

УДК 552.543

Первопринципные исследования структурных, электронных, механических и колебательных свойств двойных карбонатов со структурой доломита

Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет (Кемерово, Россия)

First-Principle Studies of the Structural, Electronic, Mechanical, and Vibrational Properties of Double Carbonates with a Dolomite Structure

Yu.N. Zhuravlev

Kemerovo State University (Kemerovo, Russia)

Методами теории функционала плотности с PBE градиентным функционалом и дисперсионной поправкой D3(BJ) в базе локализованных орбиталей пакета CRYSTAL17 рассчитаны параметры кристаллической структуры, электронный и колебательный спектры, упругие постоянные ромбоэдрических двойных карбонатов $M1M2(CO_3)_2$ (M1, M2: Mg, Ca, Mn, Cd, Zn) со структурой типа доломита. Показано, что для постоянных решетки, межуатомных расстояний, упругих постоянных и поликристаллических модулей, волновых чисел отдельных колебательных мод можно установить линейные зависимости от радиусов катионов, а для параметров химической связи и энергий образования — от их электроотрицательностей. Параметры решетки увеличиваются с ростом среднего радиуса катиона, а упругие константы и модули уменьшаются. Наибольшая сжимаемость карбонатов предсказана в направлении оси c , что согласуется с характером химической связи, где более сильные связи углерод — кислород присутствуют в плоскости ab , а более слабые связи металл — кислород — в направлении оси c . Энергия образования двойных карбонатов из твердых оксидов и газообразного CO_2 в $CaMg(CO_3)_2$ равна -2.82 eV, в $CaCd(CO_3)_2$ -2.71 eV, а из простых карбонатов соответственно -0.054 eV, 0.023 eV. Полученные формулы могут использоваться для оценки и прогноза физических свойств твердых растворов карбонатов переменного состава.

Ключевые слова: двойные карбонаты, доломит, радиус катиона, упругость, электронный спектр, колебательный спектр.

Density functional theory with a PBE gradient functional and a dispersion correction D3(BJ) in the basis of localized orbitals of the CRYSTAL17 package are used to calculate crystal structure parameters, electronic and vibrational spectra, elastic constants of rhombohedral double carbonates $M1M2(CO_3)_2$ (M1, M2: Mg, Ca, Mn, Cd, Zn) with a dolomite-type structure. The paper demonstrates the possibility for establishing the linear dependences for lattice constants, interatomic distances, elastic constants and polycrystalline moduli, wave numbers of individual vibrational modes on the radii of cations. The same possibility is shown for the dependences of the parameters of chemical bonds and formation energies on their electronegativities. The lattice parameters increase along with the average cation radius, but the elastic constants and moduli demonstrate their decrease. The highest compressibility of carbonates is predicted in the direction of the c axis, which is consistent with the nature of the chemical bond, where stronger carbon — oxygen bonds are present in the ab plane, and weaker metal — oxygen bonds are in the direction of the c axis. The formation energy of binary carbonates $CaMg(CO_3)_2$ produced from solid oxides and gaseous CO_2 is equal to -2.82 eV. It is equal to -2.71 eV for $CaCd(CO_3)_2$, and -0.054 eV, 0.023 eV for simple carbonates, respectively. The resulting formulas can be used to assess and predict the physical properties of solid solutions of carbonates of variable composition.

Keywords: double carbonates, dolomite, cation radius, elasticity, electronic spectrum, vibrational spectrum.

DOI: 10.14258/izvasu(2022)1-03

Введение

Большинство природных карбонатов имеют разный химический состав и существуют в виде твердых растворов, которые участвуют в регулировании переноса углерода между различными геохимическими резервуарами Земли [1]. Они имеют отклонения по морфологии, структуре, составу, стехиометрии в упорядочении катионов от идеальных кристаллических структур [2]. Другую группу составляют синтетические карбонаты, состав которых можно прогнозировать и конструировать, подбирая должным образом внешние условия.

Доломиты являются наиболее изученными из класса карбонатов в силу их важности для геологического и промышленного применения. Богатые кальцием доломиты встречаются в осадочных породах различного состава и возраста. Доломиты редко встречаются на поверхности Земли, а процессы, управляющие их образованием, обсуждаются в [3]. Соединения этого типа присутствуют в таких карбонатных системах, как доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, анкерит $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, минрекордит $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$, доломит кадмия $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ [4]. Кутнагорит является относительно редким минералом, и его обычно обнаруживают в эпитермальных или гидротермальных рудных месторождениях [5]. Cd-доломит может быть легко синтезирован как в упорядоченном, так и в неупорядоченном состоянии [6]. В [7] гидротермальным образом получены ромбоэдрические двойные карбонаты $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$.

Знание физических и химических свойств углеродсодержащих минералов важно для понимания термической эволюции и геодинамики. Так, тензоры упругости использовались для расчета скоростей звука и анизотропии скорости, что позволяет оценить потенциальную сейсмическую сигнатуру карбонатов в глубокой мантии Земли. Экспериментальные и теоретические данные о стабильности карбонатных соединений при высоком давлении и высокой температуре необходимы для лучшего понимания углеродного цикла Земли и возможности хранения CO_2 . Электронные свойства важны для разработки перезаряжаемых батарей на основе металлического Ca анода [8]. Твердые растворы $\text{Ca}_x\text{Cd}_{1-x}\text{CO}_3$ представляют интерес с точки зрения сорбции для удаления кадмия из водных, морских и подземных вод [9].

