

УДК 549.67:544.344:532.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГИДРОКАНКРИНИТА, СЖАТОГО В ВОДНОЙ СРЕДЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2021 г. С. В. Горяйнов^{1, *}, А. С. Крылов², А. Ю. Лихачева¹, У. О. Бородина¹, А. Н. Втюрин²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

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

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.

После доработки 12.05.2021 г.

Принята к публикации 28.05.2021 г.

Методом КР спектроскопии *in situ* изучено поведение синтетического карбонато-алюмосиликата гидроканкринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH}, \text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сжатого в водной среде до 1.6 ГПа при 500°C. Обнаружено, что гидроканкринит сохраняет кристаллическую структуру до 1.5 ГПа и 300°C, затем с ростом температуры аморфизуется, частично растворяется и разлагается на два основных продукта: нефелин и шеелито-подобное соединение.

DOI: 10.31857/S0367676521090118

ВВЕДЕНИЕ

Гидроканкринит $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH}, \text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является редким минералом – фельдшпатоидом сложного карбонатно-алюмосиликатного состава [1]. Канкринит (cancrinite – безводная форма минерала) был впервые найден на Южном Урале в 1839 г. Название минерала предложено геологом Густавом Розе в честь российского министра финансов графа Егора Францевича Канкрин (1774–1845). Канкринит – это каркасный минерал пересыщенных Na-щелочных и сильно недосыщенных по SiO_2 магматических пород (нефелиновых сиенитов). Синтетический канкринит рассматривается как перспективный пьезооптический материал [1].

Гидроканкринит возникает в природных процессах при относительно малом (умеренном) давлении или без участия высокого давления, т.е. при 1 бар. Его фазовые переходы и стабильность при высоких или умеренных *P-T* параметрах мало изучены, особенно с позиции влияния проникающих и непроникающих сред. Поведение гидроканкринита при этих условиях может стать моделью по вхождению карбонатных и гидроксильных комплексов в структуры силикатов при высоких давлениях. Изучение стабильности этого минерала при высоких(умеренных) *P-T* параметрах может прояснить вопрос о его участии в различных гид-

ротермальных процессах в земной коре и на начальном этапе погружения океанических плит.

Используя метод КР спектроскопии при высоких *P-T* параметрах в аппарате с алмазными наковальнями, нами ранее исследовано поведение различных минералов: цеолитов (сколецита, натролита, томсонита, цеолита NaA), датолита, фенгита, лавсонита и других [2–11]. В ряде случаев наблюдались индуцированные давлением и нагревом фазовые переходы, сверхгидратация [9, 10] и аморфизация [10–12], а также растворение минералов в водном флюиде. В некоторых случаях происходил распад минерала на другие соединения, более устойчивые при высоких *P-T* параметрах.

In situ исследование канкринита при высоких *P-T* условиях ранее не проводилось. В связи с указанной геологической и прикладной значимостью минерала интересно изучить методом КР спектроскопии поведение синтетического гидроканкринита в водной среде в области *P-T* стабильности, проверить наличие полиморфных переходов, сверхгидратации и аморфизации и его возможное превращение в другие минералы.

МЕТОДИКА

В данной работе методом КР спектроскопии *in situ* изучено поведение синтетического гидрокан-

