

УДК 549.6:539.893:535.8

ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРПЕНТИНА В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ: КР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2019 г. А. Ю. Лихачева^{1,2,*}, С. В. Горяйнов¹, С. В. Ращенко^{1,2,3}, О. Г. Сафонов^{4,5}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт ядерной физики имени Г.И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

⁴Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского РАН, Черноголовка, Россия

⁵Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Москва, Россия

*E-mail: alih@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методом *in situ* КР-спектроскопии в нагреваемой алмазной ячейке исследовано разложение серпентина (хризотила) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в присутствии NaCl при 100–400°C и 10 кбар. Низкая активность H_2O приводит к снижению температуры дегидратации серпентина примерно на 200°C по сравнению с системой, не содержащей соль, а также образованию только безводных фаз.

DOI: 10.1134/S0367676519060206

ВВЕДЕНИЕ

Реакция разложения серпентина важна для моделирования метаморфических процессов в зонах субдукции. Серпентин содержит 12–13 мас. % H_2O и поэтому серпентинизированные перидотиты основания океанической коры рассматриваются как главный резервуар H_2O на глубинах до 200 км [1]. С дегидратацией серпентина связывают масштабные выделения воды в зонах субдукции, вызывающие плавление пород мантийного клина и островодужный магматизм [2]. Реакции десерпентинизации, обладая большим объемным эффектом, рассматриваются также как одна из причин сейсмической активности в зонах субдукции [3].

При давлении 2–10 кбар линия реакции “серпентин (хризотил) $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow$ форстерит $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 +$ тальк $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ” расположена в области 450–550°C [4]. Однако температура дегидратации сильно зависит от активности H_2O в сосуществующем флюиде, которая, наряду с разнообразными факторами, регулируется концентрацией растворенных солей. На примере реакции “брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow$ периклаз $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ ” показано эффективное уменьшение активности H_2O в присутствии NaCl , приводящее к значи-

тельному (на сотни градусов) снижению температуры дегидратации в области давлений 2–15 кбар [5]. Поскольку концентрированные водно-солевые флюиды играют значительную роль в процессах метаморфизма в зоне субдукции [6], важно оценить смещение температуры дегидратации серпентина в присутствии щелочного хлорида.

МЕТОДИКА

Природный хризотил $\text{Mg}_{2.91}\text{Fe}_{0.06}\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_5(\text{OH})_4$ (месторождение Сэтфорд, Канада) в смеси с NaCl загружали в алмазную ячейку с резистивным нагревом (EasyLab) и подвергали ступенчатому нагреву от 100 до 400°C при давлении около 10 кбар. В сравнительном эксперименте вместо NaCl загружалась дистиллированная вода. Давление в ячейке оценивали по предварительному откалиброванному спектру хризотила, снятому в присутствии люминесцентного стандарта $\text{Sm}^{2+} : \text{SrB}_4\text{O}_7$ [7]. Температуру на контакте алмазной наковальни и гasketы измеряли термопарой К-типа. КР-спектры хризотила возбуждали излучением неодимового лазера в линии 532 нм и записывали CCD детектором в области 10–3800 cm^{-1} с разрешением 2.5 cm^{-1} на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800.

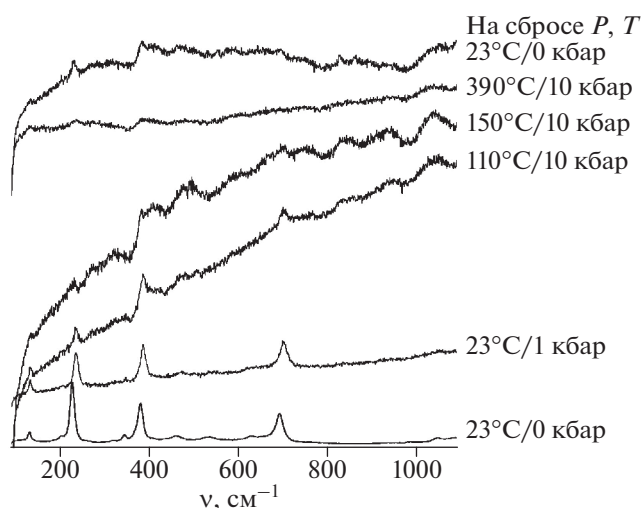


Рис. 1. КР-спектры хризотила в области колебаний магниально-силикатных слоев при повышении давления и температуры.

