

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ В Ca–Mg КАРБОНАТАХ: РАСЧЕТ β -ФАКТОРОВ МЕТОДОМ “ЗАМОРОЖЕННЫХ ФОНОНОВ”

© 2022 г. Д. П. Крылов*

Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: dkrylov@dk1899.spb.edu

Поступила в редакцию 04.02.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

Методом “замороженных фононов” теории функционала плотности в гармоническом и квазигармоническом приближениях определены температурные зависимости β -факторов (от 0 до 1500°C с шагом 10°C) кислорода, углерода, магния и кальция Ca–Mg карбонатов (кальцита, магнезита, доломита, арагонита). Для кальцита с переменным содержанием магния температурная зависимость β -факторов для изотопного фракционирования кислорода и углерода описывается уравнениями: $10^3 \ln \beta^{18}\text{O}_{cal} = (11.61731 + \Delta a)x - (0.35444 + \Delta b)x^2 + (0.00908 + \Delta c)x^3$, $10^3 \ln \beta^{13}\text{C}_{cal} = (24.74146 + \Delta a)x - (1.08996 + \Delta b)x^2 + (0.03178 + \Delta c)x^3$, где $x = 10^6/T^2$ (K⁻²); Δa , Δb и Δc – рассчитанные отдельно для изотопных замещений ¹⁸O/¹⁶O и ¹³C/¹²C изменения соответствующих коэффициентов полинома в зависимости от содержания магния. Проведен расчет влияния давления на величину β -факторов кислорода и углерода в карбонатах. Оценки, полученные в рамках квазигармонического приближения, не превышают 1% в интервале давлений, характерных для условий Земной коры.

Ключевые слова: β -факторы, кальцит, магнезит, доломит, арагонит, фракционирование изотопов, геотермометрия

DOI: 10.31857/S0016752522100065

ВВЕДЕНИЕ

Карбонаты кальция и магния являются наиболее распространенными карбонатами в земной коре. Они представлены соединениями CaCO₃ (тригональный кальцит, ромбический арагонит), CaMg(CO₃)₂ (доломит) и MgCO₃ (магнезит). При высоких давлениях устойчивые на поверхности модификации переходят в высокобарические фазы. Так, тригональный кальцит (*cal*-I) преобразуется в *cal*-II с моноклинной решеткой при давлении 1.45 ГПа и, далее, в *cal*-III при давлении 2.2 ГПа (рис. 1). Приблизительно при давлении 4.5 ГПа и температуре 1273 К доломит разлагается на арагонит + магнезит (Shirasaka et al., 2002), и магнезит остается основным хранилищем окисленного углерода в мантийных ассоциациях перидотитов и эклогитов (например, Fallon, Green, 1989; Hamouda, 2003; Dasgupta et al., 2004) вплоть до условий высокой температуры (2300 К при давлении 15 ГПа) и давления (до 100 ГПа, Isshiki et al., 2004). Большие объемы карбонатов могут погружаться при субдукции до значительных глубин (например, Veibout, 1995). Ромбический CaCO₃ арагонит как биогенного, так и неорганического проис-

хождения распространен и в условиях поверхности Земли, и до глубин более 20 ГПа (рис. 1).

Отношения стабильных изотопов в карбонатах, особенно ¹⁸O/¹⁶O и ¹³C/¹²C, определяются температурой кристаллизации, изотопным составом среды образования и часто используются при палеоклиматических реконструкциях (McDermott, 2004; Lea, 2014 и др.). Соотношение “органического” и “карбонатного” углерода отображает баланс углерода в циклическом обмене между океаном, осадками и глубинными породами (Meyer et al., 2013; Wang et al., 2017) и служит для моделирования углеродного круговорота Земли. Отклонения изотопных отношений углерода морских карбонатных отложений связываются с катастрофическими событиями в истории Земли (Kaufman, Knoll, 1995; Hoffman et al., 1998 и др.), в том числе – с периодами глобальных похолоданий и оксигенаций (Meyer et al., 2013). Кроме того, кальцит выступает в качестве референтного материала при калибровке изотопных геотермометров (Chiba et al., 1989), а также является своего рода “полигоном” при оценках влияния давления на изотопное фракционирование (Gillet et al.,

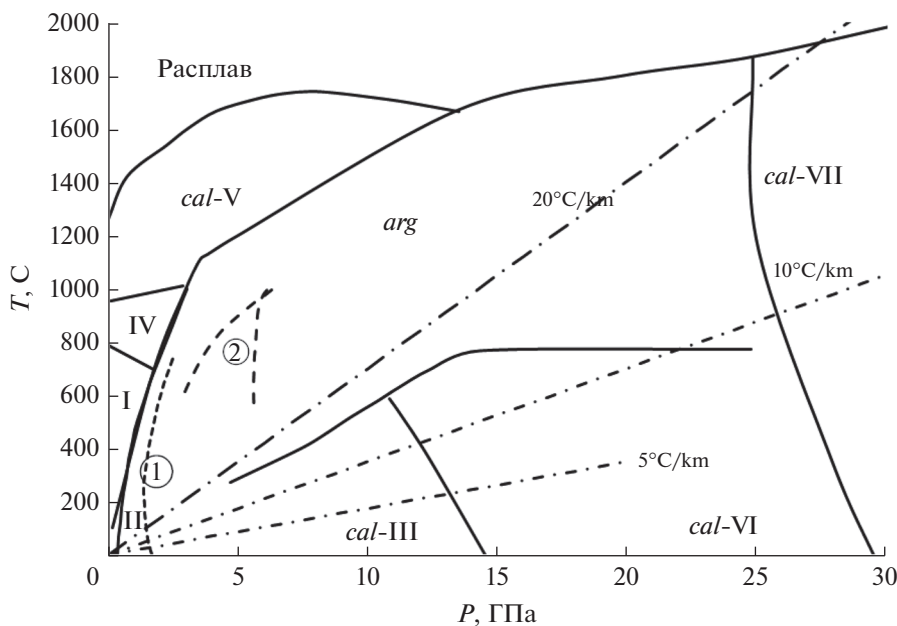


Рис. 1. Поля устойчивости различных модификаций CaCO₃ (по Bayarjargal et al., 2018). Римские цифры – обозначение полиморфных модификаций. Цифры в кружках (1) граница арагонит (arg)–кальцит(cal)-II, (2) границы полей устойчивости доломита относительно ассоциации арагонит + магнезит (Shirasaka et al., 2002). Штрих-пунктиром показаны линии геотермического градиента.

1996; Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998; Chacko, Deines, 2008). Кальцит дает возможность объединения точных теоретических вычислений для молекулы CO₂ и наиболее представительных измерений изотопного фракционирования кислорода в силикатах (Clayton et al., 1989; Chiba et al., 1989, Clayton, Kieffer, 1991).

Помимо изотопов кислорода и углерода, все большее применение находят “нетрадиционные” изотопные системы карбонатов (⁴⁴Ca/⁴⁰Ca, ²⁶Mg/²⁴Mg). Изотопный состав кальция в морских карбонатах используется при реконструкциях глобальных перемещений Ca (De La Rocha, 2000; Heuser et al., 2005), а изотопный состав Mg – при реконструкциях океанического цикла Mg и континентального выветривания (Tirper et al., 2006; Higgins, Schrag, 2010). Так как потоки Mg и Ca обычно связаны с углеродом, изотопный состав Mg и Ca может отображать и глубинные процессы углеродного обмена (DePaolo, 2004; Huang et al., 2015).

Ввиду широкого применения изотопных систем карбонатов в качестве геохимических трассеров, вплоть до настоящего времени продолжают исследования по определению и уточнению их факторов изотопного фракционирования (Schmidt et al., 2005; Schauble et al., 2006; Chacko, Deines 2008; Rustad et al., 2010; Schauble et al., 2011; Wang et al., 2017 и др.). При этом все большее внимание уделяется неэмпирическим (ab-initio) расчетам, основанным на определениях β-факторов

разных фаз с использованием теории функционала плотности (DFT), которые могут устранить сложности и неопределенности, присущие эмпирическим и/или экспериментальным методам (например, проблемы достижения и доказательства изотопных равновесий).

Цель настоящей работы состоит в определении совокупности β-факторов ¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C, ⁴⁴Ca/⁴⁰Ca, ²⁶Mg/²⁴Mg для Ca и Mg карбонатов (кальцита, магнезита, доломита и арагонита) методом “замороженных фононов” DFT в сравнении с ранее полученными результатами. Применение единого подхода для характеристики разных изотопных систем может нивелировать неопределенности, которые могут обуславливаться применением разных методов (в том числе, разных DFT методов) при оценках факторов изотопного фракционирования. Получение разными методами близких значений β-факторов может свидетельствовать о надежности результатов. Также в работе оценивается влияние давления на изотопное фракционирование ¹⁸O/¹⁶O и ¹³C/¹²C.

РАСЧЕТ β-ФАКТОРОВ

Фракционирование изотопов между фазами A и B определяется величиной $\alpha_{AB} = R_A/R_B$, R – отношения содержания изотопов в соответствующих фазах. Используя общепринятые обозначения через величину относительного содержания изотопов, δ, можно записать $\alpha_{AB} = (\delta_A + 1000)/(\delta_B + 1000)$.

Значение равновесного α_{AB} можно определить на основе частот колебаний разных изотопологов (и далее рассчитанных приведенных отношений статистических сумм, или “ β -факторов”), так что при изотопном равновесии $10^3 \ln \alpha_{AB} = 1000 \ln \beta_A - 1000 \ln \beta_B$ (Bigeleisen, Mayer, 1947). Значения β -факторов кристаллических фаз в гармоническом приближении:

$$\ln \beta = \frac{1}{N_q} \sum_{\{q\}} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{3N_{at}} \ln \left(\frac{v_{q,i}^* \sinh \left(\frac{h v_{q,i}}{2kT} \right)}{v_{q,i} \sinh \left(\frac{h v_{q,i}^*}{2kT} \right)} \right) \right], \quad (1)$$

где $v_{q,i}$ – частоты колебаний с волновым вектором \mathbf{q} первой зоны Бриллюэна и индексом фононной ветви i от 1 до $3N_{at}$ (N_{at} – количество атомов). T – температура, h и k – постоянные Планка и Больцмана, N – число атомов, подвергающегося изотопному замещению, $N\mathbf{q}$ – количество векторов \mathbf{q} учитываемых при суммировании. Надстрочный индекс * относится к более тяжелому изотопу. В выражении (1) учитывается, что в высокотемпературном пределе изотопное фракционирование отсутствует.

Частоты $v_{q,i}$ вычислены методом “замороженных фононов” (CRYSTAL17, Dovesi et al., 2018) (Приложение), с использованием полноэлектронных орбиталей гауссового типа и применением метода расширенных ячеек для увеличения $N\mathbf{q}$ и достижения достаточной точности вычисления. Достоверность проведенных вычислений подтверждается сравнением с экспериментальными данными как по кристаллографическим параметрам ячеек (отклонения от параметров решетки, полученных экспериментально, не превышают 1.5%), так и по отклонениям частот (см. ниже).