Таким образом, карбонаты двухвалентных металлов играют фундаментальную роль в углеродном цикле Земли, практическом применении в материаловедении, но их физические свойства до сих пор изучены недостаточно. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое моделирование структурных, электронных, колебательных и механических свойств упорядоченных соединений $\text{M1M2}(\text{CO}_3)_2$ (M1,

M2 = Mg, Ca, Mn, Zn, Cd) и установление на этой основе рядовых закономерностей.

Метод расчета

Для проведения расчетов физических свойств карбонатов использовались методы теории функционала плотности (DFT), реализованные в пакете программного обеспечения CRYSTAL17 [10]. Волновые функции определяются как линейные комбинации локализованных атомных орбиталей, которые задаются комбинациями функций Гауссова s , sp , d и f типа, чьи экспоненты и коэффициенты выбираются из предложенного в [11] набора. Были использованы полноэлектронные базисные наборы для атомов углерода, кислорода, магния, кальция из [12], цинка [13]. Для атомов кадмия, марганца использовался базис [14]. Расчеты проводились в обобщенно-градиентном приближении DFT с PBE функционалом [15]. Для правильного описания нековалентных взаимодействий требуется включение эффектов корреляции на большие расстояния, которое достигается учетом недостающей энергии дисперсии в увеличении полной энергии [16]: $E_{\text{DFT-D3}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}$, где E_{DFT} — обычная самосогласованная энергия Кона-Шема, полученная с помощью PBE функционала, а E_{disp} — эмпирическая дисперсионная поправка, которая выбиралась в форме D3(BJ) [17]. Оптимизация геометрии кристаллической решетки, вычисление упругих постоянных, колебательных нормальных мод проводилось с помощью стандартных процедур пакета CRYSTAL17 с параметрами по умолчанию [18]. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки Минхорста-Пака с 216 независимыми k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Для каждого исследуемого кристалла i ($i=1 \dots 10$) рассчитываются наборы различных физических величин f_i : постоянные решетки a , c , расстояния между атомами $R_{\text{A-B}}$, энергии образования кристалла, ширины запрещенных зон E_g , заряды атомов Q_{A} , заселенности перекрытия электронных оболочек $P_{\text{A-B}}$, упругие постоянные C_{ij} и модули B , G , E , волновые числа нормальных длинноволновых колебаний ν , которые затем аппроксимируются либо с помощью радиуса катиона R_{M} [19], либо его электроотрицательности χ_{M} [20]. Полученные коэффициенты a_i , b_i линейной зависимости $f_{p,i} = a_i + b_i \cdot R_{\text{M}}$ позволяют прогнозировать значения соответствующей физической величины для любого твердого раствора с общей формулой $\text{M1}_{x_1}\text{M2}_{x_2}\text{M3}_{x_3}\text{M4}_{(2-x_1-x_2-x_3)}(\text{CO}_3)_2$. Критерием близости полученных значений $f_{p,i}$ к исходным f_i будет коэффициент корреляции K . Радиус катиона или его электроотрицательность в двойных карбонатах рассчитывается как среднее арифметическое.

Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ с пространственной группой симметрии $R-3$ состоит из слоев атомов металла, которые чередуются со сло-

ями карбонатных групп. Координаты атомов металла в гексагональной ячейке M1(0,0,0), M2(0,0,1/2), углерода C(0,0,z_C) и кислорода O(x_O,y_O,z_O). Катионы M1²⁺ и M2²⁺ имеют октаэдрическое окружение из атомов кислорода, которые, в свою очередь, связаны с шестью различными атомами металла и с шестью различными атомами углерода. Таким образом, эта структура может быть описана в терминах полиэдральных связей, состоящих из октаэдров с угловым разделением и тригональных карбонатных единиц.

В таблице 1 приведены рассчитанные параметры кристаллической структуры двойных карбонатов со структурой доломита. Имеет место удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных параметров решетки для CaMg(CO₃)₂ из [21], CdMg(CO₃)₂ [22], CaMn(CO₃)₂ [23], а также теоретическими данными других авторов для доломита из [24], минрекordита и ряда подобных из [25].

Таблица 1

Рассчитанные параметры гексагональной решетки двойных карбонатов: постоянные решетки *a* и *c*, объем ячейки *V*, координата атома кислорода *x*_O, *y*_O, *z*_O и углерода *z*_C

