

04,08,11

Моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ методом межатомных потенциалов

© В.Б. Дудникова, Н.Н. Еремин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 22 июля 2015 г.

В окончательной редакции 14 октября 2015 г.)

Проведено моделирование твердых растворов стронцианит (SrCO_3)–витерит (BaCO_3) методом межатомных потенциалов. Построены зависимости параметров, объема элементарной ячейки и модуля объемной упругости от состава. Показано, что объем элементарной ячейки и модуль упругости демонстрируют небольшие отрицательные отклонения от аддитивности. Проведен анализ локальной структуры твердых растворов. Для эквимольного твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ релаксация бариевой и стронциевой позиций составляет 60 и 56% соответственно. Установлено, что энтальпия смешения положительна и достигает максимума 3.4 кДж/моль для эквимольного состава. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными. На основании зависимостей свободной энергии Гиббса от состава в интервале температур 300–1000 К построен сольвус системы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-05-04575, 15-05-06742).

1. Введение

Карбонаты стронция SrCO_3 (стронцианит) и бария BaCO_3 (витерит) принадлежат к семейству ромбических карбонатов и имеют структуру арагонита CaCO_3 с девятёрной координацией катионов (пр. гр. *Rmcm*). Карбонаты стронция и бария и их твердые растворы находят промышленное использование как руды, являющиеся источником входящих в них металлов. Они также применяются для получения оптического стекла, сегнетокерамики, электрических конденсаторов, оксидных катодов и в целом ряде других производств [1]. Изучение отношения Sr/Ba в природных твердых растворах SrCO_3 – BaCO_3 представляет интерес, так как полученные данные могут использоваться в качестве геотермометров для определения температуры формирования практически важных минералов [2]. Наконец, карбонаты стронция и бария изучаются как модельные соединения для биомиметической минерализации [3] вследствие их сходства с арагонитом, распространенным и важным биоминералом с широкой областью практического применения [4].

При повышенных температурах карбонаты Sr и Ba проявляют полиморфизм. В работе [5] переход ромбической структуры в тригональную наблюдался при температурах 1079 К в BaCO_3 и 1185 К в SrCO_3 . При этом найдена узкая область сосуществующих ромбического и тригонального твердых растворов $(\text{Sr,Ba})\text{CO}_3$ с минимальной температурой перехода 1018 К при составе $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CO}_3$. Превращение тригональных фаз SrCO_3 и BaCO_3 в кубические зафиксировано при температурах 1689 и 1249–1255 К соответственно [6].

Полиморфные превращения в этой системе изучены достаточно детально. Вместе с тем в вопросе об области стабильности ромбического твердого раствора SrCO_3 – BaCO_3 остается много неясного. Экспериментальное исследование диаграммы распада твердого раствора (сольвуса) этой системы при низких температурах затруднено в связи с кинетическими проблемами.

Значительное различие радиусов Ba и Sr, составляющее 10.9% ($r_{\text{Ba}} = 1.47 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sr}} = 1.31 \text{ \AA}$ при координационном числе, равном девяти), позволяет ожидать в этой системе существования области несмесимости при низких температурах. Для сравнения в системе SrCO_3 – CaCO_3 , где надежно установлено существование области несмесимости [7–11], различие ионных радиусов составляет лишь 9.9% ($r_{\text{Ca}} = 1.18 \text{ \AA}$). Химический анализ природных образцов также свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости SrCO_3 – BaCO_3 [6,12]. По данным работы [5] ниже кривой, ограничивающей область существования твердых растворов с ромбической структурой и зависящей от состава и температуры, непрерывный ряд твердых растворов существует вплоть до 673 К. Для более низких температур автором работы [5] данные не были получены, так как не удавалось достичь равновесия. Вместе с тем в работах [13,14] сообщается о получении при комнатной температуре методом встречной диффузии в среде пористого силикагеля непрерывного ряда твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$.