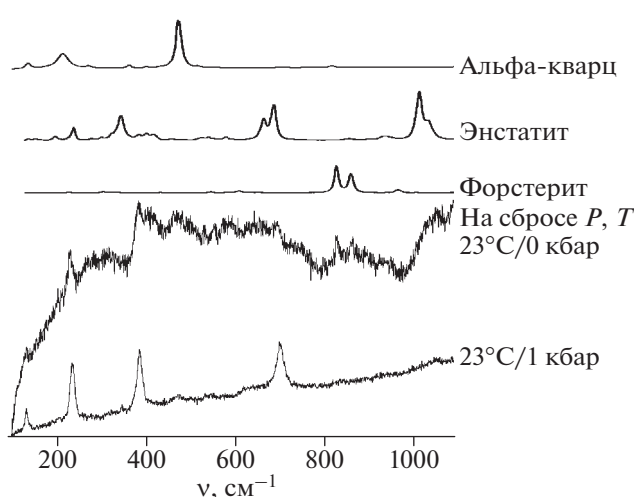


Рис. 2. КР-спектры хризотила до и после выдержки при 10 кбар/390°C, в сравнении с КР-спектрами форстерита, энстатита и кварца (база данных RRUFF).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обзорные спектры хризотила, снятые при повышении температуры в присутствии NaCl, приведены на рис. 1, детальное сравнение спектров исходного хризотила и продуктов его разложения дано на рис. 2. На фоне растущей с повышением температуры люминесценции спектр исходного хризотила сохраняется до 100°C. При 150°C наблюдается практически полная аморфизация исходного вещества с сохранением слабых максимумов основных полос хризотила на 390 и 700 см⁻¹. Отметим, что характерной особенностью Mg-силикатов является замедленная кинетика разложения и взаимных превращений [8], особенно в си-

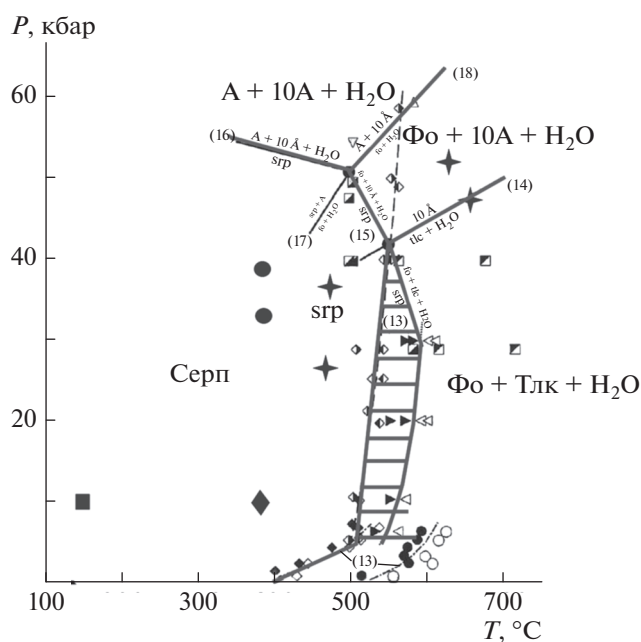


Рис. 3. Соотношение полей устойчивости хризотила (Серп) и продуктов его разложения (высокобарические фазы “10 Å” и “А”, тальк (Тлк), форстерит (Фo)), по данным [4]. Значками отмечены P – T условия наших КР-экспериментов, где наблюдалась необратимая аморфизация хризотила (кружки), начало разложения хризотила в избытке H₂O (ромб) и в присутствии NaCl (квадрат). Звездами отмечены P – T условия наших предыдущих дифракционных экспериментов в Сибирском Центре СИ (Новосибирск), при которых хризотил разлагается на форстерит и талькоподобную фазу.

стемах, не содержащих избыток воды, как в нашем случае. С другой стороны, аморфизация силикатов при высоком давлении часто рассматривается как начальный этап перехода в стабильную фазу [9]. Таким образом, аморфизацию хризотила при 150°C следует считать началом его разложения. Для сравнения, в наших предыдущих экспериментах в системе, не содержащей соль, необратимая аморфизация хризотила наблюдалась при 400°C при давлении 30–40 кбар, т.е. примерно на 100°C ниже установленной границы его разложения (рис. 3).

При дальнейшем повышении температуры до 390°C детали спектра становятся неразличимы, и анализ реакции разложения хризотила и ее продуктов можно провести только по спектру, снятому после снижения температуры и давления до нормальных условий (рис. 2). Несмотря на сохранение высокого фона люминесценции, в спектре различаются слабые максимумы, отвечающие как исходному хризотилу, так и новообразованным фазам. Сравнение со спектрами известных минералов показывает, что в образце присутствуют

форстерит Mg_2SiO_4 , энстатит $MgSiO_3$ и кварц SiO_2 , а также, вероятно, аморфный кремнезем с широкой полосой в области 400 см^{-1} [10]. Эта ассоциация, включая исходный хризотил, отвечает промежуточной стадии его разложения. Смесь форстерита с кварцем является неравновесной в силу контрастного состава этих фаз и, очевидно, отражает общую неравновесность фазового состава продуктов опыта. Можно предполагать, что образующийся по “нормальной” схеме разложения хризотила тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ [4], в силу низкой активности воды, созданной NaCl, разлагается на энстатит и SiO_2 .

