

УДК 549.6:539.26:539.893

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ХРИЗОТИЛА, СЖАТОГО В ВОДЕ ПРИ ВЫСОКИХ P – T УСЛОВИЯХ ДО 8 ГПа И 420°C

© 2019 г. Дж. С. Тсе¹, Ю. Пан¹, С. В. Горяйнов², *, А. Ю. Лихачева²

¹Университет Саскачевана, Саскатун, Канада

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 20.11.2018 г.

После доработки 16.12.2018 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

In-situ рентгенодифракционное исследование хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, сжатого в воде при одновременно высоких P – T условиях (до 8 ГПа и 420°C), было проведено, чтобы выяснить влияние водной среды на стабильность этого минерала группы серпентина, признанного наиболее важным транспортером воды в зонах субдукции. Методом *in-situ* наблюдали превращение хризотила в ОН-хондрит $Mg_5Si_2O_8(OH)_2$ (при 5 ГПа и 410–420°C) и начало превращения в 10Å-фазу. В сравнении с сухой системой, когда хризотил переходит непосредственно в 10Å-фазу, в системе хризотил-вода сначала образуется промежуточная фаза ОН-хондрита.

DOI: 10.1134/S0367676519060346

ВВЕДЕНИЕ

Глобальная циркуляция воды в мантии, которая прежде всего ассоциируется с погружающимися гидратированными океаническими плитами, представляет собой одну из ключевых тем в науках о Земле [1, 2]. Минералы группы серпентина (т.е. антигорит $(Mg, Fe)_{48}Si_{34}O_{85}(OH)_{62}$, хризотил $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ и лизардит $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [3–6]) являются наиболее важными кристаллами-хозяевами, содержащими воду в океанических плитах, и, следовательно, как это давно признано, контролируют глобальную циркуляцию воды и возможно инициируют землетрясения на промежуточных мантийных глубинах в зонах субдукции через процесс растрескивания с выделением воды при их дегидратации [2, 5]. Транспорт воды на больших мантийных глубинах согласно последней гипотезе [7] происходит за счет трансформаций серпентиновых минералов в высокобарические гидратированные магнезиальные фазы, такие как 10 Å-фаза (десяти-ангстремная фаза – 10 Angstrom phase TAP), фаза А и другие, которые выступают дальнейшими переносчиками воды. Отметим, что в 10Å-фазе $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ содержание воды меняется в пределах $n = (0.65–2)$.

Возможность обратимого проникновения молекул воды в межслоевое пространство слоистого хризотила при высоких давлениях водной среды не была изучена ранее. Как было показано для ряда минералов [8], их структура остается стабиль-

ной в водной среде, в других минералах (цеолитах [9–11], кордиерите [12]) наблюдается проникновение дополнительной воды (сверхгидратация) при высоких давлениях.

Для определения P – T -диаграммы серпентинов, как и большинства других минералов, обычно использовали *ex-situ*-методы, тогда как методы *in-situ* применяли крайне редко. Отметим, что только *in-situ*-методы позволяют найти незакаливаемые фазы и состояния. Согласно нашему анализу литературы, хризотил никогда ранее не изучали *in-situ* рентгенодифракционным методом при влажных P – T -условиях. Система MgO – SiO_2 – H_2O была изучена *ex-situ* методами в работе [2], где было детектировано появление хондрита, фазы А, 10 Å-фазы и форстерита в закаленных образцах после снятия высоких P – T параметров. Целью настоящей работы было найти закаливаемые и незакаливаемые фазы хризотила, сжатого в воде при одновременно высоких P – T условиях, используя *in-situ* метод рентгеновской дифракции. Анализ этих фаз поможет выяснить возможность проникновения молекул воды в межслоевое пространство хризотила при высоких давлениях.

МЕТОДИКА

Рентгенограммы образцов были получены на станции BL10XU рентгеновской дифракции синхротрона SPring-8 в Японии, используя многока-