Частоты колебаний определены для расширенных ячеек, соответствующих симметричным преобразованиям исходных (примитивных) ячеек (Приложение) с увеличением их объема (и количества волновых векторов, учитываемых при суммировании) в 16 раз (для кальцита, магнезита и доломита) и 8 раз (для арагонита), что обеспечивает практическую (с точностью не менее 0.01 при температурах выше 0°C) сходимость определения β -факторов.

Для оценки достоверности расчетов, полученные частоты сопоставлены с экспериментальными данными для изотопологов с природным отношением изотопов (табл. 1).

Спектры всех карбонатов в центре зоны Бриллюэна ($\mathbf{q} = 0$) делятся на две группы (Bottinga, 1968; Deines, 2004; Valenzano et al., 2007). Частоты больше $\approx 700 \text{ см}^{-1}$ определяют “внутренние” коле-

бательные моды CO_3 , а частоты меньше $\approx 400 \text{ см}^{-1}$ соответствуют “внешним”, относительно группы CO_3 , модам. Максимальные расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями частот ранее отмечалось особенно для “внешних” низкочастотных колебаний (например, для кальцита, отклонение низкочастотных колебательных мод A_{2u} на 33.7 см^{-1} и E_u на 22.4 см^{-1}), что связывается или с проблемами экспериментальных определений при низких длинах волн, или с влиянием дисперсионных взаимодействий (Valenzano et al., 2007). Максимальные расхождения колебательных мод арагонита (табл. 1Б) объясняется их нестабильностью (“мягкие” моды, Carter et al., 2013) и выраженной зависимостью данных мод от объема решетки. Для удобства сопоставлений с ранее полученными результатами приведено среднее квадратичное отклонение вычисленных частот (Δ_{MSWD}) относительно экспериментальных данных (табл. 1). Без учета аномальных значений Δ_{MSWD} составляет 5.3 см^{-1} (кальцит), 6.9 см^{-1} (магнезит) и 9.7 см^{-1} (доломит). Среднее квадратичное отклонение вычисленных частот арагонита составляет 7.6 см^{-1} (11.5 см^{-1} с учетом аномальных мод). Более показательное сопоставление с учетом регрессионной зависимости между вычисленными и экспериментальными (по ИК- или Рамановским спектрам) частотами $\omega_i^{\text{exp}} = SF\omega_i$, где SF – так называемый масштабный фактор – коэффициент линейной регрессии между вычисленными и наблюдаемыми частотами (Schauble, Young, 2021). Масштабный фактор определяет систематическое отклонение вычисленных значений частот относительно экспериментальных и в ряде случаев используется в качестве поправки вычисленных частот и, соответственно, величин β -факторов (см. ниже). Полученные SF отклоняются от единицы не более чем на 0.1–0.4% (табл. 1), а среднее квадратичное отклонение отношений $\omega_i/\omega_i^{\text{exp}}$ от единицы составляет 0.015–0.05.

Для определения β -факторов и их температурных зависимостей 1) для каждой фазы вычислены изменения частот при изотопных замещениях, 2) по формуле (1) для температур от 0 до 1500°C с шагом 10°C определены $1000 \ln \beta$, которые интерполированы с использованием полинома $1000 \ln \beta = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$ (табл. 2). Ошибка аппроксимации кубическим полиномом во всех случаях не превышает 0.02‰ при температурах выше 100°C и 0.03‰ при температурах выше 0°C ($R^2 > 0.999$). По представленным данным можно определить факторы изотопного фракционирования между карбонатами, карбонатами и H_2O – CO_2 флюидами, а также другими фазами с уже известными β -факторами.

Влияние отклонения вычисленных значений частот от экспериментальных спектров на β -факторы можно оценить с помощью масштабного фактора SF . Коэффициенты a , b и c кубического полинома $1000\ln\beta$ пропорциональны начальным моментам функции распределения по фоновым частотам $2i$ (Поляков и др., 2019; Shiryaev et al., 2020), поэтому при пропорциональном изменении всех частот на фактор SF , $a^{SF} = aSF^2$, $b^{SF} = bSF^4$, $c^{SF} = cSF^6$. Полученные в работе значения SF кальцита, магнезита, доломита (табл. 1А) составляют 1.0005–1.0020 и не приводят к скольконибудь значительному изменению величин β (табл. 2). Скорректированные с учетом масштабного фактора значения $1000\ln\beta$ по кислороду кальцита отличаются на 0.4 при $T = 0^\circ\text{C}$ и на 0.08 при 500°C . Для углерода соответствующие изменения составляют 0.7 при $T = 0^\circ\text{C}$ и 0.15 при 500°C . Для арагонита (табл. 1Б) $SF = 0.996$ и соответствующие отличия составляют 0.7–0.15 (0– 500°C , $1000\ln\beta^{18}\text{O}$) и 1.4–0.25 (0– 500°C , $1000\ln\beta^{13}\text{C}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение с расчетами β -факторов, выполненными полуэмпирическими методами и “из первых принципов” и изотопным фракционированием в экспериментах

В табл. 2 для сравнения приведены данные расчетов β -факторов карбонатов с использованием значений экспериментально наблюдаемых частот (согласование силовых постоянных с экспериментальными частотами: Chacko et al., 1991; Deines, 2004; Chacko, Deines, 2008, применение унифицированных правил при оценках изотопных сдвигов частот: Clayton, Kieffer, 1991 – далее условно для краткости “полуэмпирические” методы определения β -факторов), а также неэмпирическими (“*ab-initio*”) методами с применением базиса плоских волн (*DFPT* – теории возмущений функционала плотности, Schauble et al., 2006; Schauble, 2011) и других *DFT* методов (Rustad et al., 2010). Учитывая вероятное взаимодействие с углекислотой при образовании карбонатов, в таблице также приведены значения $1000\ln\beta_{\text{CO}_2}$.

Полученные результаты во многих случаях близки *ab-initio* вычислениям *DFPT* (Schauble et al., 2006). Максимальные расхождения проявляются для магнезита ($1000\ln\beta^{18}\text{O}^1$ и $1000\ln\beta^{13}\text{C}$ при температурах 0– 200°C отличаются, соответственно на 0.3–0.2 и 1.9–1.0, сплошные линии на рис. 2). Для кальцита результаты отличаются на 0.8–0.2 (0– 200°C) ($1000\ln\beta^{18}\text{O}$) и на 0.5 (0°C) – 0.2 (200°C) ($1000\ln\beta^{13}\text{C}$); для доломита в этом же интервале

температуры – на 1.1–0.5 ($1000\ln\beta^{18}\text{O}$) и 0.1–0.2 ($1000\ln\beta^{13}\text{C}$), для арагонита – на 0.5–0.1 ($1000\ln\beta^{18}\text{O}$) и 0.9–0.4 ($1000\ln\beta^{13}\text{C}$). Применение единого масштабного множителя (Schauble, Young, 2021) дает несколько большие значения $1000\ln\beta^{18}\text{O}$ (отличие в интервале 0– 200°C составляет 0.9–0.6). Результаты полуэмпирических расчетов в том же интервале отклоняются (пунктирные линии на рис. 2) для магнезита на 1–2, (и до более высоких температур), доломита 0.10–0.08 и арагонита 1.1–0.7. $1000\ln\beta^{18}\text{O}$ кальцита при температурах до 100°C отличаются более существенно (до нескольких единиц). Все β -факторы по углероду, определенные полуэмпирическим методом (Deines, 2004), существенно отличаются от результатов расчетов из первых принципов (штриховые линии на рис. 2). Расхождение может обуславливаться выбором частот (ν_3 , Mironenko et al., 2018).

Согласование расчетов *DFT* с экспериментальными данными может быть критичным при оценке достоверности различных методов. Возможные ошибки и расхождения методов *DFT* обуславливаются неизбежными приближениями при выборе обменно-корреляционных функционалов взаимодействия электронов, базисных функций для описания атомов, численными ошибками при расчетах. Ошибки экспериментальных результатов нередко вызываются проблемами достижения и контроля изотопного равновесия, возможным перераспределением изотопов при охлаждении, влиянием других физико-химических условий экспериментов (давление, составы реагентов). На рис. 3 показаны результаты сравнения факторов изотопного фракционирования кислорода и углерода в системе карбонат- CO_2 , полученными методами *DFT*, расчетами по модельным спектрам, с наиболее представительными результатами экспериментов прямого обмена, а также осаждения карбонатов (кальцита). Расчетные значения факторов фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между CO_2 и кальцитом практически не отличается от “эталонных” экспериментальных результатов (Chacko et al., 1991). Результаты других экспериментов отклоняются более существенно (более чем на +1.5‰ при T 350– 610°C , O’Neil, Epstein, 1966, –1...–1.5‰, T 500– 900°C , Scheele, Hoefs, 1992). Можно отметить, что результаты вычислений по модельным спектрам (Поляков, 2008) также соответствуют результатам *DFT*. Известные экспериментальные определения фракционирования $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между CO_2 и доломитом недостаточно представительны. При T 350– 610°C отклонения составляют до +1‰ (O’Neil, Epstein, 1966), при более низких температурах – около $\pm 0.5\%$ (Horita, 2014). Известные экспериментальные данные по обмену $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ между карбонатами и CO_2 в целом удовлетворительно согласуются с расчетными (рис. 3в–3д). Выраженные отличия экспери-

¹ Здесь и далее ^{18}O , ^{13}C , ^{26}Mg , ^{44}Ca в выражениях для факторов фракционирования и β -факторов обозначают замещение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$, $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, соответственно.

Таблица 1. Вычисленные частоты колебаний карбонатов ω (см^{-1}) для единичных ячеек ($Nq = 1$)

А. Тригональные карбонаты

Симм моды	Кальцит			Магнезит			Симм моды	Доломит		
	НР	[1]	Δ	НР	[1]	Δ		НР	[2]	Δ
A1g	1084.7	1086	1.3	1102.4	1096	-6.4	Ag	234.6	229	5.6
A1u	284.5	—	—	372.1	—	—	Ag	336.2	340	1.2
A1u	1085.4	—	—	1096.7	—	—	Ag	888.3	881.7	8.3
A2g	192.3	—	—	295.6	—	—	Ag	1097.4	1098.1	-1.6
A2g	310.4	—	—	360.8	—	—	Au	170.2	145	24.2
A2g	882.0	—	—	888.3	—	—	Au	310.7	320	-3.3
A2u	125.7	92	-33.7	239.4	230	-9.4	Au	354.2	408	-6.8
A2u	296.2	303	6.8	355.0	362	7.0	Au	878.1	880	-0.9
A2u	874.0	872	-2.0	880.1	876	-4.1	Au	1098.2	1098.1	-1.8
Eg	157.1	156	-1.1	207.6	212	4.4	Eg	175.7	176	-0.3
Eg	276.7	284	7.3	322.9	332	9.1	Eg	294.7	301	-6.3
Eg	710.6	712	1.4	737.4	735	-2.4	Eg	722.7	723	-1.3
Eg	1431.8	1434	2.2	1454.7	1460	5.3	Eg	1436.4	1442	-7.6
Eu	124.4	102	-22.4	237.5	225	-12.5	Eu	166.1	159	16.1
Eu	219.7	223	3.3	298.5	301	2.5	Eu	253.4	252	-1.6
Eu	287.3	297	9.7	344.4	356	11.6	Eu	334.6	340	-10.4
Eu	711.2	712	0.8	746.5	747	0.5	Eu	726.4	723.9	-1.6
Eu	1398.9	1407	8.1	1434.1	1436	1.9	Eu	1414.9	1417	-20.1
Δ_{MSWD}	—	—	12.2/5.3*	—	—	6.9	—	—	—	9.7
$\Delta(\omega_i/\omega_i^{\text{exp}})$	—	—	0.127/0.015*	—	—	0.025	—	—	—	0.055
R^2	0.99974	—	—	0.99992	—	—	—	0.99962	—	—
SF	1.00219	—	—	1.00055	—	—	—	1.00264	—	—
σSF	0.00464	—	—	0.00258	—	—	—	0.00477	—	—