| Carbonate | <i>a</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>V</i> , Å ³ | <i>x</i> _O | <i>y</i> _O | <i>z</i> _O | <i>z</i> _C |
|-------------------------------------|--------------|--------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| CaMg(CO ₃) ₂ | 4.8343 | 15.9972 | 323.768 | 0.2496 | -0.0330 | 0.2439 | 0.2428 |
| CaZn(CO ₃) ₂ | 4.8449 | 16.0310 | 325.887 | 0.2535 | -0.0254 | 0.2440 | 0.2425 |
| CaMn(CO ₃) ₂ | 4.9021 | 16.2811 | 338.828 | 0.2534 | -0.0206 | 0.2460 | 0.2452 |
| CaCd(CO ₃) ₂ | 5.0081 | 16.6208 | 361.020 | 0.2590 | 0.0070 | 0.2517 | 0.2524 |
| CdMg(CO ₃) ₂ | 4.8251 | 15.6054 | 314.636 | 0.2534 | -0.0276 | 0.2446 | 0.2435 |
| CdZn(CO ₃) ₂ | 4.8340 | 15.6307 | 316.322 | 0.2557 | -0.0228 | 0.2455 | 0.2447 |
| CdMn(CO ₃) ₂ | 4.8868 | 15.8862 | 328.552 | 0.2556 | -0.0180 | 0.2476 | 0.2474 |
| MnMg(CO ₃) ₂ | 4.7359 | 15.2792 | 296.784 | 0.2674 | -0.0117 | 0.2478 | 0.2476 |
| MnZn(CO ₃) ₂ | 4.7356 | 15.2984 | 297.112 | 0.2704 | -0.0058 | 0.2480 | 0.2474 |
| ZnMg(CO ₃) ₂ | 4.6827 | 15.0004 | 284.854 | 0.2737 | -0.0049 | 0.2497 | 0.2501 |

Для параметров кристаллической решетки наблюдаются линейные зависимости от радиусов катионов *R*_M со значениями коэффициента корреляции не хуже 0.99. Для постоянных решетки имеем: *a*(Å)=3.725+1.30·*R*_M, *c*(Å)=10.01+6.78·*R*_M, для объема элементарной ячейки на одну формульную единицу *V*(Å³)=9.365+51.61·*R*_M. Межатомные расстояния также линейно зависят от радиуса катиона. Например, для средних расстояний металл M — кислород O будем иметь *R*_{M-O}(Å)=1.457+0.90·*R*_M. Аналогичная зависимость получается и для средних расстояний металл M — углерод C: *R*_{M-C}(Å)=2.30+0.923·*R*_M. Между углеродом и кислородом внутри карбонатной группы установлена зависимость *R*_{C-O}(Å)=1.289+0.007·*R*_M, однако коэффициент корреляции здесь всего 0.8.

В качестве примера приложения полученных формул используем твердые растворы доломита-анкерита Fe_{X1}Mn_{X2}Mg_{X3}Ca_{(2-X1-X2-X3)}}(CO₃)₂, постоянные решетки для которых определены в [26]. Так, для X1=0.221, X2=0.013, X3=0.769 рассчитанные значения *a*, *c*, *V*, *R*_{M-O} равны 4.8539 Å, 15.8895 Å, 324.624 Å³, 2.238 Å, а экспериментальные соответственно 4.8116 Å, 16.0421 Å, 321.65 Å³, 2.236 Å. Для раствора с X1=0.676, X2=0.054, X3=0.273 получим 4.8746 Å, 15.9973 Å, 329.548 Å³, 2.2523 Å, а эксперимент 4.8312 Å, 16.1663 Å, 326.77 Å³, 2.2491 Å. Имеет место разумное совпадение парамет-}

ров структуры, при котором правильно отражаются тенденции в изменении X1-X3.

Известно [7], что на воздухе гидротермально полученные ромбоэдрические двойные карбонаты CaMg(CO₃)₂, CaMn(CO₃)₂, CdMg(CO₃)₂, CdMn(CO₃)₂ и CdZn(CO₃)₂ разлагаются. CaMg(CO₃)₂ разлагается как на воздухе, так и под высоким давлением CO₂ в две стадии: (1) CaMg(CO₃)₂→CaCO₃+MgO+CO₂, (2) CaCO₃→CaO+CO₂. Другие карбонаты следуют одностадийному разложению на воздухе и двухстадийному разложению в гидротермальных условиях. На воздухе карбонаты, содержащие марганец: CaMn(CO₃)₂ и CdMn(CO₃)₂, разлагаются с образованием CaMnO₃ и CdMnO₃ соответственно, в то время как CdMg(CO₃)₂ и CdZn(CO₃)₂ разлагаются на два своих монооксида. Энтальпия образования доломита из кальцита и магнезита, по данным [27], равна -0.059±0.002 eV, CdMg(CO₃)₂ из CdCO₃ и MgCO₃ -0.058±0.008 [28]. Рассчитанные в [25] энергии образования равны -0.021 и -0.027 eV.

Энергию образования исследуемых карбонатов определим в расчете на одну формульную единицу из полных энергий твердых (s) оксидов M1O, M2O и газообразного (g) CO₂ по формуле $E_{\text{fMO}} = E(\text{M1M2}(\text{CO}_3)_2(\text{s})) - E(\text{M1O}(\text{s})) - E(\text{M2O}(\text{s})) - 2E(\text{CO}_2(\text{g}))$, и из простых карбонатов M1CO₃ и M2CO₃: $E_{\text{fM1M2}} = E(\text{M1M2}(\text{CO}_3)_2(\text{s})) - E(\text{M1CO}_3(\text{s})) - E(\text{M2CO}_3(\text{s}))$.