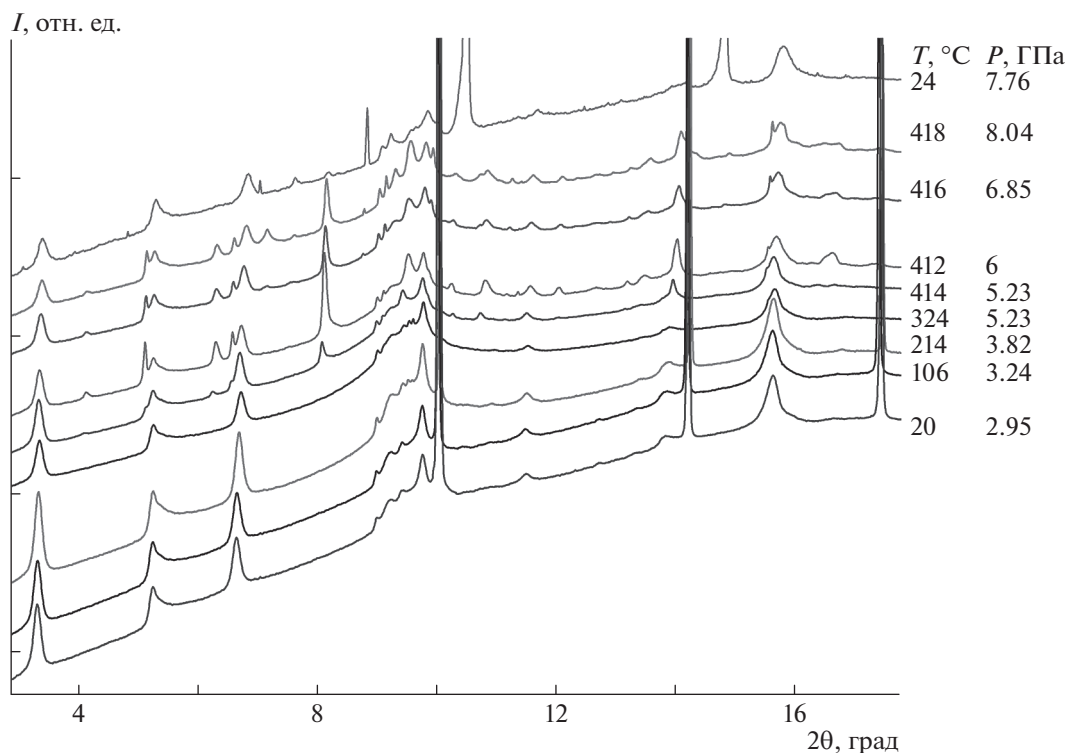


Рис. 1. Дифрактограммы хризотила при высоких P – T параметрах. Длина волны синхротронного рентгеновского излучения – 0.412255 Å.

нальный детектор типа пластины изображения (*imaging plate IP*) с размерами 400 × 400 мм. Для дифракции использовали синхротронное рентгеновское излучение длиной волны 0.412255 Å. Образцы помещались в резистивно-нагреваемый аппарат с алмазными наковальнями (DAC – *diamond anvil cell*). Диаметр отверстия в гаскете составлял 100 мкм. Кусочки Sm-бората и золота Au были одновременно помещены в DAC. Давление было найдено, используя два метода: рентгеновской дифракции Au (по зависимости дифракционных пиков от давления) и люминесценции Sm-бората (по барической зависимости полосы люминесценции). После установления P – T -параметров время съемки одной рентгенограммы и индикаторов давления составляло 2–3 ч. Были изучены прозрачные бесцветные кристаллические образцы хризотила состава $\text{Mg}_{2.91}\text{Fe}_{0.06}\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}_5(\text{OH})_4$ из Сэтфорта Канады (Thetford, Quebec).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Рентгенограммы образца хризотила, накопленные *in-situ* при высоких P – T условиях, представлены на рис. 1. Исходная фаза хризотила сохраняется до 324°C, 5.23 ГПа, что свидетельствует о стабильности его структуры в водной среде и скорее об отсутствии проникновения молекул в межслоевое пространство согласно предвари-

тельному структурному анализу методом Ритвельда. Затем появляется хондродит при 414°C, 5.23 ГПа (рис. 1), что фиксируется по слабым пикам этой фазы (рис. 2, набор рефлексов 3). В дальнейшем с ростом P при почти постоянной T (до ~415°C, ~8 ГПа) наблюдается рост содержания хондродита и слабое убывание пиков хризотила (рис. 1). При этом ширина дифракционных рефлексов хризотила увеличивается, тогда как пики хондродита появляются и остаются узкими. В результате ширина пиков новой фазы – хондродита заметно уже, чем у хризотила. Это превращение хризотила в хондродит не протекает полностью при всех использованных P – T параметрах (до ~418°C, ~8 ГПа) в течение 6 ч.

Начало разложения смеси хризотил – ОН-хондродит с образованием 10Å-фазы было замечено по появлению основного рефлекса этой фазы при $d = 9.4 \text{ \AA}$ в диапазоне P – T условий около ~5–8 ГПа и ~410–420°C (рис. 2, кривая 2). При снижении T с 418°C до комнатной 24°C наблюдалась обратная трансформация хондродита в хризотил (рентгенограмма при 24°C, 7.76 ГПа, рис. 1). В результате на рентгенограмме при комнатной T остаются только слабые следы рефлексов хондродита, например, на углах дифракции около $2\theta = 8.2^\circ$. Присутствие льда VII как среды передающей давление в рабочем объеме аппарата DAC детектировалось

