

УДК 549.67:544.344:532.1

***In-situ* КР ИССЛЕДОВАНИЕ ОН-ПЕРОВСКИТА $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ ПРИ ВЫСОКИХ P – T ПАРАМЕТРАХ (ДО 14 ГПа, 420°C)**

© 2020 г. С. В. Горяйнов^{1, *}, А. Ю. Лихачева¹, А. Ф. Шацкий¹, С. В. Ращенко^{1, 2}

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

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Новосибирский национальный исследовательский государственный университет”, Новосибирск, Россия

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

Поступила в редакцию 19.03.2020 г.

После доработки 10.04.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Методом *in-situ* КР спектроскопии с использованием алмазной ячейки (DAC) изучен ОН-перовскит $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ при сжатии в воде и карбонатном флюиде при высоких P – T параметрах (до 14 ГПа, 420°C). Переход ОН-перовскит \leftrightarrow 10 Å-фаза + $x\text{H}_2\text{O}$ частично обратим или необратим при недостатке воды. При сжатии ОН-перовскита в карбонатном флюиде обратный переход смещается в сторону высоких давлений, что свидетельствует о понижении активности воды в присутствии карбоната в системе.

DOI: 10.31857/S036767652009015X

ВВЕДЕНИЕ

ОН-перовскит $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ (гидроксоперовскит, или 3.65 Å фаза) является представителем плотных гидратированных магниевых силикатов (DHMS – dense hydrous magnesium silicates) [1–5]. Эти фазы DHMS считаются основными транспортерами воды в глубинные слои земной коры и мантии, причем часть DHMS может участвовать в процессах в “холодных” и “ультрахолодных” зонах субдукции литосферных плит [1]. ОН-перовскит содержит ~35 мас. % H_2O , что является максимальным для гидратированных силикатов. Структура этого перовскита относится к типу ABX_3 , где А-позиции пусты, Х-позиции заняты кислородом $\text{X}=\text{O}$, а В-позиции поочередно заняты Si, Mg и имеют координационное число 6. ОН-перовскит был впервые синтезирован Sclar и Morzenti в 1971 г. [2] в системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $P > \sim 9$ ГПа, $T \sim 500^\circ\text{C}$. Только недавно структура этого ОН-перовскита была определена как моноклинная $P2_1$ согласно [4]. Поля P – T стабильности ОН-перовскита оставались малоизученными. В настоящей работе, используя *in-situ* метод КР спектроскопии при высоких P – T параметрах (до 14 ГПа, 420°C), планировалось изучить область стабильности ОН-перовскита и его разложение при сжатии в чистой воде и в карбонатном флюиде.

МЕТОДИКА

Образцы ОН-перовскита были выращены в геологической системе $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ при $P = 12$ ГПа, $T = 425^\circ\text{C}$ в течение 2 ч с использованием кубиче-

ской Au-капсулы с ребром ~1.5 мм, помещенной в большой пресс Discoverer-1500 (Japan) [6]. Спектры КР возбуждались Nd-лазером (с мощностью луча 40 мВ и длиной волны 532 нм) и регистрировались спектрометром Horiba Jobin Yvon LabRam HR800. Высокие P – T параметры создавались в мембранной алмазной ячейке с резистивным нагревом модели μScore (EasyLab, UK) [7–10]. Было проведено несколько экспериментов при высоких P – T параметрах, два из которых представлены в данной работе.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Система ОН-перовскит–вода изучалась при P – T условиях, указанных на фазовой диаграмме на рис. 1. Некоторые спектры, полученные в первом эксперименте, приведены на рис. 2. КР-спектр $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ при атмосферном давлении демонстрирует основные полосы (в cm^{-1}): 681 – stretch. (Si–O, Mg–O) + $\delta(\text{OH})$ валентные октаэдрические и деформационные колебания ОН групп; 271, 290, 404, 473 – def. (Si, Mg) O_6 деформационные октаэдрические; 197 – rot. (Si, Mg) O_6 + tr. (Si, Mg) O_6 либрационно-трансляционные колебания.