Структурные параметры и термодинамические свойства твердых растворов SrCO_3 – BaCO_3 были экспериментально изучены в работе [2]. Определены линейная (для параметров *a* и *b*) и квадратичная (для параметра *c*) зависимости параметров ячейки от со-

става для этих твердых растворов. Найдено, что зависимость энтальпии смешения твердых растворов от состава положительна и асимметрична с максимумом при $x_{Ba} = 0.35$. Согласно данным [2], объем смешения в системе $SrCO_3-BaCO_3$ равен нулю. В более ранних работах [5,6] сообщалось о линейной зависимости всех параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора $SrCO_3-BaCO_3$ и положительном отклонении объема смешения в твердом растворе витерит–стронцианит [12].

Моделирование системы $SrCO_3-CaCO_3$, которая изучена достаточно детально, показало, что метод межатомных потенциалов позволяет хорошо описать структурные и термодинамические свойства карбонатного твердого раствора и получить результаты, согласующиеся с экспериментальными и теоретическими оценками [11].

Настоящая работа посвящена моделированию менее изученных твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}CO_3$, анализу их локальной структуры и областей стабильности.

2. Методика моделирования

Моделирование было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [15,16], в основу которой положена процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал U_{ij} взаимодействия ионов i и j с зарядами q_i и q_j является алгебраической суммой нескольких составляющих

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие, R_{ij} — межатомное расстояние, A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов. Полярность кислородного иона учитывалась с помощью „оболочечной модели“ [17]. В этом подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные ядра, содержащие всю массу и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, с помощью которой моделируется валентное электронное облако. Потенциал, действующий между ядром и оболочкой, учитывался в форме, включающей член четвертого порядка:

$$U(r) = (K_2 r^2 / 2) + K_4 r^4 / 24,$$

где r — расстояние между центрами ядра и смещенной оболочки, K_2 , K_4 — эмпирические параметры.

Моделирование карбонатов проводилось в ряде работ [18–22], в которых использовались разные модели.

В настоящей работе использована модель, предложенная в [18]. Основным усовершенствованием этой модели по сравнению с предыдущими является признание того, что для описания взаимодействия между молекулярными анионами CO_3^{2-} и внутри них требуются различные потенциалы. В работе были определены внутримолекулярный (intra) и межмолекулярный (inter) букингемовские потенциалы O–O. Потенциалы, которые действуют на карбонатную группу снаружи, взаимодействуют с кислородной оболочкой. Они включают потенциалы Букингема O–O и $Me-O$, где Me — Ba или Sr. Все внутримолекулярные потенциалы действуют на ядра кислородных ионов. Это букингемовское взаимодействие O–O и потенциал Морзе, характеризующий ковалентную связь C–O и представляемый в виде

$$U_{ij}(R_{ij}) = D_{ij} \{ 1 - \exp[-\beta_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})] \} - D_{ij},$$

где D_{ij} , β_{ij} и R_{ij}^0 — подгоночные параметры.

Трехчастичный потенциал O–C–O и потенциал кручения O–C–O–O моделируют дополнительное взаимодействие внутри молекулярной группировки CO_3 . Ковалентная направленная связь O–C–O (ijk) в молекуле CO_3 описывается потенциалом

$$U_{ijk} = (1/2)\alpha_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2,$$

где $\theta_{ijk} - \theta_0$ — отклонение угла между связями θ_{ijk} от ожидаемого угла θ_0 в рассматриваемом координационном окружении (для CO_3 , равного 120°), α_{ijk} — эмпирическая константа. Потенциал кручения учтен в виде

$$U_{ijkl}(\phi) = K[1 + \cos(n\phi - \phi_0)],$$

где угол ϕ лежит между плоскостями, содержащими атомы ijk и jkl , $n\phi - \phi_0$ — отклонение от ожидаемого угла ϕ_0 , n — целое число, K — варьируемый параметр. Кулоновские взаимодействия внутри молекулы исключены.

Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в настоящей работе, взяты из [19] и представлены в табл. 1. Заряды составляют $q_c = 1.448759$, $q_{Sr,Ba} = 2$, $q_{O,core} = 0.2330049$, $q_{O,shell} = -1.382591$. Значения эмпирических коэффициентов и зарядов атомов были получены в [19] в процессе оптимизации структурных данных арагонита и кальцита, их упругих и диэлектрических констант, а также колебательных спектров кальцита. Потенциалы для CO_3 -группы были перенесены на другие карбонаты, чтобы определить потенциалы взаимодействия $Me-O$, учитывая структурные и упругие свойства этих карбонатов [19].

Моделирование твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ проводилось нами в сверхъядчейке $3 \times 2 \times 3$, где атомы не связаны между собой операциями нетрансляционной симметрии (пр. гр. $P1$). В пределах сверхъядчейки задавались конфигурации различного состава, с помощью программы BINAR [23] максимально приближенные к

Таблица 1. Параметры потенциалов, использованные в работе

Потенциал	Связь	Параметр		
		A, eV	$\rho, \text{\AA}$	$C, \text{eV} \cdot \text{\AA}^6$
Потенциал Букингема	Ba–O-shell	2300	0.322 133	0
	Sr–O-shell	2300	0.304 957	0
	O-shell–O-shell	214 836.21	0.198 340	70.169
	O–O (intra)	4030.0000	0.245 497	0
Потенциал Морзе	O–C (intra)	D, eV	$\beta, \text{\AA}^{-1}$	$R_0, \text{\AA}$
		5.0	2.5155	1.20246
Трехчастичный потенциал	O–C–O (intra)	$\alpha, \text{eV/rad}^2$	θ_0, deg	
		1.7887	120	
Потенциал кручения	O–C–O–O (intra)	K, eV	n	ϕ_0
		0.15100	–2	0
Потенциал жесткости оболочечной модели	O–O-shell	$K_2, \text{eV/\AA}^2$	$K_4, \text{eV/\AA}^4$	
		20.673 989	10000.000	

неупорядоченному твердому раствору. Для ряда составов были проведены неоднократные опыты по моделированию неупорядоченных твердых растворов с помощью программы BINAR. В тех случаях, когда разные конфигурации с одинаковым критерием степени неупорядоченности χ^2 давали заметные различия в рассчитываемых свойствах для одного и того же состава, эти различия показаны на соответствующих графиках.

Энергия межатомного взаимодействия в сверхъядерных минимизировалась с использованием программы GULP и тех же параметров взаимодействия, что и при моделировании чистых компонентов. В ряде случаев, обсуждаемых в дальнейшем, размер сверхъядерки был увеличен до $4 \times 3 \times 4$.

Часть компьютерных расчетов осуществлялась на суперкомпьютере МГУ „Ломоносов“.

3. Результаты и их обсуждение

Моделированию твердых растворов стронцианит–витерит предшествовало моделирование конечных членов: стронцианита и витерита. Результаты проведенного нами моделирования чистых компонентов хорошо согласуются с экспериментом и достаточно точно воспроизводят данные работы [19], где были предложены используемые нами параметры взаимодействия.

Для твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ были оценены зависимости от состава параметров a , b , c и объема V элементарной ячейки. На рис. 1 показаны полученные нами зависимости параметров элементарной ячейки (a) и ее объема от состава раствора (b) для температур, при которых все составы стабильны. Эти данные хорошо описываются линейными зависимостями, представленными на рисунке: $a = 0.1967x + 5.1277$ с коэффици-

ентом корреляции $R^2 = 0.9997$, $b = 0.4793x + 8.4006$ ($R^2 = 0.9994$), $c = 0.4332x + 5.9991$ ($R^2 = 0.9981$) и $V = 45.719x + 258.12$ ($R^2 = 0,9999$). На рис. 1 показаны также экспериментальные данные из работы [2]. Вид-