Образование двойных карбонатов из оксидов и CO_2 возможно, по данным [29], при высоких температурах и давлениях. Энергия образования E_{fMO} отрицательная, и она подчиняется рядовой зависимости по электроотрицательности $E_{\text{fMO}}(\text{eV}) = -5.615 + 2.33 \cdot \chi_{\text{M}}$ с коэффициентом корреляции 0.89. Минимальное ее значение приходится на кальцит -3.54 eV , подтверждая тот факт, что это один из самых распространенных на Земле минералов. Второе место занимает доломит с энергией -2.82 eV и третье — $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ -2.79 eV . Карбонаты с участием магния, марганца и кадмия занимают среднюю позицию, а карбонаты цинка — последнюю. Энергия образования двойных карбонатов из простых для $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ отрицательная и равна -0.054 eV , $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ -0.04 eV , $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$ -0.032 eV , $\text{MnZn}(\text{CO}_3)_2$ -0.027 eV , $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$ -0.013 eV . Близкое к нулю значение в -0.009 eV получено для $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ и положительное — для $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ ($+0.049 \text{ eV}$), $\text{CaCd}(\text{CO}_3)_2$ ($+0.023 \text{ eV}$), $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ($+0.018 \text{ eV}$) и $\text{ZnMg}(\text{CO}_3)_2$ ($+0.007 \text{ eV}$). Одной из причин положительной энергии образования $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ может служить утверждение [30] о том, что он имеет структуру типа кальцита, а не слоистую структуру типа доломита. Полученные положительные значения E_{fM1M2} могут свидетельствовать о невозможности образования идеальных двойных карбонатов в структуре доломита из простых при обычных условиях.

Стабильность кристаллической структуры карбонатов напрямую связана с особенностями их электронного строения, в качестве характеристики которого можно использовать ширину запрещенной зоны E_g . В MgCO_3 , CaCO_3 , по нашим данным, ширина запрещенной зоны равна 5.05 eV , 5.17 eV , что согласуется с расчетами [31] и экспериментом в [32]. В карбонатах цинка и кадмия d -состояния металла гибридизуются с p -состояниями кислорода, что приводит к уменьшению E_g до 3.88 (3.36 eV в [33]) и 2.94 eV соответственно. В карбонате марганца гибридизация также имеет место, но определяющими здесь будут спиновые эф-

фекты, в результате чего ширина запрещенной зоны уменьшается до 1.83 eV . В двойных карбонатах указанные особенности сохраняются. Так, для двойных карбонатов кальция с магнием, цинком, кадмием и марганцем E_g равна 5.11 , 4.21 , 3.68 и 2.37 eV (3.8 eV в [8]). Для карбонатов кадмия с магнием, цинком и марганцем соответственно 3.80 , 3.41 , 2.19 eV и для марганца с магнием и цинком 2.43 , 2.34 eV .

Для параметров химической связи линейную зависимость от электроотрицательности можно установить для рассчитанного по схеме Малликена среднего заряда катиона $Q_{\text{M}}(|e|) = 2.66 - 0.90 \cdot \chi_{\text{M}}$, e — заряд электрона. Заряд максимален для кальция $Q_{\text{Ca}} = 1.67 |e|$ во всех его соединениях, чуть меньше для магния $Q_{\text{Mg}} = 1.63 |e|$, еще меньше для марганца $Q_{\text{Mn}} = 1.28 |e|$. В металлах с заполненными d -оболочками заряд катиона еще меньше: $Q_{\text{Cd}} = 1.16 |e|$, $Q_{\text{Zn}} = 1.10 |e|$. Но для цинка велика заселенность перекрывания электронных облаков металла и кислородом, которая подчиняется зависимости $P_{\text{M-O}}(e) = -0.092 + 0.105 \cdot \chi_{\text{M}}$. Наоборот, заселенность перекрывания между атомом углерода и кислорода $P_{\text{C-O}}$ максимальна в карбонатах с участием магния и кальция $P_{\text{C-O}}(e) = 0.543 - 0.15 \cdot \chi_{\text{M}}$. В $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ она максимальна $0.374 e$ и минимальна в $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ $0.28 e$.

Упругие характеристики карбонатов играют центральное место в понимании структуры Земли [1], [34], [35], и это связано с измерениями скорости сейсмических волн. Сейсмические волны — это упругие волны, и их скорости в породах можно рассчитать, зная полные упругие свойства минералов, а также модели того, как минеральные зерна собираются в породах [36]. Матрица упругих постоянных C_{ij} карбонатов со структурой доломита приведена в таблице 2. Полученные значения находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными [37] и теоретическими [24] данными. Для всех карбонатов упругие постоянные удовлетворяют условиям механической стабильности, которые для ромбоэдрических кристаллов приведены в [38].