Исследована область стабильности $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ (3.65 Å-фаза) в водной среде, производимой в результате его частичной дегидратации, при высоких P – T параметрах (до 12.4 ГПа и 420°C). Чтобы ОН-перовскит не подвергался разложению вне его поля стабильности, эксперимент проводился по P – T пути, который указан на фазовой диаграмме ОН-перовскита (рис. 1). При повышении

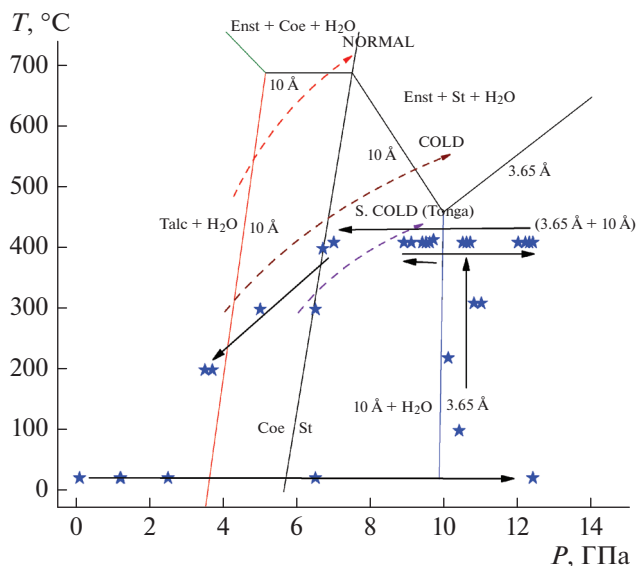


Рис. 1. P – T диаграмма системы ОН-перовскита (3.65 Å фазы) с водой по данным [5]. Указаны линии равновесия 3.65 Å фазы с 10 Å фазой и энстатитом (Enst). 10 Å фаза превращается в тальк (Talc) и воду на указанной линии равновесия. Козсит (Coe) превращается в стишовит (St) при высоких давлениях. Штриховыми линиями показаны: NORMAL – нормальная геотерма, COLD – холодная геотерма, U.COLD – ультрахолодная геотерма типа Тонга. P – T путь нашего первого эксперимента (синие звездочки) указан на фазовой диаграмме стрелками, причем в аппарат загружался ОН-перовскит без добавления воды

температуры и давления КР спектры ОН-перовскита испытывают значительную эволюцию: смещение, уширение и изменение соотношения ин-

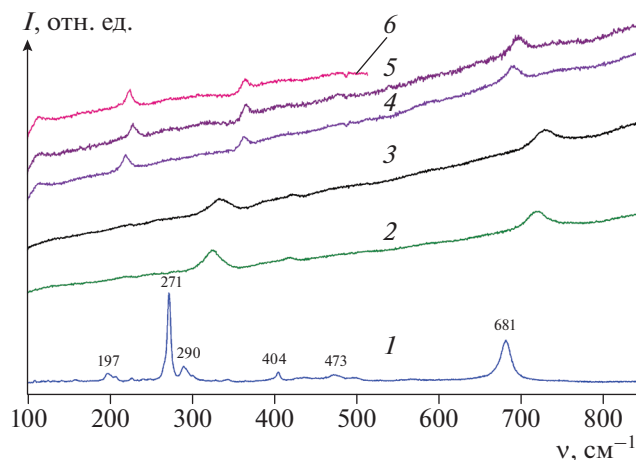


Рис. 2. Название второго рисунка. КР-спектры системы ОН-перовскит–вода при атмосферном давлении (1) и при высоких P – T условиях: (2) 10.5 ГПа, 415°C; (3) 12.3 ГПа, 415°C; (4) 8.9 ГПа, 415°C; (5) 12.4 ГПа, 415°C; (6) 9.8 ГПа, 420°C, зарегистрированные *in-situ*, где наблюдаются ОН-перовскит (1–3) и 10Å фаза (4–6). Указаны пики основных полос (в см^{-1}) спектра ОН-перовскита, записанного на воздухе при 22°C (1).

тенсивностей полос как в области до 1200 см^{-1} (рис. 2), так и в области валентных ОН-колебаний. Исходная фаза $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ в области устойчивости сохраняла кристалличность, что *in-situ* контролировалось по виду спектра КР. Не наблюдались сверхгидратация, разупорядочение и аморфизация ОН-перовскита. При снижении давления ниже ~ 10 ГПа при 400°C $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ переходил необратимо в 10 Å-фазу. Затем при повышении давления (до 12.4 ГПа) 10 Å-фаза сохранялась (рис. 1), что мы связываем с недостатком воды в системе, т.е. 3.65 Å-фаза формируется из 10 Å-фазы при наличии избыточной воды в системе.