Таблица 1. Окончание

Б. Арагонит							
Симм. моды	НР	[3]	Δ	Симм. моды	НР	[3]	Δ
Ag	148.5	141.5	7.0	B3u	57.6	105.4	-47.8
Ag	160.8	160.5	0.3	B3u	156.3	164.2	-7.9
Ag	194.6	193.8	0.8	B3u	194.6	219.9	-25.3
Ag	203.2	213.5	-10.3	B3u	696.9	699.8	-2.9
Ag	278.1	283.5	-5.4	B3u	1444.2	1444.5	-0.3
Ag	703.2	704.9	-1.7	B2g	97.7	122.5	-24.8
Ag	862.3	853	9.3	B2g	165.6	179.6	-14.0
Ag	1095.2	1085.5	9.7	B2g	175.9	189.5	-13.6
Ag	1474.9	1463	11.9	B2g	269.7	271.5	-1.8
B1g	93.5	112.6	-19.1	B2g	700.8	700.6	0.2
B1g	149.9	151.7	-1.8	B2g	1414.1	—	—
B1g	196.8	—	—	B2u	172.5	183.1	-10.6
B1g	212.3	213.9	-1.6	B2u	208.5	207.8	0.7
B1g	705.1	705.7	-0.6	B2u	267.7	259.2	8.5
B1g	1463.1	1461.5	1.6	B2u	286.9	286.9	0.0
B1u	146.8	144.4	2.4	B2u	718.1	718.3	-0.2
B1u	197.8	208.6	-10.8	B2u	861.4	852.2	9.2
B1u	243.4	249.5	-6.1	B2u	1092.8	1082.8	10.0
B1u	292.2	298	-5.8	B2u	1471.0	—	—
B1u	711.1	712.4	-1.3	Au	62.7	—	—
B1u	912.8	908.8	4.0	Au	131.7	—	—
B1u	1092.8	1082.8	10.0	Au	141.7	—	—
B1u	1475.1	1466.6	8.5	Au	259.4	—	—
B3g	181.3	178.8	2.5	Au	691.5	—	—
B3g	206.6	205.1	1.5	Au	1391.6	—	—
B3g	247.9	246.8	1.1				
B3g	259.6	259.5	0.1				
B3g	278.0	—	—				
B3g	713.7	715.8	-2.1				
B3g	911.6	908	3.6				
B3g	1091.5	1085	6.5				
B3g	1592.7	1574	18.7				
Δ _{MSWD}	—	—	11.5/7.6*				
Δ(ω _i /ω _i ^{exp})	—	—	0.050				
R ²	0.99976	—	—				
SF	0.99604	—	—				
σSF	0.00228	—	—				

Примечания. НР – настоящая работа, Δ = ω_i – ω_i^{exp}, среднеквадратичные отклонения Δ_{MSWD} = √(1/n ∑ (ω_i – ω_i^{exp})²),

Δ(ω_i/ω_i^{exp}) = √(1/n ∑ (1 – ω_i^{exp}/ω_i)²), SF – масштабный фактор, σ_{SF} – стандартное отклонение масштабного фактора, R² – коэф-

фициент детерминации. Индексы Δ_{MSWD} и Δ(ω_i/ω_i^{exp}) приведены с учетом и без учета (*) резко выделяющихся мод (Valenzano et al., 2007). Экспериментальные данные: [1] – Hellwege et al. (1970), [2] – Zhuravlev, Atuchin (2020) и ссылки там же), [3] – Carteret et al. (2013).

В соответствии с неприводимыми представлениями группы R^{-3c} (кальцит, магнезит) 27 мод колебаний в точке Г (без учета акустических мод) делятся на:

Γ_{tot} (cal, mgs) = A_{1g} ⊕ 2A_{1u} ⊕ 3A_{2g} ⊕ 3A_{2u} ⊕ 4E_g ⊕ 5E_u; A_{1g} и E_g моды активны в спектрах Рамана, A_{2u} и E_u активны в инфракрасных спектрах, A_{1u} и A_{2g} спектроскопически неактивны (немые моды). Для доломита (пространственная группа R⁻³):

Γ_{tot} (dol) = 4E_g ⊕ 4A_g ⊕ 5E_u ⊕ 5A_u. Все моды активны либо в Рамановском (A_g, E_g), либо в инфракрасном спектрах (A_u, E_u).

Для арагонита (пространственная группа Pnma):

Γ_{tot} (arg) = 9A_g ⊕ 6A_u ⊕ 6B_{1g} ⊕ 8B_{1u} ⊕ 9B_{2g} ⊕ 5B_{2u} ⊕ ⊕ 6B_{3g} ⊕ 8B_{3u}

Моды A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g} активны в Рамановском спектре, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} активны в инфракрасном спектре, моды Au спектроскопически неактивны.

Таблица 2. Температурные зависимости $1000\ln\beta$ карбонатов

Фаза	Метод определения	Коэффициенты полинома		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$1000\ln\beta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$				
Кальцит	Настоящая работа	11.61731	-0.35135	0.00896
	Настоящая работа, SF	11.66034	-0.35444	0.00908
	Chacko et al., 1991	11.781	-0.35389	0.00871
	Clayton, Kieffer, 1991	11.60262	-0.420	0.0158
	Chacko, Deines, 2008	11.57341	-0.36065	0.00921
	Schauble et al., 2006	11.82380	-0.35494	0.00903
	Schauble, Young, 2021	11.46663	-0.37432	0.00978
	Поляков, 2008	12.41005	-0.31930	0.00736
Кальцит-II Магнезит	Настоящая работа	12.61359	-0.36714	0.00928
	Настоящая работа	12.62741	-0.38147	0.00983
Доломит	Настоящая работа, SF	13.02103	-0.38231	0.00986
	Chacko, Deines, 2008	12.69857	-0.40248	0.01026
	Schauble et al., 2006	12.80697	-0.38774	0.00999
	Schauble, Young, 2021	12.06980	-0.39928	0.01049
	Настоящая работа	12.13264	-0.36695	0.00936
	Настоящая работа, SF	12.16397	-0.37078	0.00951
	Chacko, Deines, 2008	11.99693	-0.37396	0.00952
	Schauble et al., 2006	12.32338	-0.36261	0.0092
Арагонит	Schauble, Young, 2021	11.72965	-0.38883	0.01021
	Настоящая работа	11.63702	-0.36723	0.00952
	Настоящая работа, SF	11.86253	-0.36145	0.00930
	Chacko, Deines, 2008	11.64129	-0.37983	0.00991
CO ₂	Schauble et al., 2006	11.82977	-0.36644	0.00945
	Schauble, Young, 2021	15.95360	-0.38375	0.01015
	Chacko, Deines, 2008	15.76702	-0.86793	0.02842
	Schauble, Young, 2021	15.65118	-0.85830	0.02816
	Richet et al., 1977	15.65118	-0.78419	0.023637
	Chacko et al., 1991	15.85281	-0.83525	0.026319
$1000\ln\beta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$				
Кальцит	Настоящая работа	24.74146	-1.08046	0.03137
	Настоящая работа, SF	24.85017	-1.08998	0.03179
	Chiba et al., 1991	23.63778	-1.78256	0.06211
	Deines 2004	24.65515	-1.01049	0.02908
	Schauble et al., 2006	24.40024	-1.07872	0.03121
	Поляков, 2008	25.03234	-1.03831	0.02928
	Кальцит-II Магнезит	Настоящая работа	25.86077	-1.11145
Настоящая работа		25.88910	-1.17126	0.03461
Настоящая работа, SF		24.63918	-1.17383	0.03472
Deines, 2004		25.56288	-1.07421	0.03127
Доломит	Schauble et al., 2006	25.04203	-1.14462	0.03355
	Настоящая работа	25.17241	-1.11104	0.03228
	Настоящая работа, SF	23.96752	-1.12264	0.03278
	Deines, 2004	25.06682	-1.02807	0.02965
	Schauble et al., 2006	25.11985	-1.1081	0.03225
Арагонит	Настоящая работа	24.92147	-1.11919	0.03277
	Настоящая работа, SF	24.48351	-1.10158	0.03200
	Deines, 2004	25.03292	-1.08524	0.03185
CO ₂	Schauble et al., 2006	26.81889	-1.10928	0.03231
	Richet et al., 1977	26.85167	-1.61264	0.053374
	Polyakov, Kharlashina, 1995	26.85167	-1.64709	0.055329
	Chacko et al., 1991	27.55094	-1.78103	0.062031

Таблица 2. Окончание

Фаза	Метод определения	Коэффициенты полинома		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$1000\ln\beta^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$				
Магнезит	Настоящая работа	2.00812	−0.01328	0.00021
	Настоящая работа, <i>SF</i>	2.1078	−0.01331	0.00021
	Rustad et al., 2010	2.01280	−0.0102	
	Schauble et al., 2011	2.06924	−0.01295	0.00017
Доломит	Настоящая работа	2.08001	−0.01314	0.00020
	Настоящая работа, <i>SF</i>	2.3226	−0.01328	0.00020
	Rustad et al., 2010	2.11540	−0.0115	
	Schauble et al., 2011	2.11540	−0.01295	0.00017
$1000\ln\beta^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$				
Кальцит	Настоящая работа	1.27701	−0.00591	0.00010
	Настоящая работа, <i>SF</i>	1.4714	−0.00597	0.00010
	Rustad et al., 2010	1.33152	−0.0053	
	Поляков, 2008	1.34175	0.005602	−0.00051
Кальцит-II	Настоящая работа	1.22075	−0.00692	0.00012
Доломит	Настоящая работа	1.22711	−0.00599	0.00010
	Настоящая работа, <i>SF</i>	1.2748	−0.00605	0.00010
	Rustad et al., 2010	0.97924	−0.0041	
	Арагонит	Настоящая работа	0.97151	−0.00496

Примечания. *SF* – частоты скорректированы с учетом масштабного множителя (табл. 1).

Параметры *DFT* расчетов: Schauble et al., 2006: теория возмущений функционала плотности (*DFPT*), псевдопотенциалы плоских волн (*PW-PP*), функционал Perdew-Becke-Ernzerhof (*PBE*). Schauble, Young, 2021: присоединенные плоские волны (*PAW*), функционал *PBE*, использован единый масштабный множитель $SF = 1.043$. Schauble et al., 2011: *DFPT*, *PP*, *PBE*. Rustad et al., 2010: функционал *B3LYP*, *PW-PP*. Все данные приведены к кубическим полиномам $1000\ln\beta$ от $x = 10^6/T^2$ (K^{-2}).