Таблица 2

Упругие постоянные C_{ij} (GPa) двойных карбонатов

| Carbonate | C_{11} | C_{33} | C_{12} | C_{13} | C_{44} | C_{66} | C_{14} | C_{15} |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | 207.3 | 111.7 | 67.9 | 59.0 | 42.2 | 69.7 | 19.0 | 13.0 |
| $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ | 194.9 | 110.8 | 85.3 | 68.0 | 38.2 | 54.8 | 15.8 | 11.4 |
| $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ | 179.2 | 101.2 | 76.8 | 65.6 | 36.8 | 51.2 | 18.6 | 7.9 |
| $\text{CaCd}(\text{CO}_3)_2$ | 166.9 | 93.2 | 80.6 | 67.4 | 34.6 | 43.1 | 16.6 | -3.8 |
| $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ | 215.8 | 116.9 | 80.2 | 66.0 | 42.3 | 67.8 | 16.7 | 3.6 |
| $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ | 223.0 | 122.0 | 107.7 | 80.9 | 39.0 | 57.6 | 12.9 | 4.4 |
| $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$ | 203.2 | 110.3 | 100.8 | 77.7 | 37.6 | 51.2 | 16.2 | -2.1 |
| $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$ | 228.7 | 131.5 | 78.2 | 64.4 | 47.0 | 75.3 | 18.8 | 1.6 |
| $\text{MnZn}(\text{CO}_3)_2$ | 233.0 | 135.0 | 101.6 | 76.8 | 43.0 | 65.7 | 14.6 | 3.6 |
| $\text{ZnMg}(\text{CO}_3)_2$ | 242.4 | 145.5 | 81.2 | 63.0 | 48.6 | 80.6 | 15.7 | -3.3 |

Упругие постоянные C_{ij} в большей степени для сжатия ($i=j=1,3$) и меньшей для сдвига ($i=j=4,6$) имеют линейные зависимости от радиуса катиона. Для $C_{11}(\text{GPa})=482.5-322.0 \cdot R_M$, $C_{33}(\text{GPa})=302.9-218.3 \cdot R_M$ коэффициент корреляции не хуже 0.98, а для констант сдвига $C_{44}(\text{GPa})=91.2-59.3 \cdot R_M$ и $C_{66}(\text{GPa})=191.4-153.0 \cdot R_M$ не хуже 0.92. Во всех карбонатах отношения $C_{11}/C_{33} > 1.7$, а $C_{66}/C_{44} > 1.3$, что объясняется кристаллическим строением, когда отношение c/a равно примерно 3.2, а в направлении оси c чередуются слои положительно и отрицательно заряженных катионов и анионов. В качестве примера приложения этих формул приведем упругие постоянные твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{CO}_3$ [39]. Расчет по формулам дает значения для C_{11} 238.1 GPa, в эксперименте 236.5 ± 2.0 GPa, для C_{33} соответственно 137 и 132 ± 2 GPa.

Структурные свойства карбонатов показывают сильную анизотропию. Ее показателями для упругих свойств являются линейный модуль упругости B_i и модуль Юнга E_i для i -оси ($i=a, c$), которые можно рассчитать непосредственно из упругих постоянных или через элементы матрицы упругой податливости (сжимаемости) S_{ij} , которая является обратной по отношению к матрице упругих постоянных C_{ij} . Для всех карбонатов $B_a > B_c$, $E_a > E_c$. Количественные рядовые зависимости от радиуса катиона наблюдаются у модулей Юнга $E_a(\text{GPa})=494.4-414.6 \cdot R_M$, $E_c(\text{GPa})=307.5-261.9 \cdot R_M$ и $B_c(\text{GPa})=422.7-310.9 \cdot R_M$. Объемный модуль упругости монокристалла $B_V(\text{GPa})=186.3-103.2 \cdot R_M$ также можно рассчитать через S_{ij} . Максимальные его значения приходятся на $\text{MnZn}(\text{CO}_3)_2$ 112.2 GPa и $\text{ZnMg}(\text{CO}_3)_2$ 108.0 GPa. Наибольшая сжимаемость (наименьшие модули) карбонатов предсказана в направлении оси c , что согласуется с характером химической связи, где более сильные связи $C-O$ присутствуют в плоскости ab , а более слабые связи $M-O$ — в направлении оси c .

Природные карбонаты являются поликристаллическими агрегатами и представляют собой набор монокристаллов со случайной ориентацией. Исследование их механических свойств возможно в двух крайних случаях: приравняв любую равномерную деформацию в поликристаллическом агрегате к величине внешней деформации или приравняв равномерное напряжение к внешнему напряжению. Первое дает асимптотически максимальные, а второе минимальные значения модулей. По Хиллу [40], объемный модуль и модуль сдвига можно определить из этих верхних и нижних пределов, как их среднее арифметическое. Для объемного модуля можно установить линейную зависимость $B_H(\text{GPa})=188.6-99.6 \cdot R_M$ с низким коэффициентом корреляции 0.75 и для сдвигового модуля $G_H(\text{GPa})=142.1-113.6 \cdot R_M$ с высоким в 0.97. Объемный модуль максимален для карбонатов цинка — магния — марганца. Сдвиговый модуль также максимален в $\text{ZnMg}(\text{CO}_3)_2$ 60.2 GPa и $\text{MnMg}(\text{CO}_3)_2$

55.2 GPa. Для модуля Юнга, который определяется как $E=9B_H G_H / (3B_H + G_H)$, также существует хорошая линейная зависимость $E(\text{GPa})=350.9-273.0 \cdot R_M$.