В сравнительном эксперименте в присутствии избытка H_2O спектр хризотила сохраняется во всем диапазоне температур вплоть до 400°C , при этом, начиная с 380°C , появляются новые полосы в области 100 , 350 , 550 и 910 см^{-1} . Полоса на 100 см^{-1} характерна для слоистых силикатов с тальковой упаковкой [11]; остальные полосы близки спектру островного силиката со структурой граната, интенсивная полоса 910 см^{-1} отвечает валентным колебаниям в изолированной группировке SiO_4^{4-} [12]. Таким образом, в избытке H_2O поведение серпентина близко к таковому в системе, не содержащей избыток воды, как по температуре, так и в отношении продуктов разложения — слоистого (тальк) и островного (форстерит) силикатов [4].

На рис. 3 на фазовую диаграмму хризотила нанесены точки наших КР-спектроскопических и дифракционных экспериментов по разложению этого минерала в присутствии NaCl, H_2O и в сухих условиях. Как уже отмечалось, в области 20–50 кбар в сухой системе хризотил необратимо аморфизуется около 400°C , и при повышении температуры до 450°C разлагается на слоистый силикат (тальк или 10 \AA фазу) и форстерит, в соответствии с данными закалочных экспериментов [4]. Близкий процесс наблюдается и в избытке H_2O при 10 кбар и 380°C . Лишь в присутствии NaCl резко меняются как температура начала разложения, так и фазовый состав его продуктов. Образование безводной ассоциации, как и снижение температуры дегидратации примерно на 200°C по сравнению с системой, не содержащей соль, очевидно, обусловлены уменьшением активности H_2O во флюиде в присутствии NaCl.

Наблюдаемый сдвиг температуры дегидратации серпентина может быть поводом для пересмотра тепловых градиентов внутри субдуциру-

ющей плиты. Более детальные эксперименты в солевой системе, планируемые авторами, могут также стать основой для коррекции термодинамических свойств водно-солевых флюидов в области высоких давлений.

ВЫВОДЫ

Присутствие NaCl сильно влияет как на температуру начала разложения хризотила, так и на состав продуктов реакции. По сравнению с системой, не содержащей соль, температура дегидратации снижена более чем на 200°C . В отличие от ассоциации “тальк + форстерит”, характерной для дегидратации серпентина в системе, не содержащей соль, в нашем эксперименте образуются только безводные фазы — форстерит, энстатит и SiO_2 . Выявленные особенности дегидратации серпентина уточняют закономерности разложения водосодержащих минералов в зонах субдукции, обусловленные присутствием щелочных хлоридов в водном флюиде.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект 0330-2016-0004), поддержана РФФИ (грант 18-05-00312) и Минобрнауки (проект RFMEFI62117X0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rupke L.H., Morgan J.P., Hort M., Connolly J.A.D.* // Earth. Planet. Sci. Lett. 2004. V. 223. P. 17.
2. *Schmidt M.W., Poli S.* // Earth. Planet. Sci. Lett. 1998. V. 163. P. 361.
3. *Hyndman R.D., Peacock S.M.* // Earth. Planet. Sci. Lett. 2003. V. 212. P. 417.
4. *Ulmer P., Trommsdorf V.* // in: Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation. № 6. Washington. The Geochem. Soc. 1999. P. 259.
5. *Aranovich L.Y., Newton R.C.* // Contrib. Mineral. Petrol. 1997. V. 127. P. 261.
6. *Kendrick M.A., Hémond C., Kamenetsky V.S. et al.* // Nature Geosci. 2017. V. 10. P. 222.
7. *Rashchenko S.V., Kurnosov A., Dubrovinsky L., Litasov K.D.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. Art. № 145902.
8. *Калинин В.Д., Зубков М.Ю.* // Геол. геофиз. 1981. № 9. С. 67.
9. *Peral I., Iniguez J.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. Art. № 225502.
10. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00520823>.
11. *Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D.* // Earth. Planet. Sci. Lett. 2001. V. 186. P. 125.
12. *Kolesov B.A., Geiger C.A.* // Phys. Chem. Mineral. 2000. V. 27. P. 645.