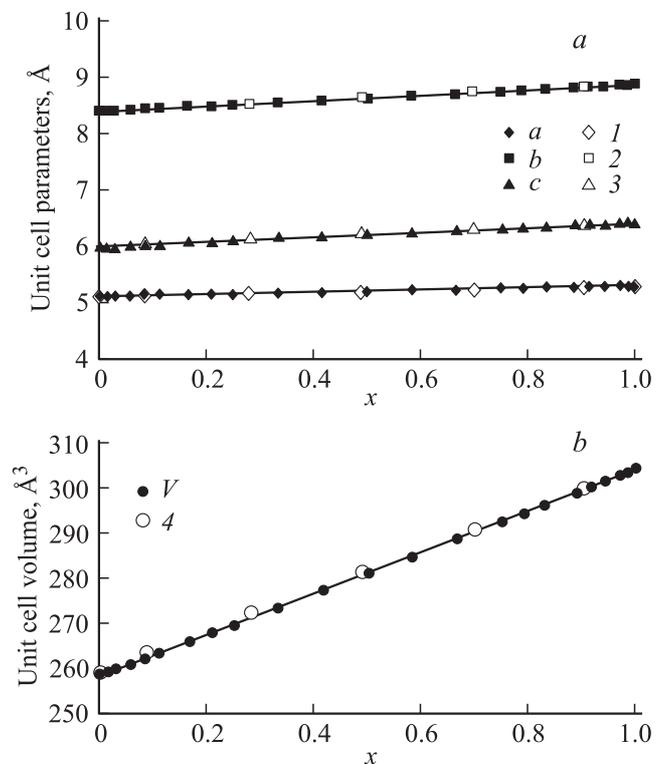


Рис. 1. Зависимости параметров a , b , c (a) и объема V (b) элементарной ячейки от состава твердого раствора $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ в сравнении с аналогичными экспериментальными данными работы [2] (точки 1–4).

но неплохое согласие расчетных и экспериментальных результатов. В работе [2] предложена квадратичная корреляция для параметра c . Изменения параметра c с изменением состава твердого раствора по нашим данным также могут быть описаны квадратичной зависимостью: $c = -0.0736x^2 + 0.5081x + 5.9896$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9997$. Однако существенных преимуществ по сравнению с линейной аппроксимацией, на наш взгляд, она не имеет.

На рис. 2 показаны отклонения от аддитивности объема элементарной ячейки (a) и модуля объемной упругости K (b), определяемые по формуле

$$\Delta A = A_{ss} - A_{wit}x - A_{str}(1 - x),$$

где A — значения V или K для твердого раствора (A_{ss}) или для конечных членов: витерита (A_{wit}) и стронцианита (A_{str}). Объем элементарной ячейки и модуль объемной упругости твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ демонстрируют небольшие отрицательные отклонения от аддитивности, так же как и в твердых растворах $Ca_xSr_{1-x}CO_3$ [11].

Полученные в результате расчетов значения координат атомов были использованы для анализа локальной структуры твердых растворов и построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний. Для этой цели использовалась программа Gistogramma [23]. Анализ межатомных расстояний для атомов сверхъядей-