Кальцит-II – высокобарическая моноклинная ($C2/m$) модификация $CaCO_3$. Для удобства сравнения все результаты пересчитаны к полиному $1000\ln\beta = ax + bx^2 + cx^3$, $x = 10^6/T^2$ (K^{-2}).

ментов (до $\pm 1\%$) наблюдаются при повышенных температурах ($>500^\circ C$) при обмене кальцит- CO_2 (Scheele, Hoefs, 1992).

Теоретические факторы фракционирования (*DFT* – сплошные, на основе модельных спектров – пунктирные линии) рассчитаны относительно $1000\ln\beta_{CO_2}$ (Chacko et al., 1991). Kг – настоящая работа, *DFT* – усредненные результаты, SGE (Schauble et al., 2006), остальные обозначения – см. рис. 2. Экспериментальные данные (точечные линии): Ног (Horita, 2014); НеЕр (O’Neil, Epstein, 1966), СсНо (Scheele, Hoefs 1992), RGM (Romanek et al., 1992), Ros (Rosenbaum, 1994, залитый треугольник), JL (Jiménez-López et al., 2001, залитый кружок), Pol (Поляков, 2008). PMA – (база данных *GEOSCHEQ ISOTOPE*, Поляков и др., 2021). Тройная сплошная линия (б) – совпадающие результаты CO_2 -доломит (Kг, *DFT*, CD). Затемненные квадраты (б) – Ног (показаны результаты при 100 и $150^\circ C$, данные для $250^\circ C$ существенно варьируют, вероятно их искажение, Horita, 2014). В интервале $20-60^\circ C$ экспериментальные определения $1000\ln\alpha_{CO_2}$ при осаждении

кальцита (Emrich et al., 1970) практически совпадают с результатами *DFT* расчетов (на рис. 3в линии сливаются).

Сравнение вычисленного фракционирования $^{18}O/^{16}O$ между карбонатами (кальцитом, доломитом) и H_2O с экспериментальными данными представлено на рис. 4. При температурах меньше $100^\circ C$ вычисленные $1000\ln\alpha^{18}O$ кальцит- H_2O (рис. 4а) практически совпадают с экспериментальными результатами (O’Neil et al., 1969), а при температурах менее $20^\circ C$ – с результатами (Horita, Clayton, 2007). Значения $1000\ln\alpha^{18}O$ доломит- H_2O отличаются незначительно (0.1–0.2%) от оценок, основанных на комбинации экспериментальных результатов (Horita, 2014). При T $200-350^\circ C$ (рис. 4б) отклонение оценок с применением β -факторов жидкой воды (Schauble, Young, 2021) дает отклонения около -0.5% относительно экспериментальных определений (O’Neil et al., 1969) и при $T > 350^\circ C$ расхождения оценок фактора фракционирования увеличиваются. При расчетах с использованием β -факторов водяного пара отклонения уменьшаются практически до нуля

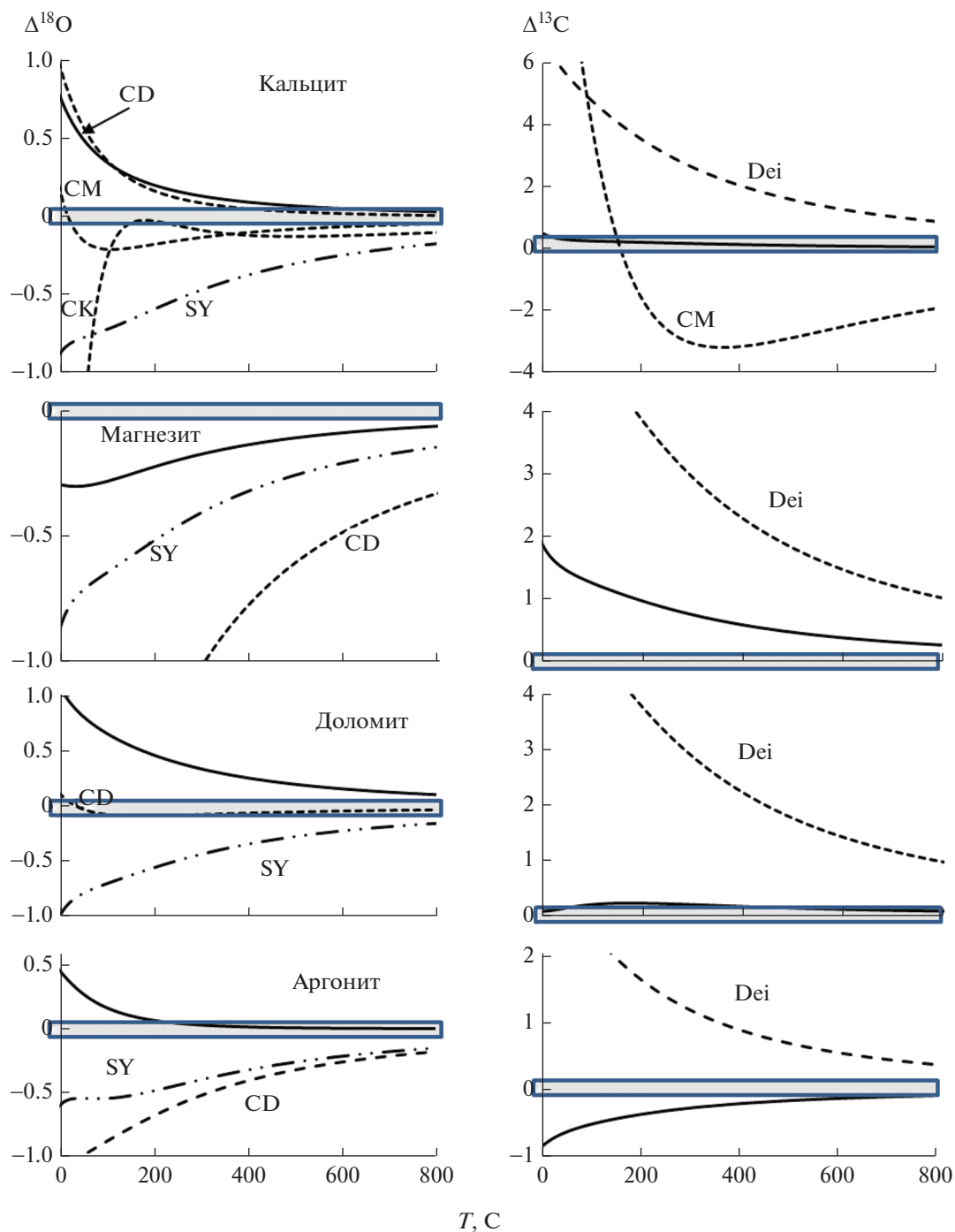


Рис. 2. Сравнение $1000 \ln \beta$ карбонатов, полученных DFT и полуэмпирическими методами. $\Delta^{18}\text{O}$ и $\Delta^{13}\text{C}$ по вертикальным осям – отличия $1000 \ln \beta^{18}\text{O}$ и $1000 \ln \beta^{13}\text{C}$ результатов настоящей работы и другими данными: сплошная линия на всех графиках (Schauble et al., 2006); SY (Schauble, Young, 2021); CD (Chacko, Deines, 2008); CM (Chacko et al., 1991); CK (Clayton, Kieffer, 1991); Dei (Deines, 2004). Данные настоящей работы приведены с учетом масштабного множителя. Области совпадения результатов ($\Delta \approx 0$) затемнены.

(приближение к критическому состоянию H_2O). Аналогично, при T до 300–350°C вычисленные значения $1000 \ln \alpha^{18}\text{O}$ приближается к экспериментальным при равновесии доломита с водяным

паром, а при $T > 350^\circ\text{C}$ – при равновесии доломита с H_2O в надкритическом состоянии (рис. 4б).

Теоретические факторы фракционирования (кальцит- H_2O – сплошные, доломит- H_2O –

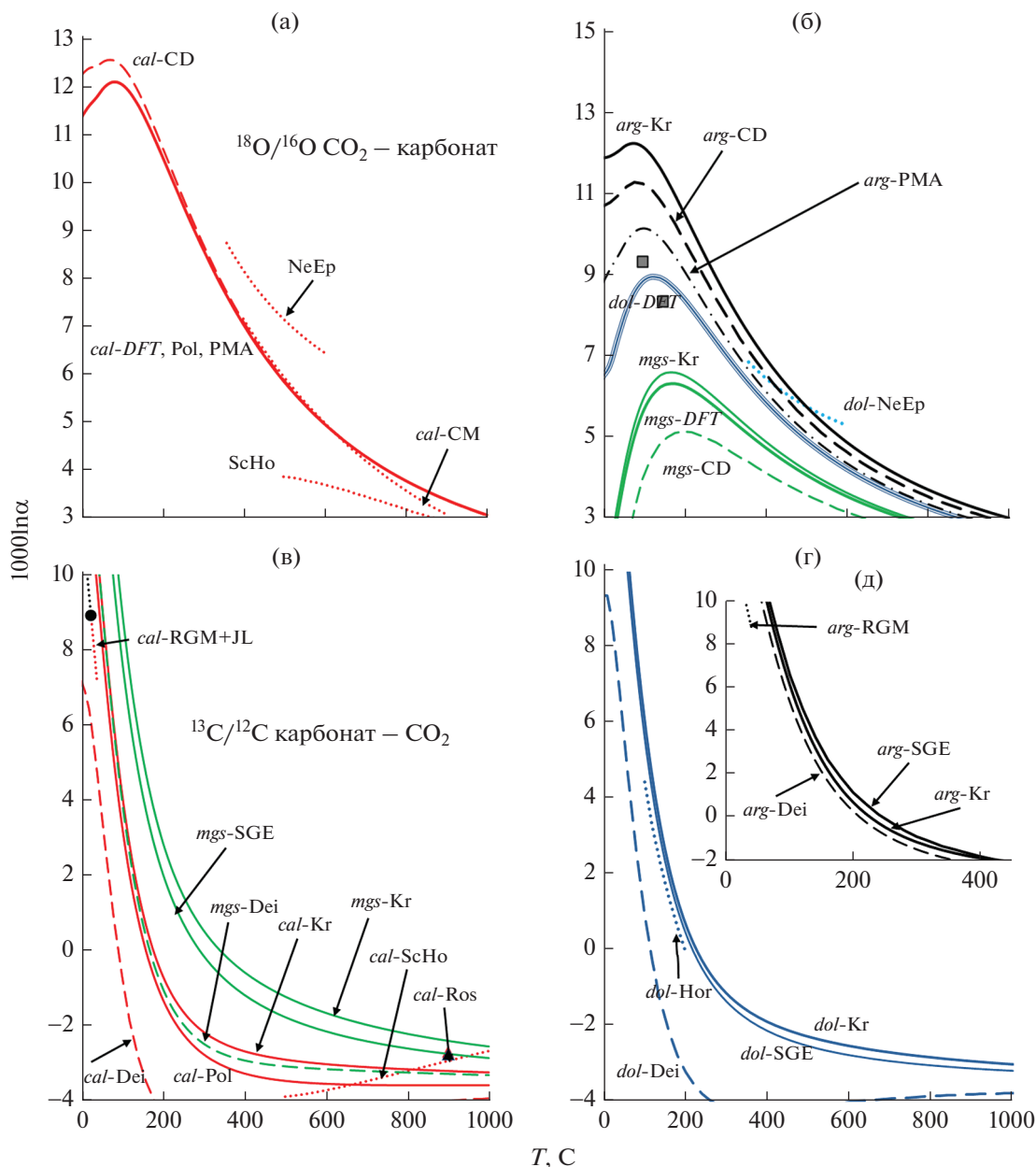


Рис. 3. Фракционирование изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (а, б) и $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (в, г, д) между карбонатами и CO_2 .