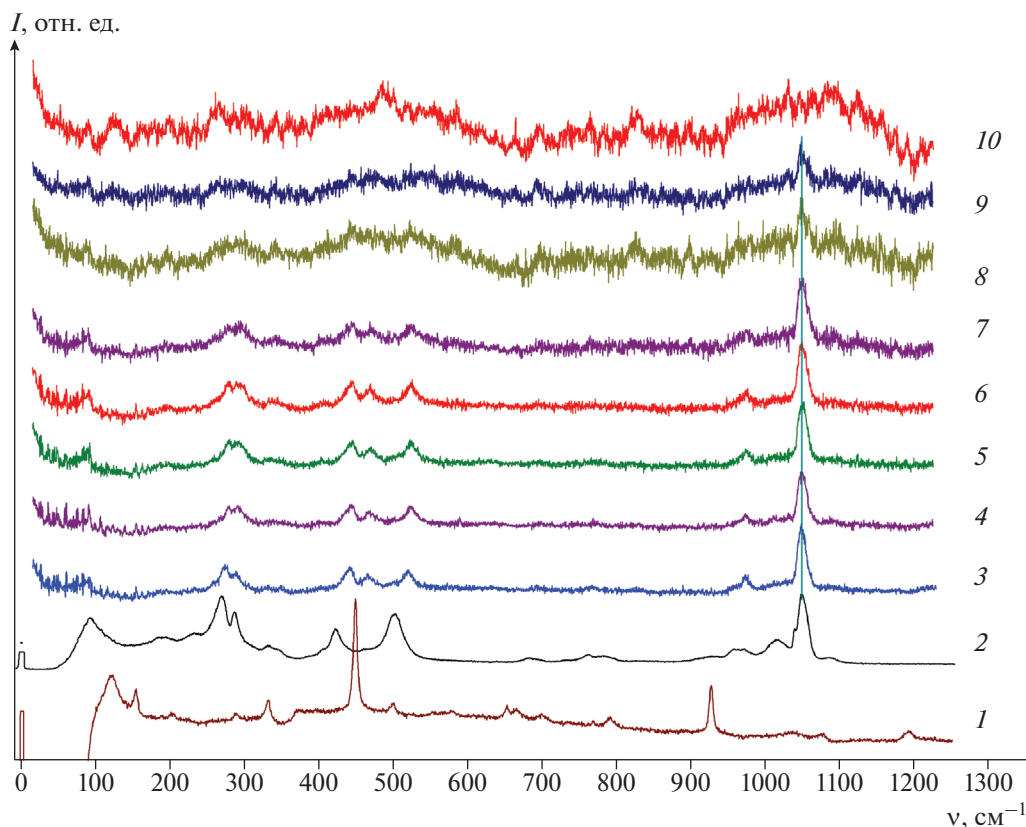


Рис. 1. *In situ* КР спектры гидроканкринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сжатого в водной среде при различных P - T параметрах (2–10): 2 – 10^5 Па, 23°C ; 3 – 0.11 ГПа, 23°C ; 4 – 0.85 ГПа, 23°C ; 5 – 0.82 ГПа, 95°C ; 6 – 0.91 ГПа, 150°C ; 7 – 1.19 ГПа, 200°C ; 8 – 1.36 ГПа, 250°C ; 9 – 1.58 ГПа, 300°C ; 10 – 1.59 ГПа, 500°C и *ex situ* спектр (1) продуктов его разложения, записанный на воздухе при 10^5 Па, 23°C .

кринита $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH},\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сжатого в водной среде при высоких P - T параметрах (до 1.6 ГПа, 500°C), используя аппарат с алмазными наковальнями (DAC) μScore (EasyLab, UK) с вольфрамовой металлической прокладкой (диаметр отверстия 200 микрон) [2–9]. КР спектры были записаны на спектрометрах Horiba Jobin Yvon T64000 (в ИФ СО РАН) и LabRam HR800 (в ИГМ СО РАН). Монокристаллы гидроканкринита были выращены гидротермальным автоклавным методом, используя карбонатно-алюмосиликатный гель [1]. Температура измерялась термопарой, имеющей контакт с верхней алмазной наковальней [4, 11]. Давление определялось по люминесценции рубина, используя длину волны линии R1 [4, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обнаружено, что в водной среде гидроканкринит сохраняет кристаллическую структуру до 1.5 ГПа и 300°C (рис. 1). Начиная с температуры 250°C , наблюдалось ослабление основных КР полос и появление широких горбов, что ассоцииру-

ется с началом аморфизации гидроканкринита. Этот процесс приводит к возникновению заметных широких горбов при 400 – 550 и 1050 – 1100 cm^{-1} в спектре КР на рис. 2 (верхний спектр). Кроме того, при увеличении T до 500°C наблюдалось появление нового спектра КР, который согласно нашей интерпретации, состоит из спектров двух фаз 1 и 2, соотношение интенсивности которых менялось в различных участках образца. Эти две образованные фазы оставались стабильными в течение эксперимента (5 ч) при высоких P - T параметрах и при их снижении: T – до комнатной и P – до 1 атм. КР полосы обеих фаз оказались узкими (в 2 раза уже, чем в исходном минерале) при $T = 23^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм (рис. 1). Фаза 1, отнесенная к (Na,Ca)-нефелину $(\text{Na},\text{Ca})\text{AlSiO}_4$, имеет самую сильную КР полосу при 448 cm^{-1} , что близко к полосе 466 cm^{-1} Na-нефелина NaAlSiO_4 .

Фаза 2 с основными КР полосами при 331 и 927 cm^{-1} отнесена к структуре типа шеелита. Основные КР полосы шеелита CaWO_4 расположены при 333 и 912 cm^{-1} , где последняя самая интенсивная. Гидратированный натриевый вольфрамат

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ демонстрирует сильные полосы при 336 и 931 см^{-1} , связанные с внутренними колебаниями тетраэдра WO_4 , а также широкую сильную полосу валентных OH -колебаний при 3303 см^{-1} [13].

В наших КР спектрах на рис. 2 (нижний спектр) имеются сильные полосы при 331 и 927 см^{-1} , тогда как область OH -колебаний оказалась покрыта сильной люминесценцией, нарастающей с увеличением волнового числа. В связи со схожестью КР спектра фазы 2 со спектром вольфрамата $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, мы полагаем, что при разложении гидроканкринита за счет участия W -прокладки образуется подобный вольфрамат $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ близкого состава, где $n \sim 2$, или его полиморфная фаза.