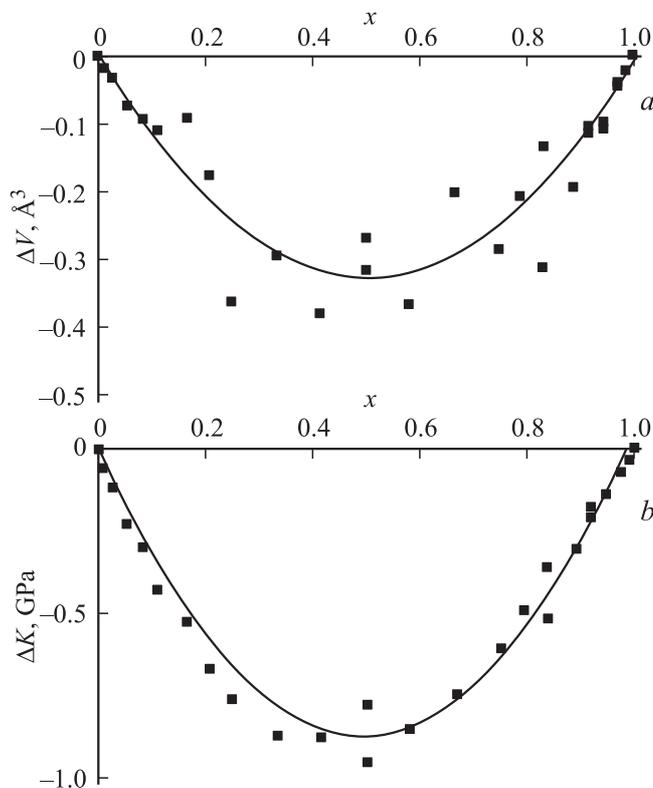


Рис. 2. Рассчитанные отклонения объема элементарной ячейки (a) и модуля объемной упругости (b) от аддитивности в твердом растворе $Ba_xSr_{1-x}CO_3$.

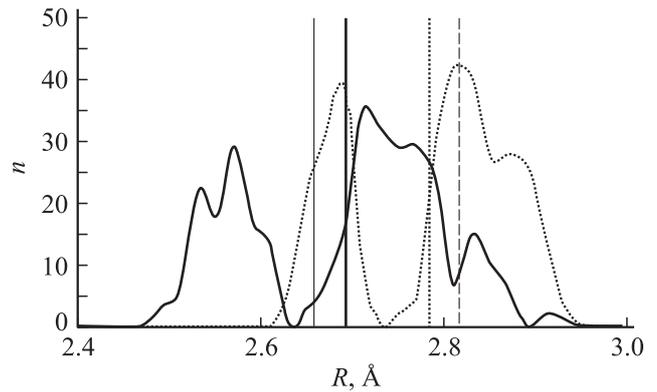


Рис. 3. Частотные диаграммы межатомных расстояний в твердом растворе $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ ($x = 0.5$). Межатомные расстояния в твердом растворе ($Sr-O$)_{ss} и ($Ba-O$)_{ss} показаны сплошной и пунктирной кривыми соответственно, их средние значения — такими же вертикальными линиями. Тонкими сплошной и штриховой вертикальными линиями показаны межатомные расстояния в чистых компонентах стронцианите и витерите.

ки $3 \times 2 \times 3$ твердых растворов $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ выявил релаксацию всех межатомных расстояний в твердых растворах. На рис. 3 приведен пример частотных диаграмм межатомных расстояний R для $Ba-O$ и $Sr-O$ в твердом растворе с $x = 0.5$ в диапазоне $2.4-3.0 \text{ \AA}$ (n — число связей с данным межатомным расстоянием).

Для твердого раствора эквимольного состава длина связей $Ba-O$ уменьшается по сравнению с чистым компонентом, а длина связей $Sr-O$ примерно так же увеличивается. Релаксация катионных позиций λ определялась по формуле [23]

$$\lambda = (R_{ad} - R_{ssav}) / (R_{ad} + R_0),$$

где R_{ssav} — среднее значение межатомного расстояния между катионом и его ближайшим окружением в твердом растворе, R_{ad} — аддитивное значение межатомного расстояния в твердом растворе (в приближении виртуального кристалла), R_0 — среднее межатомное расстояние в чистом кристалле. Для эквимольного твердого раствора $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ релаксация бариевой и стронциевой позиций составляет 60 и 56% соответственно. Для сравнения отметим, что для эквимольного твердого раствора $Ca_xSr_{1-x}CO_3$ релаксация кальциевой и стронциевой позиций составляет 55 и 57% соответственно [11].