штрихпунктирные линии) рассчитаны относительно $1000\ln\beta_{\text{H}_2\text{O}}$ (Schauble, Young, 2021: жидкой воды – H_2OL , водяного пара – H_2OV , надкритической фазы – H_2Osc).

Экспериментальные данные по кальциту (пунктирные линии): NCM (O’Neil et al., 1969), KNH (Kim et al., 2007), HC (Horita, Clayton, 2007) и доломиту (штриховая линия): Hor (Horita, 2014), NC (Norton, Clayton, 1966). Результаты Kim, O’Neil, 1997 совпадают с HC и на рисунке не показаны.

В целом можно отметить, что расхождение оценок, полученных “из первых принципов” в

ряде случаев меньше, чем отклонения различных экспериментальных данных между собой. Минимальное расхождение получено по фракционированию $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в системе кальцит- CO_2 (эксперименты Chacko et al., 1991), более выражены отличия факторов фракционирования $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. На определение величины изотопного фракционирования карбонатов с H_2O существенно влияет различие β -факторов в зависимости от условий (жидкость, пар, надкритическое состояние).

Вычисленные β -факторы “нетрадиционных” изотопов магния ($1000\ln\beta^{26}\text{Mg}$) для магнезита практически совпадают с результатами *DFPT*

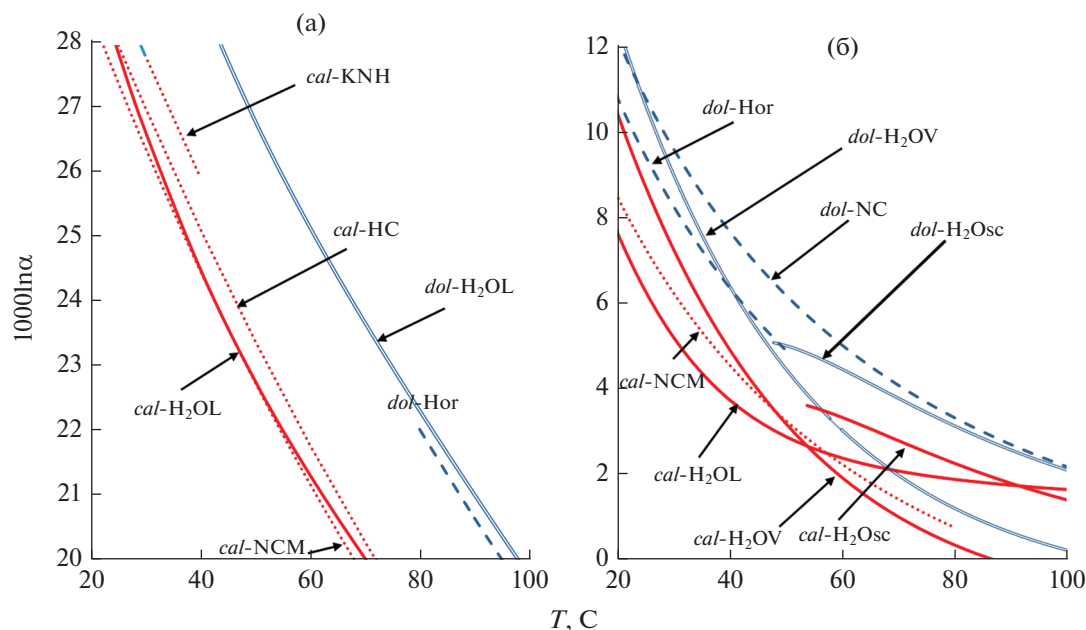


Рис. 4. Фракционирование изотопов $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (а: 20–100°C; б: 200–600°C) между карбонатами и H_2O .

(Schauble, 2011), для доломита отлечения составляют 0.5–0.2 (0–200°C). Отличие результатов других известных *DFT* вычислений (Rustad et al., 2010) составляет для магнезита 1.4–0.5 ($1000\ln\beta^{18}\text{O}$) и 3.1–1.1 ($1000\ln\beta^{13}\text{C}$) для доломита. Вычисленные в том же интервале температур $1000\ln\beta^{44}\text{Ca}$ отличаются на 2.5–0.9 (кальцит, Rustad et al., 2010) и 0.8–0.2 (доломит, там же).

Фракционирование магнезит – кальцит определяется выражениями (по данным табл. 2, с учетом масштабного множителя):

$$\begin{aligned} 10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{mgs-cal} &= 1.01010x - \\ &- 0.02787x^2 + 0.00078x^3, \\ 10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{mgs-cal} &= 1.14764x - \\ &- 0.08387x^2 + 0.00294x^3. \end{aligned} \quad (2)$$

Согласно (2), при 0°C равновесное изотопное фракционирование $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ между магнезитом и кальцитом достигает 10.4‰ (4.0‰ при 200°C), фракционирование $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ при 0°C составляет 7.4‰ (3.7‰ при 200°C). Для сравнения, по данным расчетов методом *DFPT* с применением базисных функций в виде плоских волн и псевдопотенциалов (Schauble et al., 2006) $10^3\ln\alpha^{18}\text{O}_{mgs-cal}(0^\circ\text{C}) = 11.4\%$, $10^3\ln\alpha^{13}\text{C}_{mgs-cal}(0^\circ\text{C}) = 6.0\%$. Таким образом отлечения результатов, полученных различными методами *DFT*, при низких температурах составляет 1‰ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) и 1.4‰ ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$). Резуль-

таты, полученные с использованием экспериментальных частот для определения силовых постоянных (Chacko, Deines, 2008; Deines, 2004) отличаются от результатов *DFT* более существенно: $10^3\ln\alpha^{18}\text{O}_{mgs-cal}(0^\circ\text{C}) = 14.0\%$, $10^3\ln\alpha^{13}\text{C}_{mgs-cal}(0^\circ\text{C}) = 7.1\%$. Отлечения температур, вычисленных с применением разных калибровок в диапазоне 0–200°C, возрастают и особенно существенны при сравнениях результатов *ab-initio* расчетов с полупырическими калибровками (Deines, 2004; Chacko, Deines, 2008), что обуславливается неоднозначным выбором частот при моделировании спектров.

При изоморфном вхождении Mg в решетку кальцита факторы изотопного фракционирования магнезит-кальцит в целом уменьшаются. Для корректировки β -факторов кальцита можно воспользоваться результатами определения $1000\ln\beta$ в зависимости от содержания Mg (рис. 5):

$$\begin{aligned} 1000 \ln \beta_{cal}(x, \text{Mg}) &= 1000 \ln \beta_{cal}(x) + \\ &+ \Delta 1000 \ln \beta_{cal}(\text{Mg}) = (a + \Delta a)x + (b + \Delta b)x^2 + (3) \\ &+ (c + \Delta c)x^3, \end{aligned}$$

где a , b , c – коэффициенты полиномиальной зависимости $1000\ln\beta$ без учета вхождения Mg в решетку кальцита (табл. 2), Δa , Δb , Δc – изменение указанных коэффициентов за счет вхождения Mg (рис. 3). Необходимо отметить, что отклонение от идеальности изоморфизма приводит к существенному отклонению от линейного соотношения $1000\ln\beta$ vs Mg_{cal} .

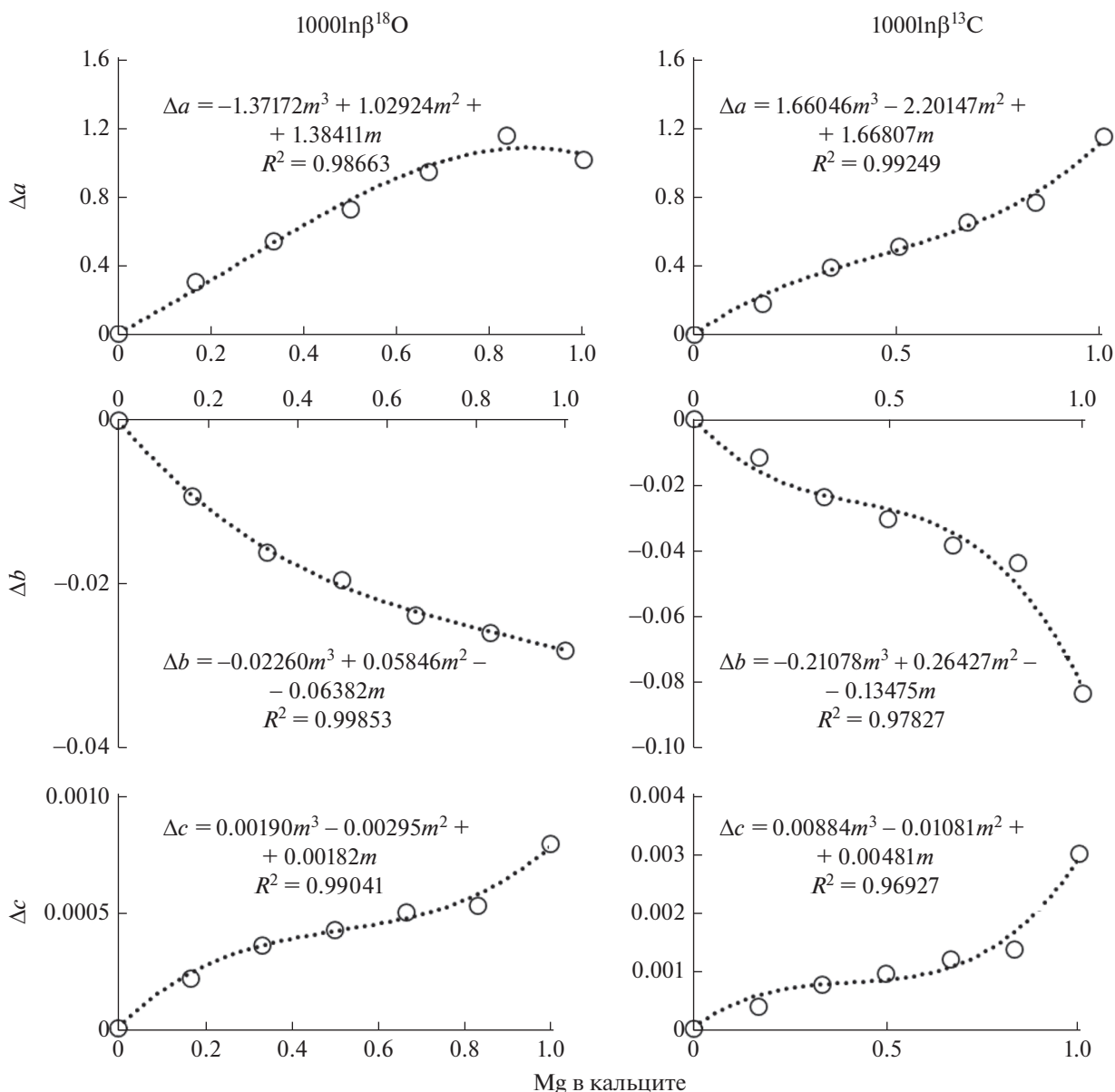


Рис. 5. $1000\ln\beta$ кальцита в зависимости от содержания Mg. Δa , Δb , Δc – изменение соответствующих коэффициентов полиномов температурной зависимости $1000\ln\beta$ кальцита (табл. 2) при мольной доле Mg в кальците, m .