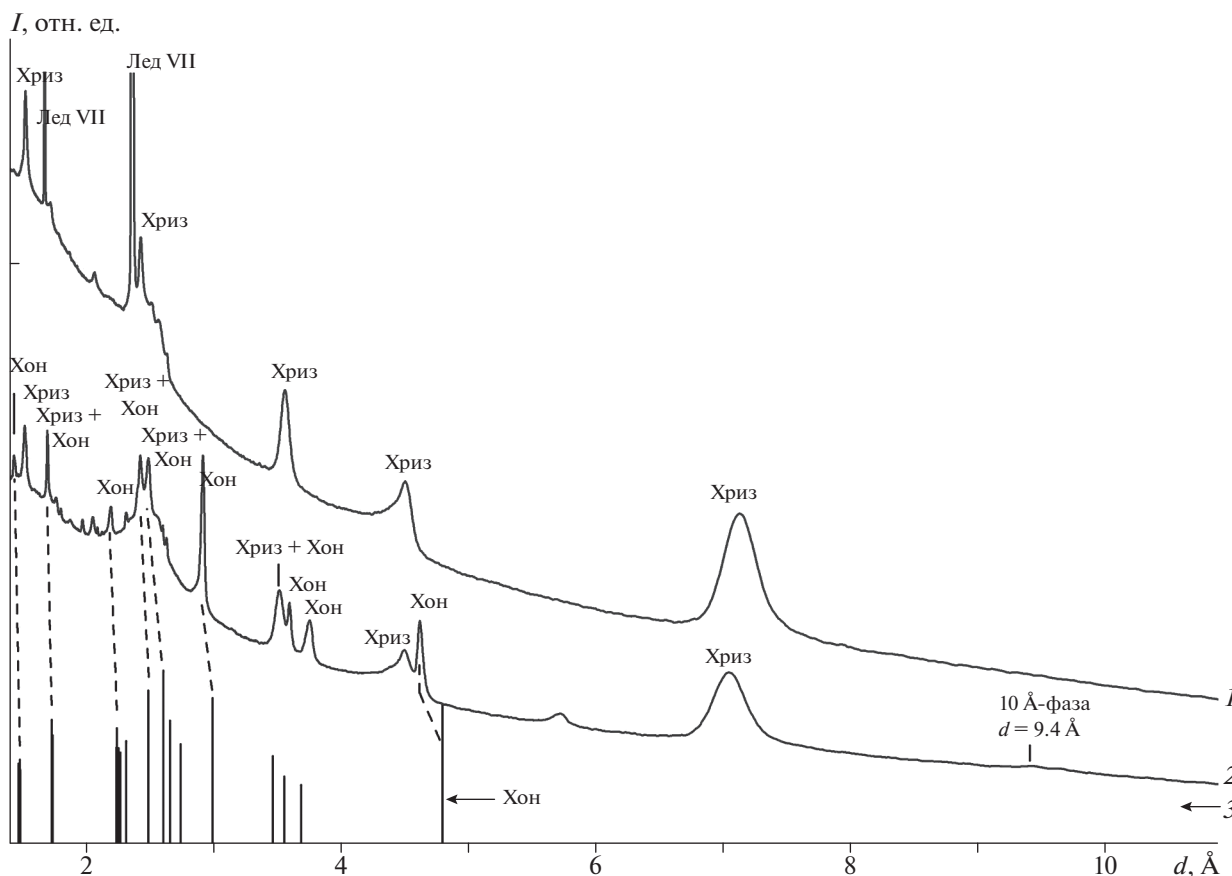


Рис. 2. Идентификация пиков рентгеновской дифракции хризотила, снятой при высоких P – T условиях, при сравнении с рентгенограммой хондрозита (последняя из базы данных Rguff). 1 – хризотил при 2.95 ГПа и 20°C в начале эксперимента (пики хризотила и льда). 2 – образец при 6 ГПа и 412°C. 3 – штрих-диаграмма эталонного образца хондрозита при 5.9 ГПа и 23°C. Указаны пики хризотила (Хриз), хондрозита (Хон) и льда.

по его сильному пику, отнесение к которым дано на рис. 2 (кривая 1).

Эти данные рентгеновской дифракции доказывают метастабильность хризотила, сжатого в водной среде: часть образца оставалась неизменной и сохраняла исходную фазу, тогда как другая часть превращалась в две новые фазы: ОН-хондрозит и 10 Å-фазу. Появление последних фаз детектировали в течение нескольких часов, причем превращение не было полным. Начало растворения хризотила в воде также наблюдали в виде уменьшения интенсивности рентгеновских пиков. Это растворение не было полным за все время НР-НТ эксперимента в течение ~10 ч, что можно объяснить тем, что водно-силикатный флюид достигал насыщения.