Энтальпия смешения ΔH_{mix} определялась уравнением

$$\Delta H_{mix} = U_{ss} - xU_{wit} - (1 - x)U_{str},$$

где U_{ss} — структурная энергия твердого раствора состава $Ba_xSr_{1-x}CO_3$, U_{wit} и U_{str} — структурные энергии чистых компонентов. На рис. 4 показана зависимость энтальпии смешения от состава твердого раствора. Наряду с расчетами для сверхъядейки размером $3 \times 2 \times 3$ для нескольких составов были также проведены вычисления

Таблица 2. Влияние размера сверхъячейки на результаты расчетов для эквимольного состава твердого раствора $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ ($T = 300$ K)

Характеристика	Размер сверхъячейки		
	$3 \times 2 \times 3$	$3 \times 2 \times 3$	$4 \times 3 \times 4$
$a, \text{Å}$	5.2252	5.2234	5.22515
$b, \text{Å}$	8.6341	8.6310	8.6353
$c, \text{Å}$	6.2245	6.2300	6.2224
$V, \text{Å}^3$	280.82	280.87	280.76
K, GPa	58.14	58.14	58.13
$U_{ss}, \text{kJ/mol}$	-3930.16	-3930.46	-3930.35
$S_{ss}, \text{J/(mol} \cdot \text{K)}$	106.99	106.89	106.94
$\Delta H_{mix}, \text{kJ/mol}$	3.63	3.32	3.43
$\Delta G_{mix}, \text{kJ/mol}$	1.59	1.32	1.41

Примечание. Столбцы $3 \times 2 \times 3$ различаются размещением атомов по позициям при одинаковом критерии отклонения от неупорядоченного распределения (χ^2).

для сверхъячейки большего размера $4 \times 3 \times 4$. В табл. 2 приведено сравнение расчетных величин параметров элементарной ячейки, ее объема, модуля упругости, структурной энергии и колебательной энтропии S_{ss} твердого раствора, а также функций смешения (энтальпии и свободной энергии Гиббса ΔG_{mix}) для эквимольного состава при температуре 300 K для сверхъячеек разного размера. Отметим, что для сверхъячейки размером $3 \times 2 \times 3$ разные конфигурации с одинаковым критерием степени неупорядоченности χ^2 для эквимольного состава давали наиболее различающиеся результаты по сравнению с другими составами. Из табл. 2 и рис. 4 видно, что увеличение размеров сверхъячейки позволяет уточнить эти результаты, однако различия сравнительно невелики. Вместе с тем, время вычисления с увеличением размера ячейки очень сильно возрастает.

Из рис. 4 видно, что энтальпия смешения $Ba_xSr_{1-x}CO_3$ положительна и примерно симметрична, как и в случае твердых растворов $Ca_xSr_{1-x}CO_3$ [11]. Максимум энтальпии смешения составляет около 3.4 kJ/mol , что превосходит соответствующее значение для системы $Ca_xSr_{1-x}CO_3$ (2.45 kJ/mol). Рассчитанные значения энтальпии смешения на рис. 4 сопоставлены с экспериментальными оценками из работы [2]. Как расчетные, так и экспериментальные данные демонстрируют положительное отклонение энтальпии смешения от энтальпии смешения идеального раствора. Учитывая ошибки экспериментальных данных, соответствие расчетных и экспериментальных результатов можно было бы признать удовлетворительным, однако в работе [2] сделан вывод о том, что зависимость энтальпии смешения от состава асимметрична, максимум находится вблизи состава $x = 0.35$ и достигает 4.8 kJ/mol . Наши данные не подтверждают столь сильного смещения максимума энтальпии смешения в сторону стронцианита.

Энтропия смешения ΔS_{mix} определялась как сумма конфигурационной S_c и колебательной ΔS_{vib} составляющих

$$\Delta S_{mix} = S_c + \Delta S_{vib}.$$

Конфигурационная энтропия оценивалась по формуле

$$S_c = kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

где k — константа Больцмана, N — число Авогадро.