Фракционирование изотопов кислорода и углерода между доломитом и кальцитом. Изотопный термометр доломит-кальцит – один из наиболее применяемых при изучении происхождения карбонатных пород. Термометр первоначально был откалиброван эмпирически (Goldsmith, Graph, 1958) на основе содержания Mg в кальците и кальцит-доломитового сольвуса. Экспериментальная калибровка (Sheppard, Schwartz, 1970) значительно отличается от эмпирической вследствие возможного перераспределения изотопов при охлаждении. Фракционирование изотопов в случае, если кальцит представлен чистым CaCO_3 ,

по результатам проведенных в настоящей работе расчетов дается выражениями:

$$\begin{aligned}
 10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{dol-cal} &= 0.51533x - 0.01634x^2 + \\
 &\quad + 0.00043x^3, \\
 10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{dol-cal} &= 0.43095x - 0.03268x^2 + \\
 &\quad + 0.00100x^3.
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

При этом $10^3\ln\alpha^{18}\text{O}_{dol-cal}$ (25°C) = 4.3‰, $10^3\ln\alpha^{13}\text{C}_{dol-cal}$ (25°C) = 2.1‰, что очень близко результатам других определений (Schauble et al., 2006 при 0°C отличаются на 0.3 и на 0.2‰ при

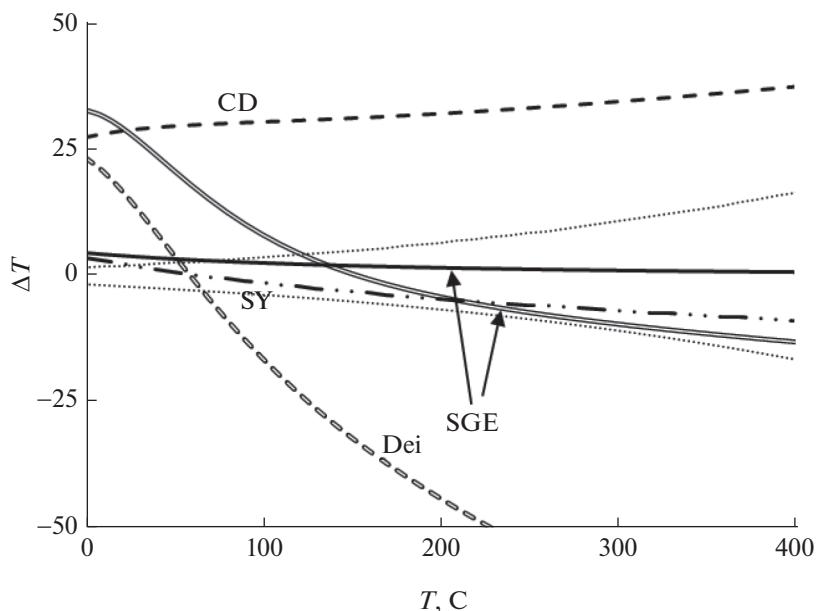


Рис. 6. Отклонение температуры по доломит-кальцитовому геотермометру относительно результатов настоящей работы. Одинарные линии – по распределению изотопов кислорода, двойные линии – по распределению изотопов углерода. Обозначения – см. рис. 2. Пунктиром ограничена область ошибки при измерении величин $\delta^{18}\text{O}$ с точностью $\pm 0.05\%$. Данные настоящей работы приведены с учетом масштабного множителя.

200°C), так что вычисленные в диапазоне 0–200°C температуры отличаются не более чем на 10–30°C (рис. 6).

Изоморфное замещение Ca на Mg в кальците, наблюдаемое как в условиях накопления осадков, так и при повышенных температурах, существенно влияет на изотопное фракционирование и должно учитываться при расчетах (Jiménez-López et al., 2004; Chacko, Deines, 2008). Если твердый раствор $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ идеальный, то справедливо соотношение:

$$10^3 \ln \alpha(\text{dol-cal}) = 1000 \ln \beta_{\text{dol}} - 1000 \ln \beta_{\text{cal}} - (1000 \ln \beta_{\text{mgs}} - 1000 \ln \beta_{\text{cal}}) m, \quad (5)$$

где m – мольная доля магния в кальците. Результаты близки экспериментальным значениям изотопного фракционирования при синтезе Mg-кальцита (при 25°C $10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}$ возрастает 0.17‰ на моль MgCO_3 , Jiménez-López et al., 2004) и составляют при той же температуре 0.13‰ на моль MgCO_3 . Учитывая, особенно с увеличением содержания Mg, отклонение от идеальности, при вычислениях факторов изотопного фракционирования (рис. 5) вместо линейного соотношения (5) справедливы более сложные зависимости:

$$10^3 \ln \alpha(\text{dol-cal}) = 1000 \ln \beta_{\text{dol}} - 1000 \ln \beta_{\text{cal}}(x, \text{Mg}), \text{ где } 1000 \ln \beta_{\text{cal}}(x, \text{Mg}) \text{ определяется соотношением (3).}$$

Согласно полученным в настоящей работе данным, равновесное фракционирование изото-

пов магния между магнетитом и доломитом при низкой T (0°C) составляет -0.98% , а при 200°C – 0.32% . Другие оценки составляют, соответственно -1.36 , -0.46% (Schauble et al., 2006) и -2.64 , -0.93% (Rustad et al., 2010). Фракционирование изотопов кальция по нашим результатам составляет 0.42% (*cal-dol*), 4.55% (*cal-arg*) при 0°C и, соответственно 0.13 и 1.60 при 200°C. Другие оценки составляют 1.27 и 0.44 (*cal-dol* 0 и 200°C, Wang et al., 2017), 2.42 , 0.85 (Rustad et al., 2010). В паре *cal-arg* разброс менее значительный (4.55 vs 3.33 Wang et al., 2017 при 0°C).

Влияние давления на β -факторы карбонатов

Влияние давления на β -факторы определяется посредством равенства:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \approx -\frac{1}{K_T} \left(\frac{\Delta \ln \beta}{\Delta \ln V}\right)_T, \quad (6)$$

где K_T – изотермический модуль объемной упругости, V – объем ячейки, P – давление. Величины β -фактора определены при разных объемах кристаллической решетки и выражены в виде поправок к коэффициентам полиномиального разложения $1000 \ln \beta$ (табл. 3), что согласуется с расчетами влияния P по изменениям частот колебаний (Polyakov, Kharlashina, 1994; Polyakov, 1998). В качестве оценок K_T приняты значения, рассчитанные в рамках квазигармонического приближения (CRYSTAL17, Erba, 2014).

Таблица 3. Влияние давления на β-факторы (квазигармоническое приближение)

Минерал	Модуль упругости		Δ1000lnβ/ΔP		
	K _T , ГПа	K _T	a _p	b _p	c _p
¹⁸ O/ ¹⁶ O					
Кальцит	75.40	4.20	0.126660	−0.00557	0.000171
	Polyakov, Kharlashina, 1994*		0.1004	−0.0032	−
	Поляков, 2008**		0.14700	−0.00624	0.00000
Магнезит	105.98	4.59	0.099316	−0.00362	0.000101
Доломит	100.25	4.90	0.105119	−0.0046	0.000144
Арагонит	71.87	5.03	0.117319	−0.00425	0.000128
¹³ C/ ¹² C					
Кальцит	−	−	0.136937	−0.01129	0.000419
	Поляков, 2008**		0.26835	−0.01256	−
Магнезит	−	−	0.103667	−0.00743	0.000248
Доломит	−	−	0.116308	−0.01007	0.000388
Арагонит	−	−	0.127052	−0.01122	0.000462

Примечания. Поправка 1000lnβ на давление Δ1000lnβ ≈ P(ГПа)*(a_px + b_px² + c_px³), где x = 10⁶/T² (K^{−2}).

Параметры уравнения состояния (EoS) карбонатов в QHA приближении – см. табл. 4.

* Вычисления с использованием параметров Грюнайзена для EoS 3-го порядка.

** Пересчитаны к кубическому полиному (P = 0–3 ГПа).

Таблица 4. Уравнения состояния (EoS) карбонатов

Фаза	V ₀ , Å ³	E, а.е.	K _T , ГПа	K _T	Метод	Источник
Кальцит	121.83	−1883.1557	75.40	4.20	DFT	Наст. работа
	122.60	−	73.46	4.00*	Эксп.	ReAn99
Магнезит	91.59	−928.1875	105.98	4.59	DFT	Наст. работа
	93.18	−	97.1	5.44	Эксп.	LFOKF08
	93.18	−	108.4;110.3;107.2	4.00*	Эксп.	LFOKF08
	93.07	−	108	5.00	Эксп.	FGK02
Доломит	105.20	−1405.6751	100.25	4.90	DFT	Наст. работа
	106.74	−	94	4*	Эксп.	RoRe92
Арагонит	228.63	−3766.2839	71.87	5.03	DFT	Наст. работа
	226.71	−	65.24	4.95	Эксп.	LZCWQ15
	232.50	−	66.09	4.64	DFT	HLHXL17
	227.11	−	65.78	5.10	Эксп.	LSGBD17
	227.11	−	67.08	4.74	Эксп.	LSGBD17

Примечания. Вычисления по алгоритму Erba (2014).

* Экспериментальные данные согласованы со значением K₀' = 4. LFOKF08 (Litasov et al., 2008), RoRe92 (Ross, Reeder, 1992), ReAn99 (Redfern, Angel 1999), FGK02 (Fiquet et al., 2002), LZCWQ15 (Li et al., 2015), HLHXL17 (Huang et al., 2017), LSGBD17 (Litasov et al., 2017).

