Mg карбонате линейный характер зависимости  $\nu(P)$  сохраняется – рис. 6. Можно было ожидать, что для мод симметрии  $A_{2u}$  скорость возрастания волновых чисел должна быть больше, нежели для мод симметрии  $E_u$ , поскольку модули  $B_a > B_c$ , однако этого не наблюдается. Для волновых чисел, больших, чем  $200$   $cm^{-1}$ , как в ИК-, так и КР-скорости возрастания для мод  $E_u$ ,  $E_g$   $11.61$ ,  $7.22$   $cm^{-1}/GPa$  выше, чем для  $A_{2u}$ ,  $A_{1g}$   $6.71$ ,

$5.22$   $cm^{-1}/GPa$ . Та же закономерность наблюдается и в двойном Na–Mg карбонате, где соответствующие значения равны  $10.61$ ,  $6.28$  и  $9.60$ ,  $5.48$   $cm^{-1}/GPa$ . Следует обратить внимание на то обстоятельство, что колебания симметрии  $E_u$  происходят в перпендикулярном, а колебания симметрии  $A_{2u}$  в параллельном оси  $z$  направлениях, где сжимаемость значительно выше.

Вызванные внешним давлением изменения в структуре карбонатов, проявляются в области внутримолекулярных колебаний. Для них модовый параметр Грюнайзена в табл. 3 не превышает  $0.4$ , а скорости возрастания волновых чисел в ИК- и КР-спектрах примерно одинаковые. Однако, между самими этими модами наблюдается существенные различия. Наибольшую скорость имеют колебания типа  $\nu_3$  в КР-спектре, которые в ряду К–Са, К–Mg, Na–Mg уменьшаются как  $6.62$ ,  $5.92$ ,  $5.06$   $cm^{-1}/GPa$ . Для полностью симметричного колебания  $\nu_1$  это будут  $6.07$ ,  $5.57$ ,  $5.85$   $cm^{-1}/GPa$  и для  $\nu_4$ :  $2.30$ ,  $2.23$ ,  $2.80$   $cm^{-1}/GPa$ . Особым образом под давлением ведет себя мода  $\nu_2$ , которая для двойных карбонатов К–Са, К–Mg в КР-положительная, а для Na–Mg отрицательная. Волновое число моды  $\nu_2$  в ИК-спектрах уменьшается с ростом давления для всех карбонатов со скоростью в указанном выше ряду  $-1.21$ ,  $-0.55$ ,  $-1.63$   $cm^{-1}/GPa$ . Такое anomalous поведение обусловлено характером колебательного движения, когда атомы углерода в карбонатных группах движутся в одном направлении вдоль  $z$ , а атомы кислорода в противоположном. Атомы металлов также смещаются в противофазе, но их амплитуды ничтожно малы. Таким образом, при таком колебании происходит изменение высота пирамиды  $CO_3^{2-}$  в сторону ее увеличения. Под давлением высота пирамиды в

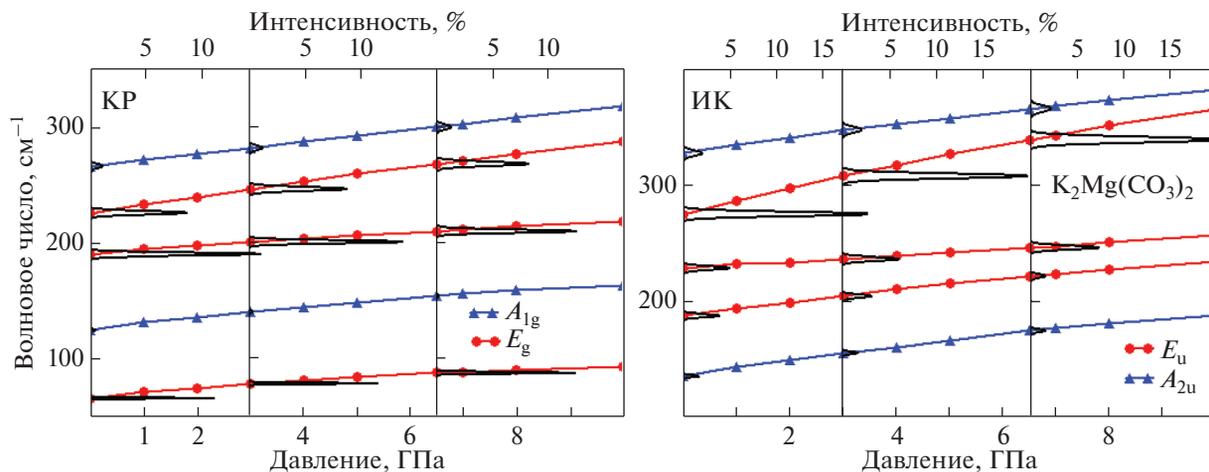


Рис. 6. Зависимость волновых чисел дважды вырожденных (кружки), однократных (треугольники) колебательных мод  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  от давления, активных в спектре комбинационного рассеяния (слева, КР) и инфракрасного поглощения (справа, ИК).