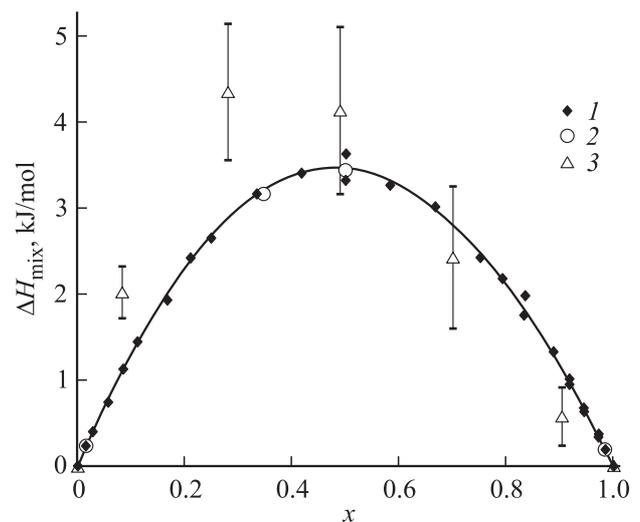


Рис. 4. Зависимость энтальпии смешения от состава твердого раствора $Ba_xSr_{1-x}CO_3$. 1, 2 — наши данные для сверхъячеек $3 \times 2 \times 3$ и $4 \times 3 \times 4$ соответственно, 3 — данные работы [2].

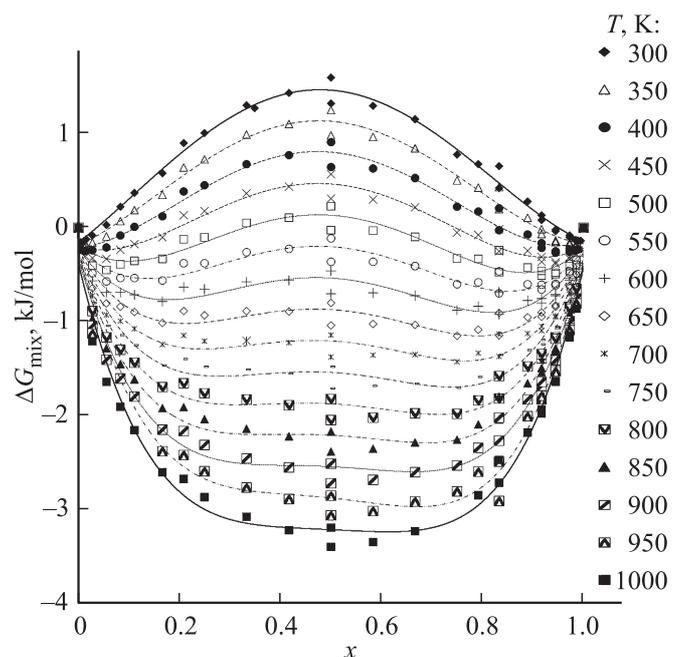


Рис. 5. Зависимости свободной энергии смешения от состава твердого раствора стронцианит–витерит для разных температур.

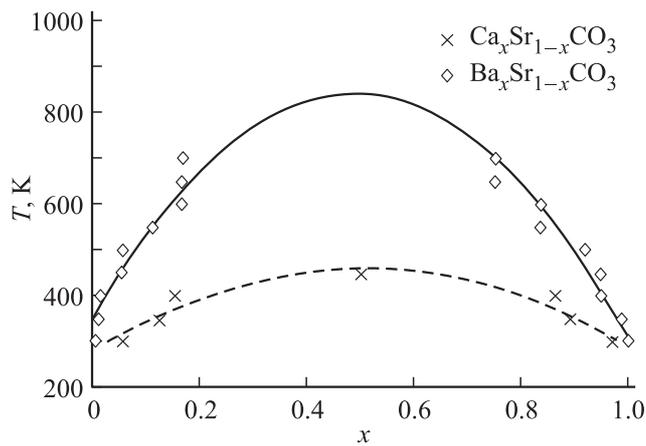


Рис. 6. Сольвус системы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ в сравнении с сольвусом системы $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ [11].

Для получения значений колебательной энтропии смешения ΔS_{vib} были проведены вычисления колебательных спектров кристаллов для разных составов при различных температурах. Колебательная энтропия смешения рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{ss}} - xS_{\text{wit}} - (1-x)S_{\text{str}},$$

где S_{ss} , S_{wit} и S_{str} — колебательные энтропии твердого раствора и чистых компонентов соответственно.