Полученный набор упругих модулей B_H, G_H оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда других физических свойств. Например, можно определить поперечные $v_s = (G_H / \rho)^{1/2}$ и продольные $v_p = ((B_H + 4/3 G_H) / \rho)^{1/2}$ компоненты скорости звука, а также среднюю скорость $\langle v \rangle = ((2/v_s^3 + 1/v_p^3) / 3)^{-1/3}$. Продольная и поперечная скорости акустической волны во всех карбонатах убывают с ростом радиуса катиона соответственно, как $v_p(\text{km/s})=10.84-4.897 \cdot R_M$, $v_s(\text{km/s})=7.143-4.277 \cdot R_M$. Аналогичным образом ведет себя и их среднее значение $\langle v \rangle(\text{km/s})=6.437-2.685 \cdot R_M$. Предсказанные по этим формулам значения скоростей v_p, v_s для $\text{Mg}_{0.65}\text{F}_{0.35}\text{CO}_3$ равны 7.12, 3.89 km/s, а в эксперименте [39] 7.15, 3.84 km/s.

Оптические свойства природных карбонатов активно исследовались, поскольку эти широко распространенные и дешевые природные минералы могут использоваться в качестве сырьевых источников для материалов инфракрасного назначения [41]. В [42] исследовано влияние катиона M^{2+} на смещение положений полос поглощения и показано, что положение минимумов является уникальным для каждого химического состава карбонатов и может быть мерой диагностики в минералогии.

Для структуры доломита разложение колебательного представления по неприводимым имеет вид $\Gamma_{\text{tot}}=4A_g+6A_u+4E_g+6E_u$ и показывает, что все оптические моды активны либо в рамановском ($4A_g, 4E_g$), либо в инфракрасном ($6A_u, 6E_u$) спектрах. В инфракрасном спектре доломита доминирующими по интенсивности в области внутримолекулярных колебаний будет мода ν_3 с волновым числом 1387 cm^{-1} и менее, выраженные по интенсивности моды ν_2 при 831 cm^{-1} и ν_4 при 705 cm^{-1} . Для решеточных колебаний интенсивными будут моды симметрии E_u с волновым числом $355, 260, 148 \text{ cm}^{-1}$ и моды симметрии A_u с волновыми числами $365, 131 \text{ cm}^{-1}$. Для внутримолекулярной моды ν_4 существует линейная корреляция волновых чисел с радиусом катиона $\nu_4(\text{cm}^{-1})=792.2-104.6 \cdot R_M$. Для решеточных мод такая зависимость найдена только для мод с наименьшим значением волнового числа $\nu_{Eu}(\text{cm}^{-1})=362.5-254.6 \cdot R_M$ и $\nu_{A2u}(\text{cm}^{-1})=354.4-260.2 \cdot R_M$.

В рамановском спектре доломита самое интенсивное колебание типа ν_1 приходится на волновое число 1071 cm^{-1} . Заметную интенсивность имеют также внутримолекулярные колебания ν_4 с волновым числом 701 cm^{-1} и ν_3 с 1408 cm^{-1} . Линейную зависимость от радиуса катиона можно установить только для внутримолекулярной моды $\nu_4(\text{cm}^{-1})=759.6-75.2 \cdot R_M$. Для решеточных колебаний хорошую зависимость имеет мода с волновым числом $\nu_{Eu}(\text{cm}^{-1})=353.4-205.1 \cdot R_M$.

Предсказанные и измеренные в [42] для инфракрасных спектров значения волновых чисел внутримоле-

кулярной моды ν_4 для соединения $\text{Ca}_{1.02}\text{Mg}_{0.97}\text{Fe}_{0.01}(\text{CO}_3)_2$, равны 702 и 728 cm^{-1} , $\text{Zn}_{0.91}\text{Fe}_{0.04}\text{Ca}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}$ 714 и 741 cm^{-1} и для $\text{Ca}_{0.97}\text{Mn}_{0.96}\text{Mg}_{0.04}\text{Zn}_{0.02}\text{Fe}_{0.01}(\text{CO}_3)_2$ 698 и 716 cm^{-1} соответственно.

Заключение

Для физических свойств двойных карбонатов $\text{M1M2}(\text{CO}_3)_2$ ($\text{M1, M2} = \text{Mg, Ca, Mn, Zn, Cd}$) установлены линейные зависимости от радиусов катионов R_M : для параметров кристаллической решетки $a(\text{Å}) = 3.725 + 1.30 \cdot R_M$, $c(\text{Å}) = 10.01 + 6.78 \cdot R_M$, $V(\text{Å}^3) = 9.365 + 51.61 \cdot R_M$; для упругих постоянных монокристаллов $C_{11}(\text{GPa}) = 482.5 - 322.0 \cdot R_M$, $C_{33}(\text{GPa}) = 302.9 - 218.3 \cdot R_M$, $C_{44}(\text{GPa}) = 91.2 - 59.3 \cdot R_M$, $C_{66}(\text{GPa}) = 191.4 - 153.0 \cdot R_M$; поликристаллических мо-

дулей $B_H(\text{GPa}) = 188.6 - 99.6 \cdot R_M$, $G_H(\text{GPa}) = 142.1 - 113.6 \cdot R_M$; средней скорости звука $\langle \nu \rangle (\text{km/s}) = 6.437 - 2.685 \cdot R_M$; для волновых чисел внутримолекулярной моды ν_4 в инфракрасном $\nu_4(\text{cm}^{-1}) = 792.2 - 104.6 \cdot R_M$ и рамановском $\nu_4(\text{cm}^{-1}) = 759.6 - 75.2 \cdot R_M$ колебательных спектрах.