K–Mg, наоборот, уменьшается с 0.026 до 0.024 Å при 5 ГПа, что соответствует модулю 72.2 ГПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования зависимостей структурных и колебательных свойств двойных карбонатов  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  от давления выполнены методами теории функционала плотности с гибридным функционалом B3LYP и базисом линейной комбинации локализованных атомных орбиталей программного кода CRYSTAL17.

Объемный модуль упругости убывает в ряду  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  как 65.2, 51.7, 45.1, а его производная по давлению 6.93, 5.26, 5.25. Имеет место сильная анизотропия, так что сжимаемость вдоль оси  $c$  больше, чем вдоль оси  $a$  в 2.12, 3.86, 4.79 раза. Связи C–O практически не сжимаемые, а модуль сжимаемости для расстояний Mg–O(6) в  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  равен 209 ГПа, что меньше, чем для K–O(6) в 247 ГПа, но больше, чем K–O(3) в 71 ГПа.

Разность полных энергий  $\Delta E = \Delta E_{\text{ДФТ}} + \Delta E_{\text{ЗР}}$ , где  $\Delta E_{\text{ЗР}}$  энергия нулевых колебаний, для реакций образования двойных карбонатов из одинарных для  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , отрицательные: –19.99, –15.96, –11.45 кДж/моль, что означает принципиальную возможность их осуществления. Для реакций захвата двуокиси углерода оксидом щелочноземельного металла и карбонатом щелочного с образованием двойных карбонатов получены значения  $\Delta E$  соответственно –87.88, –173.96, –83.36 кДж/моль.

Максимумы полос спектров инфракрасного поглощения (ИК) и комбинационного рассеяния

(КР) смещаются в сторону больших частот для карбонатов с меньшей атомной массой катиона. В области внутримолекулярных колебаний атомов  $\text{CO}_3^{2-}$  в ИК-спектре будет доминировать полоса, образованная асимметричным растяжением  $\nu_3$  с частотами 1421, 1427, 1437  $\text{cm}^{-1}$ . В КР-спектре самой интенсивной является мода типа  $\nu_1$  симметрии  $A_{1g}$  с частотами 1097, 1101, 1099  $\text{cm}^{-1}$  в ряду  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ .

С ростом давления  $P$  частоты решеточных колебаний увеличиваются по близкому к линейному закону  $\nu(P)$ . Для волновых чисел, больших 200  $\text{cm}^{-1}$ , как в ИК-, так и КР-спектрах скорости возрастания частот для мод симметрии  $E_u$  выше, чем для  $A_{2u}$ , несмотря на противоположную сжимаемость соответствующих осей. Для внутримолекулярных колебаний модовый параметр Грюнайзена не превышает 0.4 и наибольшую скорость возрастания волновых чисел с давлением имеют в КР-асимметричные моды растяжения  $\nu_3$ . Частоты внеплоскостных деформаций  $\nu_2$  в ИК-уменьшаются с ростом давления для всех карбонатов. Полученные зависимости волновых чисел колебательных мод, могут быть использованы для идентификации карбонатов в условиях внешних давлений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев А.В., Подбородников И.В., Шацкий А.Ф., Литасов К.Д. (2019) Синтез и рамановские спектры K–Ca карбонатов:  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  Бючлиита, фэйрчильдита и  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  при 1 атм. *Геохимия*. **64**(9), 967–973.  
 Arefiev A.V., Podborodnikov I.V., Shatskiy A.F., Litasov K.D. (2019) Synthesis and Raman Spectra of K–Ca Double Carbonates:  $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  Bütschliite, Fairchildite, and  $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  at 1 Atm. *Geochem. Int.* **57**(9), 981–987.