Значения ΔH_{mix} и ΔS_{mix} позволили построить зависимости свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$) от состава твердого раствора в диапазоне температур 300–1000 К. Эти данные представлены на рис. 5. Для каждой температуры исследовалось 20–27 составов. Ограниченность области смесимости при низких температурах (300–400 К) привела к необходимости увеличения размера сверхъядейки до $4 \times 3 \times 4$, что позволило увеличить число участвующих в обмене катионов с 72 до 192. Таким образом, удалось продвинуться в область более низких концентраций примесного компонента.

Графически были найдены составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых $\Delta G_{\text{mix}}(x)$, и построена диаграмма распада твердого раствора (сольвус) системы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ (рис. 6). Область несмесимости исчезает при температуре около 850 К. На рис. 6 показан также сольвус системы $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ [11], отражающий более широкую область взаимной смесимости компонентов.

4. Заключение

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование твердых растворов $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$, рассчитаны их структура и функции смешения. Установлено отклонение функций смешения от аддитивности. Показано, что зависимость энтальпии смешения от со-

става примерно симметрична. Построен сольвус системы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$. Установлено, что твердые растворы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ имеют большую область несмесимости по сравнению с твердыми растворами $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$. Непрерывные твердые растворы $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ наблюдаются в области температур выше 850 К.

Список литературы

- [1] R.C. Ropp. Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds. Elsevier, Amsterdam (2013). 1187 p.
- [2] L.A. Kiseleva, A.R. Kotelnikov, K.V. Martynov, L.P. Ogorodova, Ju.K. Kabalov. Phys. Chem. Miner. **21**, 392 (1994).
- [3] W. Li, S. Sun, Q. Yu, P. Wu. Cryst. Growth. Design, **10**, 2685 (2010).
- [4] B. Gutmann, A. Chalup. Am. Ceram. Soc. Bull. **79**, 63 (2000).
- [5] L.L.Y. Chang. J. Geol. **73**, 346 (1965).
- [6] Карбонаты: минералогия и химия / Под ред. Р.Дж. Ридера. Мир, М. (1987). 496 с.
- [7] H.D. Holland, M. Borcsik, J. Munoz, U.M. Oxburgh. Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 957 (1963).
- [8] L.N. Plummer, N. Busenberg. Geochim. Cosmochim. Acta **51**, 1393 (1987).
- [9] W.H. Casey, L. Chai, A. Navrotsky, P.A. Rock. Geochim. Cosmochim. Acta **60**, 933 (1996).
- [10] D.A. Kulik, V.L. Vinograd, N. Paulsen, B. Winkler. Phys. Chem. Earth **35**, 217 (2010).
- [11] В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. ФТТ **57**, 1092 (2015).
- [12] A. Baldasari, J.A. Speer. Am. Mineral. **64**, 742 (1979).
- [13] M.E. Böttcher, P.-L. Gehlken, A. Fernández-González, M. Prieto. Eur. J. Mineral. **9**, 519 (1997).
- [14] N. Sánchez-Pastor, A.M. Gigler, G. Jordan, W.W. Schmahl, L. Fernández-Díaz. Spectr. Lett. **44**, 500 (2011).
- [15] J.D. Gale. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **93**, 629 (1997).
- [16] J.D. Gale. Z. Krist. **220**, 552 (2005).
- [17] B.G. Dick, A.W. Overhauser. Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
- [18] D.K. Fisler, J.D. Gale, R.T. Cygan. Am. Mineral. **85**, 217 (2000).
- [19] T.D. Archer, S.E.A. Birse, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, J.D. Gale, R.T. Cygan. Phys. Chem. Miner. **30**, 416 (2003).
- [20] A. Pavese, M. Catti, G.D. Price, R.A. Jackson. Phys. Chem. Miner. **19**, 80 (1992).
- [21] M. Catti, A. Pavese, G.D. Gale. Phys. Chem. Miner. **19**, 472 (1993).
- [22] M.T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M.J. Harris, E.K.H. Salje. Am. Mineral. **77**, 244 (1996).
- [23] В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. ГЕОС, М. (2012). 428 с.