Второй эксперимент проводился с системой ОН-перовскит–магнезит–вода при повышении температуры и давления до 14 ГПа и 420°C по P – T траектории, близкой к первому эксперименту (рис. 1). Была проверена обратимость перехода: 3.65 Å фаза \leftrightarrow 10 Å фаза + H_2O в присутствии карбоната магнезита. Оказалось, что разложение ОН-перовскита происходит при 9.4 ГПа, 380°C, тогда как обратная реакция (10 Å-фаза + $x\text{H}_2\text{O}$ \rightarrow ОН-перовскит) начинается при 12 ГПа, 400°C, что свидетельствует о значительном P – T -гистерезисе.

На рис. 3 показаны КР спектры образца после проведения эксперимента с системой ОН-перовскит–магнезит–вода при высоких P – T условиях. ОН-перовскит при снижении P – T параметров перешел сначала в 10 Å фазу, а затем в тальк. Основные полосы спектров (1–2) на рис. 3, записанные вблизи центра образца в DAC, принадлежат тальку, также имеются слабые полосы 10 Å фазы и ОН-перовскита (полоса 271 см^{-1}), что свидетельствует о неполном превращении перовскита в указанные фазы. Полоса при 520 см^{-1} отнесена к козситу. Спектры КР (3–4) на рис. 3 записаны от точек на краю образца в кольцевой области, где он находился вблизи цилиндрической поверхности про-

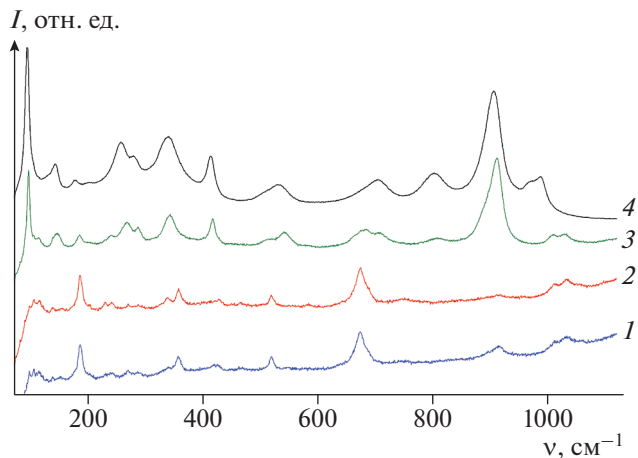


Рис. 3. КР-спектры продуктов превращений в системе ОН-перовскит–магнезит–вода, записанные *ex-situ* от центральной (1–2) и краевой области (3–4) после эксперимента при атмосферном давлении при 22°C.

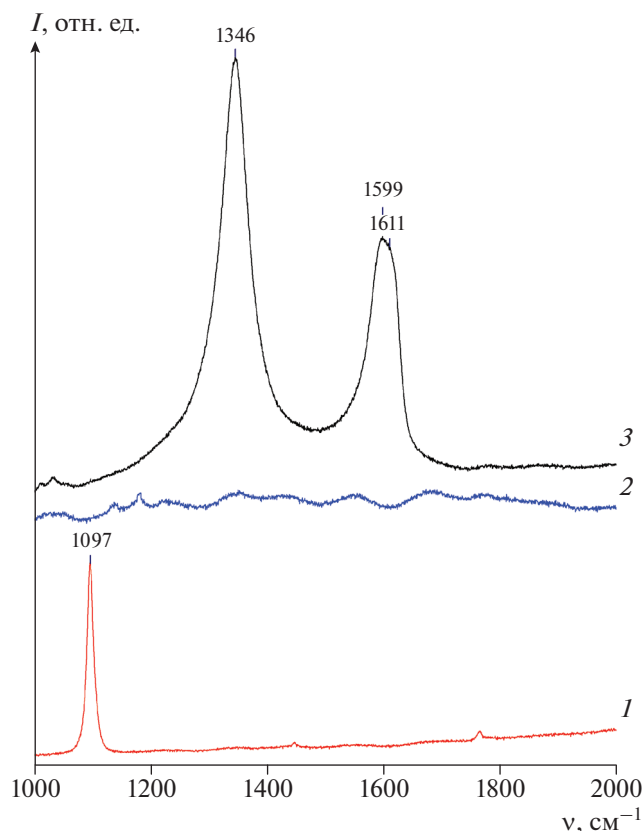


Рис. 4. КР-спектры в области $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ исходных магнетита (1), ОН-перовскита (2) и продукта превращения (в центральной области DAC) в системе ОН-перовскит–магнетит–вода (3), записанные *ex-situ* после эксперимента при атмосферном давлении при 22°C .