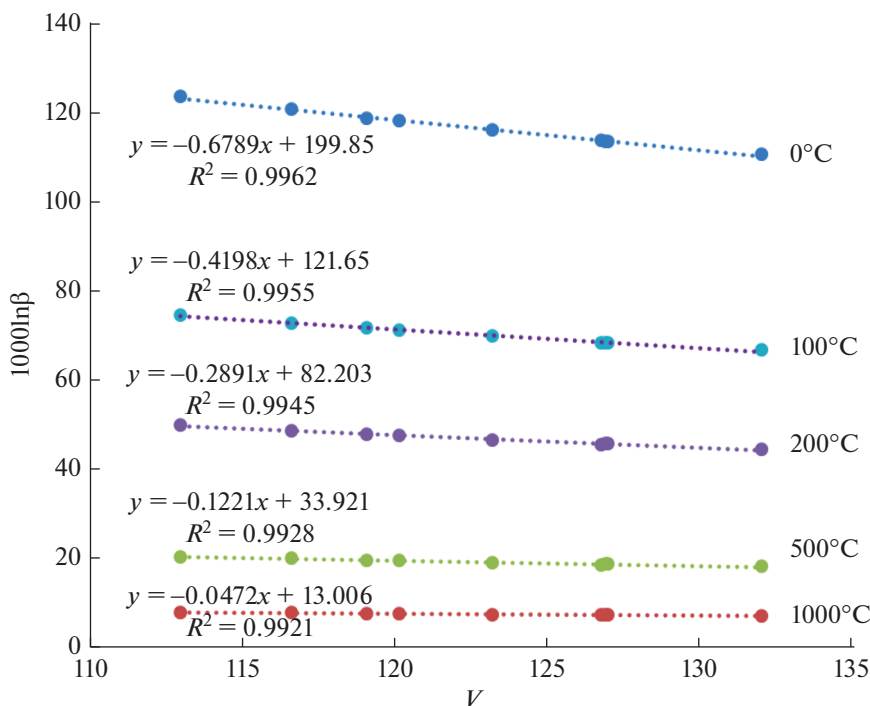


Рис. 7. Изменение β -фактора в зависимости от объема решетки кальцита (V).

Увеличение величины β -фактора в результате компрессии может компенсироваться его уменьшением при тепловом расширении:

$$\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \alpha_T \left(\frac{\Delta \ln \beta}{\Delta \ln V}\right)_P, \quad (7)$$

где α_T — коэффициент объемного теплового расширения ($\Delta \beta = 0$ если $\alpha_T \Delta T = \Delta P / K_T$).

Отклонения от линейности зависимости $\beta(V)_T$ пренебрежимо малы, так что $d \ln \beta / dV$ постоянные (для каждого карбоната) величины (пример $\beta(V)$ кальцита при разных температурах показан на рис. 7), K_T меняется в зависимости от давления (учтена первая производная по давлению: $K_T \approx K_{T,0} + K'_{T,0}P$), α_T зависит от температуры ($\alpha_T \approx \alpha_T + \alpha_T T$).

При давлениях до 1.5 ГПа, ограничивающих поле стабильности кальцита-I, максимальный вычисленный эффект давления составляет 1.4% по кислороду (1.5% по углероду). При более высоких давлениях кальцит-I становится неустойчивым и переходит в высокобарическую фазу кальцит-II, что сопровождается увеличением β (табл. 2). Возможный геотермический градиент ограничивает изменение β -факторов под влиянием давления. При давлении 2 ГПа, изменение $1000 \ln \beta$ достигает 2.0, 0.8 и 0.3 ($T = 0, 200, 500^\circ\text{C}$), но учитывая возможные геотермические градиенты, может превышать 0.5–1.0 только в условиях

сверхдавлений (при геотермическом градиенте менее $\approx 10^\circ/\text{Км}$). Выражения зависимости $1000 \ln \beta$ от давления для Ca–Mg карбонатов представлены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом “замороженных фононов” теории функционала плотности (*DFT*) с использованием полноэлектронных базисов впервые определены совокупности β -факторов ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ и $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$) Ca–Mg карбонатов в гармоническом и квазигармоническом приближении при температурах от 0 до 1500°C . Для достижения представительности волновых векторов при суммировании применен метод расширенных ячеек (с увеличение объема в 16 раз для кальцита, магнетита и доломита и в 8 раз для арагонита).

Результаты определения факторов изотопного фракционирования, полученные различными методами *DFT*, отличаются вследствие применения разных функций для описания атомов (наборы базисов в виде плоских волн или линейные комбинации атомных орбиталей в виде гауссианов, полноэлектронные или с псевдопотенциалами), различных функционалов для описания взаимодействия атомов и других параметров. Наши оценки во многом согласуются с определениями β -факторов методом теории возмущений функционала плотности (*DFPT*, Schauble et al., 2006). Например, кислородные β -факторы кальцита и

магнезита при 25°C отличаются, соответственно на 0.6 и 0.3, а при 300°C – на 0.1 и 0.2. Различие углеродных β-факторов составляет для кальцита 0.5 (25°C) и 0.2 (300°C); для магнезита, соответственно 1.7 и 0.7. Существенные расхождения наблюдаются с некоторыми другими оценками β-факторов, особенно по углероду (Deines, 2004): при 25°C расхождения доходят до 6.3 (кальцит), 6.6, 6.4 (магнезит, доломит), 4.7 (арагонит). Применение “универсального” масштабного фактора ($SF = 1.043$, Schauble, Young, 2021) приводит к увеличению $1000 \ln \beta^{18}\text{O}$ на 0.9–1.0 при 0°C (0.5–0.6 при 200°C).

Автор признателен рецензентам Е.О. Дубининой и В.Б. Полякову за конструктивные замечания, которые способствовали дополнению и исправлению работы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-27-00275, <https://rscf.ru/project/22-27-00275/>

ПРИЛОЖЕНИЕ

Частоты колебаний вычислены с использованием метода “замороженных фононов” (CRYSTAL17, Dovesi et al., 2018) с применением набора гауссовых полноэлектронных базисов и гибридного функционала *B3LYP* после оптимизации геометрических параметров решетки, включая размеры и положения всех атомов. В методе “замороженных фононов” энергия фонона вычисляется как функция амплитуд смещений через различия энергий решетки со смещениями и идеальной решетки. Нахождение частот фононов в точке $\Gamma(0,0,0)$ сводится к диагонализации взвешенной на массы атомов матрицы вторых производных энергии по смещениям атомов:

$$W_{\alpha i, \beta j}(0) = \sum_G \frac{H_{\alpha i, \beta j}^{0G}}{\sqrt{M_i M_j}}, \quad (\text{A.1})$$

где H_{ij}^{0G} – это вторая производная энергии относительно смещений атома α в ячейке 0 вдоль координаты α и атома β в ячейке G вдоль координаты β относительно положений равновесия:

$$H_{\alpha i, \beta j}^{0G} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial u_{\alpha i} \partial u_{\beta j}} \right], \quad (\text{A.2})$$

M_i, M_j – массы соответствующих атомов (например, Dovesi et al., 2013). Совокупность собственных значений матрицы W , представляет квадраты частот колебаний ω^2 .

Применялись наборы базисов, Mg 8-511d1G, Ca 86-511d21G, C 6-311d11G, O 8-411d11G(1), (<http://www.crystal.unito.it>). Точность вычислений контролировалась параметром TOLINTEG

8 8 8 9 27, критерий сходимости энергии самосогласованного поля (*SCF*) установлен на уровне 10^{-12} Хартри. Узлы суммирования обратной решетки (6, 6) соответствует 32 (кальцит, магнезит), 40 (доломит) и 112 (арагонит) независимым k -векторам неприводимой части зоны Бриллюэна. Процесс оптимизации геометрии решетки включает релаксацию координат ядер атомов и параметров решетки по квази-ньютоновскому алгоритму.

Значения вычисленных частот колебаний зависят от выбора q -векторов, по которым проводится суммирование в пределах зоны Бриллюэна. Точность средних значений в выражении (1) улучшается в том числе, при расчетах по расширенным ячейкам (“суперячейкам”), которые получаются путем целочисленных линейных преобразований исходных единичных ячеек. Волновой вектор q расширенной ячейки является вектором обратной решетки, линейные размеры которой должны быть не менее чем $2\pi/|q|$. Определители матриц преобразований $\det\{L\}$ соответствуют количеству волновых векторов при суммировании в (1), т.е. Nq . Для оценки влияний Nq на результаты (β -факторы) для карбонатов частоты колебаний вычислены по расширенным ячейкам разных объемов, соответствующим $Nq = 1, 2, 4, 8, 16$ и 27. Сходимость (с точностью $<0.01\%$) достигнута при $Nq = 16$ ($Nq = 8$ для арагонита). Соответствующие матрицы преобразования, сохраняющие симметрии исходных ячеек {100/010/001} (единичная ячейка), {211/121/112} ($Nq = 4$), {200/020/002} ($Nq = 8$), {0-2-2/-20-2/-2-20} ($Nq = 16$), and {300/030/003} ($Nq = 27$). Такие расширенные ячейки при суммировании эквивалентны 1, 2, 4, 8, 16, и 27 k -точкам первой зоны Бриллюэна (Γ -точке) по схеме Монкхерста–Пэка (Monkhorst, Pack, 1976). Совокупность частот колебаний в Γ -точке не зависит от объема суперячейки, поскольку центр суперячейки остается неподвижным при заданных преобразованиях.