- Шацкий А.Ф., Литасов К.Д., Пальянов Ю.Н. (2015) Фазовые взаимоотношения в карбонатных системах при *P-T* параметрах литосферной мантии: обзор экспериментальных данных. *Геология и геофизика*. **56**(1–2), 149–187.
- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Litasov K.D. (2018) Melting and subsolidus phase relations in the system  $K_2CO_3$ – $MgCO_3$  at 3 Gpa. *High Pressure Res.* **38**, 422–439.
- Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Litasov K.D. (2019) The  $K_2CO_3$ – $CaCO_3$ – $MgCO_3$  System at 6 GPa: Implications for Diamond Forming Carbonatitic Melts. *Minerals*. **9**(9), 558.
- Baima J., Ferrabone M., Orlando R., Erba A., Dovesi R. (2016) Thermodynamics and phonon dispersion of pyrope and grossular silicate garnets from ab initio simulations. *Physics and Chemistry of Minerals*. **43**, 137–139.
- Becke A.D. (1993) Density-functional thermochemistry. III The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648.
- Bekhtenova A., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Arefiev A.V., Litasov K.D. (2021) Phase relations in carbonate component of carbonatized eclogite and peridotite along subduction and continental geotherms. *Gondwana Research*. **94**, 186–200.
- Birch F. (1978) Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K. *J. Geophysical Research*. **83**(B3), 1257–1268.
- Dovesi R., Roetti C., Freyria Fava C., Prencipe M., Saunders V.R. (1991) On the elastic properties of lithium, sodium and potassium oxide. An ab initio study. *Chem. Phys.* **156**, 11–19.
- Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. (2018) Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *WIREs Comput Mol Sci*. e1360.  
<https://doi.org/10.1002/wcms.1360>
- Duan Y., Zhang K., Li X.S., King D.L., Li B., Zhao L., Xiao Y. (2014) Ab initio Thermodynamic Study of the  $CO_2$  Capture Properties of  $M_2CO_3$  ( $M = Na, K$ )- and  $CaCO_3$ -Promoted MgO Sorbents Towards Forming Double Salts. *Aerosol and Air Quality Research*. **14**, 470–479.
- Dusek M., Chapuis G., Meyer M., Petricek V. (2003) Sodium carbonate revisited Locality: synthetic Sample: Gamma phase,  $T = 295$  K. *Acta Crystallographica B*, **59**(3), 337–352.
- Effenberger H., Langhof H. (1984) On the aplanarity of the  $CO_3$  group in buetschliite, dipotassium calcium dicarbonate,  $K_2Ca(CO_3)_2$ : a further refinement of the atomic arrangement. *Acta Crystallographica C*. **40**(7), 1299–1300.
- Fastelli M., Zucchini A., Comodi P., Maturilli A., Alemanno G., Palomba E., Piergallini R. (2021) NIR-MID Reflectance and Emissivity Study at Different Temperatures of Sodium Carbonate Minerals: Spectra Characterization and Implication for Remote Sensing Identification. *Minerals*. **11**(8), 845.
- Golubkova A., Merlini M., Schmidt M.W. (2015) Crystal structure, high-pressure, and high-temperature behavior of carbonates in the  $K_2Mg(CO_3)_2$ – $Na_2Mg(CO_3)_2$  join. *American Mineralogist*. **100**(11–12), 2458–2467.
- Grzechnik A., Simon P., Gillet P., McMillan P. (1999) An infrared study of  $MgCO_3$  at high pressure. *Physica B: Condens Matter*. **262**(1–2), 67–73.
- Hazen M.R., Hummer D.R., Hystad G., Downs R.T., Golden J.J. (2016) Carbon mineral ecology: Predicting the undiscovered minerals of carbon. *American Mineralogist*. **101**, 889–906.
- Hesse K.-F., Simons B. (1982) Crystal structure of synthetic  $K_2Mg(CO_3)_2$ . *Zeitschrift für Kristallographie*. **161**, 289–292.
- Inerbaev T., Gavryushkin P., Litasov K., Abuova F., Akilbekov A. (2017) *P-V-T* equation of state and thermoelastic properties of shortite  $Na_2Ca_2(CO_3)_2$  from first principles. *Вестник Карагандинского университета. Серия “Физика”*. **88**(4), 24–34.
- Knobloch D., Pertlik F., Zemann J. (1980) Crystal structure refinements of buetschliite and eitelite: a contribution to the stereochemistry of trigonal carbonate minerals Note: synthetic. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*. **1980**, 230–236.
- Kim K.-Y., Kwak J.-S., Oh K.-R., Atila G., Kwon Y.-U. (2018) Formation and crystal structure of a new double carbonate phase between Na and Cd. *J. Solid State Chemistry*. **267**, 63–67.
- Lee C., Yang W., Parr R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*. **37**, 785–789.
- Litasov K., Shatskiy A., Podborodnikov I., Arefiev A. (2020) Phase Diagrams of Carbonate Materials at High Pressures, with Implications for Melting and Carbon Cycling in the Deep Earth. In book: Carbon in Earth’s Interior, Geophysical Monograph 249, Edited by Craig E. Manning, Jung-Fu Lin, and Wendy L. Mao. 137–165.  
<https://doi.org/10.1002/9781119508229.ch14>
- Logvinova A.M., Shatskiy A., Wirth R., Tomilenko A.A., Ugap’eva S.S., Sobolev N.V. (2019) Carbonatite melt in type Ia gem diamond. *Lithos*. **342–343**, 463–467.
- Maschio L., Kirtman B., Rerat M., Orlando R., Dovesi R. (2013) Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled perturbed Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. I. Theory. *J. Chem. Phys.* **139**, 164101.  
<https://doi.org/10.1063/1.4824442>
- Monkhorst H.J., Pack J.D. (1976) Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*. **13**, 5188.
- Pabst A. (1973) The crystallography and structure of eitelite,  $Na_2Mg(CO_3)_2$ . *American Mineralogist*. **58**, 211–217.
- Pabst A. (1974) Synthesis, properties and structure of  $K_2Ca(CO_3)_2$ , buetschliite. *American Mineralogist*. **59**, 353–358.
- Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Lopez F., Civalleri B., Orlando R., Dovesi R. (2004) The calculation of the vibration frequencies of crystalline compounds and its implementation in the CRYSTAL code. *J. Comput. Chem.* **25**, 888–897.
- Podborodnikov I.V., Shatskiy A., Arefiev A.V., Chanyshiev A.D., Litasov K.D. (2018) The system  $Na_2CO_3$ – $MgCO_3$  at 3 Gpa. *High Pressure Research*. **38**(2), 281–292.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Sharygin I.S., Golovin A.V., Korsakov A.V., Pokhilenko N.P. (2013) Eitelite in sheared peridotite xenoliths from Udachnaya-East kimberlite pipe (Russia) – a new locality and host rock type. *Eur. J. Mineral.* **25**, 825–834.