кладки из металлического вольфрама W. Оказалось, что эти спектры принадлежат Mg-вольфрамату, похожему по структуре и КР спектрам на Mn-вольфрамат (RRUFF база данных).

Кроме указанных спектров различных фаз (рис. 3), были найдены участки с другими спектрами КР, соответствующими “лавсонито”-подобной фазе. Появление “лавсонита” мы связываем с участием Al в реакции посредством перекристаллизации во флюиде после частичного растворения корунда, из которого состоял рубин – индикатор давления, введенный нами в рабочий объем в виде шариков размером ~ 5 микрон. Кроме указанных фаз, во многих участках образца регистрировался спектр частично разупорядоченного графита (рис. 4, спектр 3), который оказался одинаковым и типичным для данного эксперимента. Вид этого спектра, ширина и положение полос графита (D1 1346, G 1599 и D2 1611 см^{-1} для условий синтеза $P = 14$ ГПа и $T = 420^\circ\text{C}$) могут быть характеристическими параметрами для модели геотермобарометра, с использованием которой восстанавливают T – P -параметры образования карбонатов в природе. Значительное смещение основной G-полосы графита (до 1599 см^{-1} от типичной вели-

чины $\sim 1585\text{ см}^{-1}$) и усиление D2-полосы можно связать с высоким давлением проведенного эксперимента до 14 ГПа.

ВЫВОДЫ

Методом *in-situ* КР спектроскопии изучен ОН-перовскит $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ при сжатии в различных средах (воде и карбонатном флюиде) при высоких P – T параметрах (до 14 ГПа, 420°C). Переход ОН-перовскит $\leftrightarrow 10\text{ \AA}$ -фаза + $x\text{H}_2\text{O}$ обратим при наличии избыточного количества воды во флюиде, а при недостатке воды в системе переход частичного обратим или необратим.

Влияние Mg-карбоната магнетита на стабильность ОН-перовскита оказалось не только буферным, приводящим к некоторым сдвигам линий равновесия реакций превращений перовскита, но и активным, с разложением карбоната и выделением графита, которое, возможно, стимулирует образование вольфрамата в области контакта с W-прокладкой. Согласно КР данным, магнетит MgCO_3 сохранял свою исходную фазу вплоть до растворения или аморфизации при высоких P – T условиях. Фазы смешанного карбонатно-силикатного состава не были обнаружены.

Работа поддержана государственным заданием ИГМ СО РАН и РФФИ (проект № 18-05-00966-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mookherjee M., Speziale S., Marquardt H. et al. // Amer. Mineral. 2015. V. 100. P. 2199.
2. Sclar C., Morzenti S. // Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 1971. V. 3. P. 698.
3. Wunder B., Wirth R., Koch-Müller M. // Amer. Mineral. 2011. V. 96. P. 1207.
4. Wunder B., Jahn S., Koch-Müller M. et al. // Amer. Mineral. 2012. V. 97. P. 1043.
5. Rashchenko S.V., Kamada S., Hirao N. et al. // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 2564.
6. Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V. et al. // Phys. Chem. Miner. 2019. V. 46. P. 229.
7. Rashchenko S.V., Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V. et al. // Amer. Mineral. 2016. V. 101. P. 431.
8. Tse Дж.С., Пан Ю., Горяинов С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 757; Tse J.S., Pan Y., Goryainov S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 6. P. 687.
9. Лихачева А.Ю., Горяинов С.В., Ращенко С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 6. С. 750; Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Rashchenko S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. № 6. P. 680.
10. Горяинов С.В., Крылов А.С., Полянский О.П. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 5. С. 637; Goryainov S.V., Krylov A.S., Polyansky O.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. № 5. P. 590.