Вычисления проводились в два этапа: оптимизацию геометрических параметров решетки и затем, определение частот колебаний изотопологов. В процессе оптимизации геометрии по квази-ньютоновскому алгоритму определялись координаты ядер атомов и параметры решетки с минимальной энергией. Сходимость в процессе оптимизации оценивалась по среднеквадратичному отклонению (*RMS*) и абсолютному значению наибольшей компоненты градиентов и смещений ядер для всех атомов. Для максимальных и среднеквадратичных (*RMS*) градиентов выбраны значения (0.00012, 0.00003 а.у). Достоверность проведенных *DFT* вычислений подтверждается сравнением вычисленных в результате оптимизации геометрических параметров ячеек с экспериментальными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Поляков В.Б. (2008) Равновесные факторы фракционирования изотопов кальцита. В сб. Экспериментальные исследования эндогенных процессов: Памяти академика В.А. Жарикова. (Под ред. Рябчикова И.Д., Шаповалова Ю.Б., Осадчего Е.Г.) Черногловка. Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 20-16.
- Поляков В.Б., Мироненко М.В., Аленина М.В. (2021) Совместный расчет химических и изотопных равновесий в программном комплексе GEOCHEQ_ISOТОРЕ: изотопы кислорода. *Геохимия*. **66**(11), 1050-1066.
- Polyakov V.B., Mironenko M.V., Alenina M.V. (2021) Simultaneous Calculation of Chemical and Isotope Equilibria Using the GEOCHEQ_Isotope Software: Oxygen Isotopes. *Geochem. Int.* **59**(11), 1090-1105.
- Поляков В.Б., Осадчий Е.Г., Воронин М.В., Осадчий В.О., Сипавина Л.В., Чареев Д.А., Тюрин А.В., Гуревич В.М., Гавричев К.С. (2019) Изотопные факторы железа и серы для пирита по данным экспериментальных гамма-резонансных исследований и теплоёмкости. *Геохимия*. **64**(4), 372-386.
- Polyakov V.B., Osadchii, E.G., Voronin, M.V., Osadchii V.O., Sipavina L.V., Chareev D.A., Tyurin A.V., Gurevich V.M., Gavrichev K.S. (2019) Iron and Sulfur Isotope Factors of Pyrite: Data from Experimental Mössbauer Spectroscopy and Heat Capacity. *Geochem. Int.* **57**(4), 369-383.
- Bebout G.E. (1995) The impact of subduction-zone metamorphism on mantle-ocean chemical cycling. *Chem. Geol.* **126**(2), 191-218.
- Bigeleisen J., Mayer M.G. (1947) Calculation of Equilibrium Constants for Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.* **15**(5), 261-267.
- Bottinga Y. (1968) Carbon isotope fractionation between graphite, diamond and carbon dioxide. *Earth Planet. Sci. Lett.* **5**, 301-307.
- Carteret C., De La Pierre M., Dossot M., Pascale F., Erba A., Dovesi R. (2013) The vibrational spectrum of CaCO₃ aragonite: A combined experimental and quantum-mechanical investigation. *J. Chem. Phys.* **138**(14), 014201.
- Chacko T., Deines P. (2008) Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **72**(15), 3642-3660.
- Chacko T., Mayeda T.K., Clayton R.N., Goldsmith J.R. (1991) Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **55**(10), 2867-2882.
- Chiba H., Chacko T., Clayton R.N., Goldsmith J.R. (1989) Oxygen isotope fractionations involving diopside, forsterite, magnetite, and calcite: Application to geothermometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(11), 2985-2995.
- Clayton R.N., Goldsmith J.R., Mayeda T.K. (1989) Oxygen isotope fractionation in quartz, albite, anorthite and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**(3), 725-733.
- Clayton R.N., Kieffer S.W. (1991) Oxygen isotopic thermometer calibrations. *Spec. Publ. – Geochem. Soc.* **3**, 3-10.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., Withers A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* **227**(1), 73-85.
- De La Rocha C. and DePaolo D.J. (2000) Isotopic evidence for variations in the marine calcium cycle over the Cenozoic. *Science*. **289**, 1176-1178.
- Deines P. (2004) Carbon isotope effects in carbonate systems. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(12), 2659-2679.
- DePaolo D.J. (2004) Calcium isotopic variations produced by biological, kinetic, radiogenic and nucleosynthetic processes. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 255-288.
- Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B., Maschio L., Rerat M., Casassa S., Baima J., Salustro S., Kirtman B. (2018) Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **8**(4), e1360.
- Dovesi R., Ferrari A.M., De La Pierre M., Orlando R., Noel Y. (2013) Structure and vibrational spectra. In: Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. **9**, 971-987.
- Emrich K., Ehhalt D.H., Vogel J.C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **8**(5), 363-371.
- Erba A. (2014) On combining temperature and pressure effects on structural properties of crystals with standard ab initio techniques. *J. Chem. Phys.* **141**(12), 124115.
- Fallon T., Green, D.H. (1989) The solidus of carbonated, fertile peridotite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **94**(3-4), 364-370.
- Fiquet G., Guyot F., Kunz M., Matas J., Andrault D., Hanfland M. (2002) Structural refinements of magnesite at very high pressure. *Am. Mineral.* **87**(8-9), 1261-1265.
- Gillet P., McMillan P., Schott J., Badro J., Grzechnik A. (1996) Thermodynamic properties and isotopic fractionation of calcite from vibrational spectroscopy of ¹⁸O-substituted calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**(18), 3471-3485.
- Hammouda T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**(1-2), 357-368.
- Hellwege K.H., Lesch W., Plihal M., Schaack G. (1970) Zwei-Phononen-Absorptionsspektrum und Dispersion der Schwingungszweige in Kristallen der Kalkspatstruktur. *Z Physik.* **232**, 61-86.
- Heuser A., Eisenhauer A., Boehm F., Wallmann K., Gussone N., Pearson N., Naegler T.F., Dullo W.-C. (2005) Calcium isotope ($\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$) variations of Neogene planktonic foraminifera. *Paleoceanography*. **20**, PA2013.
- Higgins J.A., Schrag D. (2010) Constraining magnesium cycling in marine sediments using magnesium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(17), 5039-5053.
- Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D. (1998) A Neoproterozoic snowball Earth. *Science*. **281**(5381), 1342-1346.
- Horita J. (2014) Oxygen and carbon isotope fractionation in the system dolomite-water-CO₂ to elevated temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **129**(1), 111-124.
- Horita J., Clayton R.N. (2007) Comment on the studies of oxygen isotope fractionation between calcium carbonates

- and water at low temperatures by Zhou and Zheng (2003; 2005). *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**(12), 3131-3135.
- Huang J., Li S.-G., Xiao Y., Ke S., Li W.-Y., Tian Y. (2015) Origin of low $\delta^{26}\text{Mg}$ Cenozoic basalts from South China Block and their geodynamic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **164**, 298-317.
- Huang D., Liu H., Hou M.-Q., Xie M.-Y., Lu Y.-F., Liu L., Yi L., Cui Y.-J., Li Y., Deng L.-W., Du J.-G. (2017) Elastic properties of CaCO_3 high pressure phases from first principles. *Chin. Phys. B.* **26**(8), 089101.
- Isshiki M., Irifune T., Hirose K., Ono S., Ohishi Y., Watanuki T., Nishibori E., Takata M., Sakata M. (2004) Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature.* **427**(6969), 60-63.
- Jiménez-López C., Caballero E., Huertas F.J., Romanek C.S. (2001) Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **65**(19), 3219-3231.
- Jiménez-López C., Romanek C.S., Huertas F.J., Ohmoto H., Caballero E. (2004) Oxygen isotope fractionation in synthetic magnesian calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**(16), 3367-3377.
- Kaufman A., Knoll A. (1995) Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Res.* **73**(1-4), 27-49.
- Kim S.-T., O'Neil J.R. (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**(16), 3461-3475.
- Kim S.-T., O'Neil J.R., Hillaire-Marcel C., Mucci A. (2007) Oxygen isotope fractionation between synthetic aragonite and water: Influence of temperature and Mg^{2+} concentration. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **71**(19), 4704-4715.
- Lea D.W. (2014) Elemental and isotopic proxies of past ocean temperatures. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (eds.) *Treatise on Geochemistry*, Second Edition, **8**, 373-397. Oxford: Elsevier.
- Li Y., Zou Y., Chen T., Wang X., Qi X., Chen H., Du J., Li B. (2015) P-V-T equation of state and high-pressure behavior of CaCO_3 aragonite. *Am. Mineral.* **100**(10), 2323-2329.
- Litasov K.D., Fei Y., Ohtani E., Kuribayashi T., Funakoshi K. (2008) Thermal equation of state of magnesite to 32 ГПа and 2073 K. *Phys. Earth Planet. Inter.* **168**(3-4), 191-203.
- Litasov K.D., Shatskiy A., Gavryushkin P.N., Bekhtenova A.E., Dorogokupets P.I., Danilov B.S., Higo Y., Akilbekov A.T., Inerbaev T.M. (2017) P-V-T equation of state of CaCO_3 aragonite to 29 GPa and 1673 K: In situ X-ray diffraction study. *Phys. Earth Planet. Inter.* **265**(1), 82-91.
- McDermott F. (2004) Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quat. Sci. Rev.* **23**(7-8), 901-918.
- Meyer K.M., Yu M., Lehrmann D., van de Schootbrugge B., Payne J.L. (2013) Constraints on Early Triassic carbon cycle dynamics from paired organic and inorganic carbon isotope records. *Earth Planet. Sci. Lett.* **361**, 429-435.
- Mironenko M.V., Polyakov V.B., Alenina M.V. (2018) Simultaneous calculation of chemical and isotope equilibria using the GEOCHEQ_Isotope software: carbon isotopes. *Geochem. Int.* **56**(13), 1354-1367.
- Monkhorst H., Pack J. (1976) Special points for Brillouin zone integrations. *Phys. Rev. B.* **13**, 5188-5192.
- O'Neil J.R., Clayton R.N., Mayeda T.K. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* **51**(12), 5547-5558.
- O'Neil J.R., Epstein S. (1966) Oxygen isotope fractionation in system dolomite-calcite-carbon dioxide. *Science.* **152**(3719), 198-201.
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1994) Effect of pressure on equilibrium isotopic fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(21), 4739-4750.
- Polyakov V.B., Kharlashina N.N. (1995) The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: A new approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(12), 2561-2572.
- Polyakov V.B. (1998) On anharmonic and pressure corrections to the equilibrium isotopic constants for minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **62**(18), 3077-3085.
- Redfern S.A.T., Angel R.J. (1999) High-pressure behavior and equation of state of calcite, CaCO_3 . *Contrib. Mineral. Petrol.* **134**(1), 102-106.
- Richet P., Bottinga Y., Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5**, 65-10.
- Rosenbaum J.M. (1994) Stable isotope fractionation between carbon dioxide and calcite at 900°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **58**(17), 3747-3753.
- Romanek C.S., Grossman E.L., Morse J.W. (1992) Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite: Effects of temperature and precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **56**(1), 419-430.
- Ross N.L., Reeder R.J. (1992) High-pressure structural study of dolomite and ankerite. *Am. Mineral.* **77**(3-4), 412-421.
- Rustad J.R., Casey W.H., Yin Q.-Z., Bylaska E.J., Felmy A.R., Bogatko S.A., Jackson V.E., Dixon D.A. (2010) Isotopic fractionation of $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ with carbonate minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **74**(22), 6301-6323.
- Schmidt M., Xeflide S., Botz R., Mann S. (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **69**(19), 4665-4674.
- Schauble E.A., Ghosh P., Eiler J.M. (2006) Preferential formation of ^{13}C - ^{18}O bonds in carbonate minerals, estimated using first-principles lattice dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **70**(10), 2510-2529.
- Schauble E.A. (2011) First-principles estimates of equilibrium magnesium isotope fractionation in silicate, oxide, carbonate and hexaaquamagnesium(2+) crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **75**(3), 844-869.
- Schauble E.A., Young E.D. (2021) Mass Dependence of Equilibrium Oxygen Isotope Fractionation in Carbonate, Nitrate, Oxide, Perchlorate, Phosphate, Silicate, and Sulfate Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **86**, 137-178.

- Scheele N., Hoefs J. (1992) Carbon isotope fractionation between calcite, graphite and CO₂: an experimental study. *Contrib. Mineral. Petrol.* **112**, 35-45.
- Sheppard S.M.F., Schwarcz H. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contrib. Mineral. Petrol.* **26**, 161-198.
- Shirasaka M, Takahashi E., Nishihara Y., Matsukage K., Kikegawa T. (2002) In situ X-ray observation of the reaction dolomite = aragonite + magnesite at 900–1300 K. *Am. Mineral.* **87**(7), 922-930.
- Shiryaev A.A., Polyakov V.B., Rols S., Rivera A., Shtnderova O. (2020) Inelastic neutron scattering: a novel approach towards determination of equilibrium isotopic fractionation factors. Size effects on heat capacity and beta-factor of diamond. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 13261.
- Tipper E.T., Galy A., Gaillardet J., Bickle M.J., Elderfield H., Carder E.A. (2006) The magnesium isotope budget of the modern ocean: constraints from riverine magnesium isotope ratios. *Earth Planet. Sci. Lett.* **250**(1–2), 241-253.
- Valenzano L, Noël Y., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Ferrero M., Dovesi R. (2007) Ab initio vibrational spectra and dielectric properties of carbonates: magnesite, calcite and dolomite. *Theor. Chem. Acc.* **117**, 991-1000.
- Wang W., Qin T., Zhou C., Huang S., Wua Z., Huang F. (2017) Concentration effect on equilibrium fractionation of Mg–Ca isotopes in carbonate minerals: Insights from first-principles calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **208**, 185-197.
- Zhuravlev Y.N., Atuchin V.V. (2020) Comprehensive density functional theory studies of vibrational spectra of carbonates. *Nanomaterials.* **10**(2275), 2-19.