- Sharygin I.S., Golovin A.V., Tarasov A.A., Dymshits A.M., Kovaleva E. (2021) Confocal Raman spectroscopic study of melt inclusions in olivine of mantle xenoliths from the Bultfontein kimberlite pipe (Kimberley cluster, South Africa): Evidence for alkali rich carbonate melt in the mantle beneath Kaapvaal Craton. *J. Raman Spectrosc.* **53**(3), 508-524.
- Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Sharygin I.S., Litasov K.D., Kupriyanov I.N., Higo Y., Borzdov Y.M., Funakoshi K., Palyanov Y.N., Ohtani E. (2013) Melting and subsolidus phase relations in the system  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-MgCO}_3 \pm \text{H}_2\text{O}$  at 6 Gpa and the stability of  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  in the upper mantle. *American Mineralogist.* **98**, 2172-2182.
- Taniguchi T., Dobson D., Jones A.P., Rabe R., Milledge H.J. (1996) Synthesis of cubic diamond in the graphite-magnesium carbonate and graphite- $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  systems at high pressure of 9–10 GPa region. *J. Mater. Res.* **11**(10), 2622-2632.
- Valenzano L., Torres F.J., Doll K., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R. (2006) *Ab Initio* study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of  $\text{CaCO}_3$  calcite. *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* **220**(7), 893-912.
- Zhang K., Li X.S., Duan Y., King D.L., Singh P., Li L. (2013) Roles of double salt formation and  $\text{NaNO}_3$  in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -promoted MgO absorbent for intermediate temperature  $\text{CO}_2$  removal. *International J. Greenhouse Gas Control.* **12**, 351-358.
- Zhuravlev Yu.N., Atuchin V.V. (2020) Comprehensive Density Functional Theory Studies of Vibrational Spectra of Carbonates. *Nanomaterials*, **10**(11), 2275. <https://doi.org/10.3390/nano10112275>
- Zhuravlev Y.N., Atuchin V.V. (2021) First-Principle Studies of the Vibrational Properties of Carbonates under Pressure. *Sensor.* **21**, 3644. <https://doi.org/10.3390/s21113644>