Для электронных свойств двойных карбонатов установлены рядовые зависимости от электроотрицательности: заряда катиона $Q_M(|e|) = 2.66 - 0.90 \cdot \chi_M$, заселенностей перекрытия электронных облаков атомов $P_{\text{M-O}}(e) = -0.092 + 0.105 \cdot \chi_M$, $P_{\text{C-O}}(e) = 0.543 - 0.15 \cdot \chi_M$, а также для энергий образования двойных карбонатов из твердых оксидов и газообразного CO_2 $E_f(\text{eV}) = -5.615 + 2.33 \cdot \chi_M$. Эти и другие полученные формулы можно использовать для оценки и прогноза физических свойств твердых растворов карбонатов.

Библиографический список

1. Marcondes M.L., Just J.F., Assali L.V.C. Carbonates at high pressures: Possible carriers for deep carbon reservoirs in the Earth's lower mantle // *Phys. Rev. B*. 2016. Vol. 94. № 104112. DOI: 10.1103/PhysRevB.94.104112.
2. Kell-Duivesteyn I.J., Baldermann A., Mavromatis V., Dietzel M. Controls of temperature, alkalinity and calcium carbonate reactant on the evolution of dolomite and magnesite stoichiometry and dolomite cation ordering degree — An experimental approach // *Chemical Geology*. 2019. Vol. 529. Vol. 20. № 119292. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2019.119292.
3. Yang Z., Whitaker F.F., Liu R., Phillips J.C., Zhong D. A New Model for Formation of Lacustrine Primary Dolomite by Subaqueous Hydrothermal Venting // *Geophysical Research Letters*. 2021. Vol. 48. № 6. DOI: 10.1029/2020GL091335.
4. Reeder R.J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. In R.J. Reeder, Ed. *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, 1983. № 11. P. 1–47. Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, Virginia.
5. Mucci A. The solubility and free energy of formation of natural kutnahorite // *Canadian Mineralogist* 1991. Vol. 29.
6. Bromiley F.A., Ballaran T.B., Langenhorst F., Seifert F. Order and miscibility in the otavite–magnesite solid solution // *American Mineralogist*. 2007. Vol. 92. DOI: 10.2138/am.2007.2315.
7. Fazeli A.R., Tareen J.A.K. Thermal decomposition of rhombohedral double carbonates of dolomite type // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1992. Vol. 38. № 11. P. 2459–2465. DOI: 10.1007/bf01974624.
8. Torres A., Luque F.J., Tortajada J., Arroyo-de Dompablo M.E. Analysis of Minerals as Electrode Materials for Ca-based Rechargeable Batteries // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. № 9644. DOI: 10.1038/s41598-019-46002-4.
9. Katsikopoulos D., Fernandez-Gonzalez Á., Prieto M. Crystallization of the (Cd,Ca)CO₃ solid solution in double diffusion systems: the partitioning behavior of Cd²⁺ in calcite at different super saturation rates // *Mineralogical Magazine*. 2008. Vol. 72. № 1. DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.433.
10. Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rérat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *WIREs Comput Mol Sci*. 2018. № 1360. DOI: 10.1002/wcms.1360.
11. CRYSTAL [электронный ресурс]: Website by Aethia s.r.l. / Theoretical Chemistry Group Dipartimento di Chimica Via Giuria: Torino, Italy. 2021. URL: <http://www.crystal.unito.it/basis-sets.php> (дата обращения 01.12.21).
12. Valenzano L., Torres F.J., Doll K., Pascale F., Zicovich-Wilson C.M., Dovesi R. Ab Initio study of the vibrational spectrum and related properties of crystalline compounds; the case of CaCO₃ calcite // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2006. Vol. 220. № 7. DOI: 10.1524/zpch.2006.220.7.893.
13. Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock Study of Phase Changes in ZnO at High Pressure // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48. № 11. DOI: 10.1103/physrevb.48.7903.
14. Laun J., Oliveira D.V., Bredow T. Consistent gaussian basis sets of double- and triple-zeta valence with polarization quality of the fifth period for solid-state calculations // *J. Comput. Chem*. 2018. Vol. 39. № 19. DOI: 10.1002/jcc.25195.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.*, 1996. Vol. 77. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
16. Grimme S., Hansen A., Brandenburg J.G., Bannwarth C. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods // *Chemical Reviews*. 2016. Vol. 116. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00533.
17. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Computational Chemistry*. 2011. Vol. 32. № 7. DOI: 10.1102/jcc.21759.

18. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Pascale F., Civalleri B., Doll K., Harrison N.M., Bush I.J., D'Arco Ph., Llunel M., Causa M., Noel Y., Maschio L., Erba A., Rerat M., Casassa S. CRYSTAL17 User's Manual, Università di Torino, Torino, 2017, <http://www.crystal.unito.it/news.html>.
19. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. A32. P. 751–767. DOI: 10.1107/S0567739476001551.
20. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bonds and the Relative Electronegativity of Atoms // *Journal of the American Chemical Society.* 1932. Vol. 54. № 9. DOI:10.1021/ja01348a011.
21. Zucchini A., Comodi P., Nazzareni S., Hanfland M. The effect of cation ordering and temperature on the high-pressure behaviour of dolomite // *Phys. Chem. Minerals.* 2014. Vol. 41. DOI: 10.1007/s00269-014-0691-z.
22. Graf D.L. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates // *American Mineralogist.* 1961. Vol. 46. P. 1283–1316.
23. Erenburg B.G. Continuous isomorphism in the CaCO_3 - MnCO_3 system // *Journal of Inorganic Chemistry* (translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*). 1959. Vol. 4.
24. Bakri Z., Zaoui A. Structural and mechanical properties of dolomite rock under high pressure conditions: A first-principles study // *Phys. Status Solidi B.* 2011. Vol. 248. № 8. DOI: 10.1002/pssb.201046465.
25. Liu Z.T.Y., Burton B.P., Khare S.V., Sarin P. First-principles phase diagram calculations for the carbonate quasibinary systems CaCO_3 - ZnCO_3 , CdCO_3 - ZnCO_3 , CaCO_3 - CdCO_3 and MgCO_3 - ZnCO_3 // *Chemical Geology.* 2016. Vol. 443. P. 137–145. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2016.09.024.
26. Reeder R.J., Dollase W.A. Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Miissbauer, and TEM study // *American Mineralogist.* 1989. Vol. 74.
27. Novrotsky A., Capobianco C. Enthalpies of formation of dolomite and of magnesian calcites // *American Mineralogist.* 1987. Vol. 72.
28. Capobianco C., Burton B.P., Davidson P.M., Navrotsky A. Structural and Calorimetric Studies of Order-Disorder in $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ // *Journal of Solid State Chemistry.* 1987. Vol. 71.
29. Tareen J.A.K., Fazeli A.R., Basavalingu B., Bhandige G.T. Decarbonation curves and associated thermodynamic data for synthetic Cd-dolomites $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$, $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ // *Journal of Thermal Analysis.* 1955. Vol. 44.
30. Rui L., Lin L., Jie B., Wen L., Hongfeng T. Kutnohorite $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ crystal growth at high pressure-temperature // *High Temperatures-High Pressures.* 2020. Vol. 49. № 4. DOI: 10.32908/hthp.v49.831 Published: 2020.
31. Brik M.G. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO_3 and calcite CaCO_3 // *Physica B.* 2011. Vol. 406. DOI: 10.1016/j.physb.2010.12.049.
32. Baer D.R., Blanchard D.L. Studies of the Calcite Cleavage Surface for Comparison with Calculation // *Appl. Surf. Sci.* 1993. Vol. 72. № 4. DOI: 10.1016/0169-4332(93)90365-I.
33. Bouibes A., Zaoui A., Tunega D. Bonds, bands and elasticity of smithsonite rock // *Solid State Commun.* 2013. Vol. 166. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.05.005.
34. Ross J., Alvaro M., Nestola F. 40 years of mineral elasticity: a critical review and a new parameterisation of equations of state for mantle olivines and diamond inclusions // *Phys. Chem. Minerals.* 2018. Vol. 45. DOI: 10.1007/s00269-017-0900-7.
35. Chariton S., McCammon C., Vasiukov D.M., Stekiel M., Kantor A., Cerantola V., Kupenko I., Fedotenko T., Koemets Egor., Hanfland M., Chumakov A.I., Dubrovinsky L. Seismic detectability of carbonates in the deep Earth: A nuclear inelastic scattering study // *American Mineralogist.* 2020. Vol. 105. № 3. DOI: 10.2138/am-2020-6901.
36. Regnet J.B., Fortin J., Nicolas A., Pellerin M., Gueguen. Elastic properties of continental carbonates: from controlling factors to an applicable model for acoustic velocity predictions // *Geophysics.* 2019. Vol. 84. № 1. P. 1JF-Z5. DOI: 10.1190/geo2017-0344.1.
37. Chen P.-F., Chiao L.-Y., Huang P.-H. Elasticity of magnesite and dolomite from a genetic algorithm for inverting Brillouin spectroscopy measurements // *Phys. Earth Planet. Interiors.* 2006. Vol. 155. DOI: 10.1016/j.pepi.2005.10.004.
38. Mouhat F., Coudert F.-X. Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems // *Phys. Rev B.* 2014. Vol. 90. № 224104. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.224104.
39. Sanchez-Valle C., Ghosh S., Rosa A. Sound velocities of ferromagnesian carbonates and seismic detection of carbonates in eclogites and the mantle // *Geophys. Res. Lett.* 2011. Vol. 38. № L24315. DOI: 10.1029/2011GL049981.
40. Hill R. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 1963. Vol. 11. № 5. DOI: 10.1016/0022-5096(63)90036-X.
41. Zhu Y., Li Y., Ding H., Lu A., Li Y., Wang C. Infrared emission properties of a kind of natural carbonate: interpretation from mineralogical analysis // *Physics and Chemistry of Minerals.* 2020. Vol. 47. P. 16. DOI: 10.1007/s00269-020-01082-x.
42. Melissa D.L., Christense P.R. Thermal infrared emission spectroscopy of anhydrous carbonates // *Journal of Geophysical Research.* 1997. Vol. 102. № E11. DOI: 10.1029/97JE02046.