P – T -диаграмма хризотила и хондрозита показана на рис. 3 (все данные получены во влажных условиях). Наши *in-situ* данные (все до 420°C) соответствуют обратимому превращению хризотила в хондрозит, тогда как данные работы [2], снятые *ex-situ* после эксперимента при высоких P – T , соответствуют необратимому превращению геля

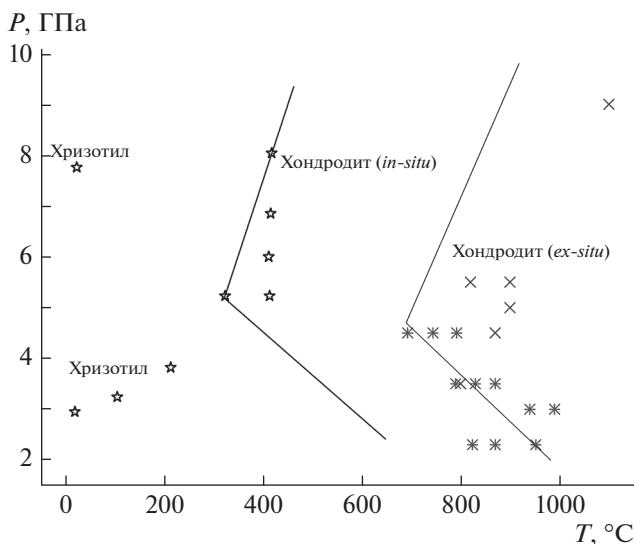


Рис. 3. P – T диаграмма хризотила и хондрозита, полученная во влажных условиях. Представлены наши *in-situ* данные до 420°C (звездочками) и данные работы [2], снятые *ex-situ* после эксперимента при высоких P – T (в области температур 680–1100°C, значками × и *).

MgO–SiO₂–H₂O в хондродит. Поля существования обоих типов хондродита ограничены слева ломанной линией (рис. 3).

ВЫВОДЫ

Впервые *in-situ* методом рентгеновской дифракции было наблюденно доминантно обратимое превращение хризотила в ОН-хондродит при около 5 ГПа и 410–420°C. Начало разложения этой смеси с образованием 10 Å-фазы было также замечено при похожих *P–T*-условиях (рис. 2). Данные *in-situ* рентгеновской дифракции свидетельствуют в пользу отсутствия обратимой и необратимой гидратации хризотила, т.е. в нем остаются ОН-группы, а вода H₂O не входит в структуру. *In-situ* хондродит (как метастабильная фаза при высоких *P–T*) обнаруживается при существенно меньших *T*, чем *ex-situ* хондродит (закаленный), полученный в экспериментах из геля с водой согласно [2].

В сравнении с “сухой” системой (т.е. при сжатии серпентина без водосодержащей среды, в закрытой ампуле или с использованием сухого буферного материала), когда хризотил превращается напрямую в 10Å-фазу, новая минеральная реакция была зарегистрирована во влажной системе. Следовательно, поведение хризотила во влажной системе значительно отличается от поведения при сухих условиях, что включает образование промежуточной фазы и неполные минеральные превращения как в гидроксил-хондродит, так и 10Å-фазу.

Работа поддержана РФФИ (грант № 18-05-00966) и государственным научным заданием РФ (№ 0330-2016-0004). Исследование было выпол-

нено при поддержке центра синхротронного излучения SPring-8 в Японии (по проекту на станции BL10XU [Proposal No. 2018A1281] [Application No. 41032] Earth’s deep water cycle—the subduction of serpentine-group minerals via transformations to high-pressure hydrous compounds).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ulmer P., Trommsdorff V. // Science. 1995. V. 268. P. 858.
2. Wunder B. // Contrib. Mineral. Petrol. 1998. V. 132. P. 111.
3. Donson D.P., Meredith P.G., Boon S.A. // Science. 2002. V. 298. P. 1270.
4. Comodi P. // Am. Mineral. 2005. V. 90. P. 1012.
5. Comodi P., Cera F., Dubrovinsky L., Nazzareni S. // Earth Planet. Sci Lett. 2006. V. 246. P. 444.
6. Fumagalli P., Stixrude L., Poli S., Snyder D. // Earth Planet. Sci. Lett. 2001. V. 186. Art. № 125436.
7. Rashchenko S.V., Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V. et al. // Am. Mineral. 2016. V. 101. P. 431.
8. Goryainov S.V., Krylov A.S., Polyansky O.P., Vtyurin A.N. // J. of Raman Spectr. 2017. V. 48. P. 1431.
9. Горяинов С.В., Крылов А.С., Лухачева А.Ю., Втюрин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 915; Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Yu., Vtyurin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. № 7. P. 804.
10. Горяинов С.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2013. Т. 77. № 3. С. 347; Goryainov S.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2013. V. 77. № 3. P. 313.
11. Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y., Likhacheva A.Y. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 171. P. 125.
12. Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Krylov A.S. et al. // J. Raman Spectr. 2012. V. 43. P. 559.