Учитывая расход (Na, Ca) -катионов на рост кристаллов (Na, Ca) -вольфрамата, возникает избыток алюмосиликатной составляющей, который может образовать аморфное или кристаллическое соединение типа кианита Al_2SiO_5 , спектр которого приведен на рис. 2б. Отметим, что кианит — типичный продукт распада многих гидратированных алюмосиликатных минералов. Кристаллический кианит не был обнаружен в продуктах нашего эксперимента, что не исключает возможное возникновение его аморфной формы. С другой стороны, хотя КР спектр фазы 2 похож на спектр граната, он не является гранатом, т. к. образование последнего возможно только при больших P - T параметрах. В продуктах распада гидроканкринита методом КР микрозондирования не были найдены кристаллические карбонатные фазы, что не исключает их наличие в аморфной форме.

Гидроканкринит сохраняет исходную кристаллическую фазу до $P = 1.5 \text{ ГПа}$ и $T = 300^\circ\text{C}$, а при дальнейшем увеличении температуры ($T > 300^\circ\text{C}$) минерал аморфизуется, частично растворяется и разлагается на два основных продукта: нефелин и соединение типа шеелита. Нефелин является типичным продуктом совместного роста или распада безводного канкринита в условиях его роста из расплава, тогда как распад гидратированного минерала ранее не был изучен. Оказалось, что дополнительный продукт типа шеелита (CaWO_4) возникает при участии металлической W -прокладки, частичное растворение которой приводит к росту вольфрамата в виде тонких кристаллитов, образующихся сначала на внутренней цилиндрической поверхности прокладки. Затем количество вольфраматных кристаллов увеличивается и начинает покрывать почти весь рабочий объем аппарата, образуя поверхностный слой, который затрудняет КР микрозондирование внутренних участков образца. Подобное образование вольфрамата также наблюдалось нами в других си-

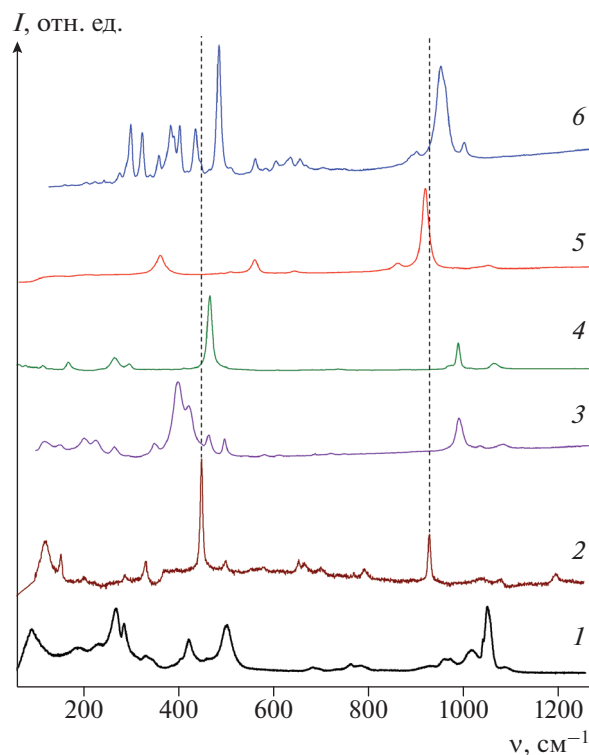


Рис. 2. КР спектры гидроканкринита, (1) исходной фазы и (2) полученной после HP - HT обработки фазы, сравниваемой со спектрами некоторых минералов как возможными продуктами разложения гидроканкринита: (3) содалита, (4) нефелина, (5) граната и (6) кианита.

стемах минерал-вода в случае использования W -прокладки в аппарате DAC .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидроканкринит, сжатый в водной среде, сохраняет исходную фазу в области P - T параметров до 1.5 ГПа и 300°C , а при последующем увеличении температуры (до 1.6 ГПа и 500°C) минерал аморфизуется, частично растворяется и разлагается на несколько продуктов, два из которых были зарегистрированы методом КР: нефелин $(\text{Na}, \text{Ca})\text{AlSiO}_4$ и соединение типа шеелита предполагаемого состава $(\text{Na}, \text{Ca})_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Последнее соединение появилось в результате взаимодействия гидроканкринита с W -прокладкой, которая частично растворялась в активном водном флюиде при высоких P - T параметрах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и ИФ СО РАН и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-05-00966а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвин Б.Н., Пополитов В.И. Гидротермальный синтез неорганических соединений. М.: Наука, 1984. 185 с.
2. Лихачева А.Ю., Горяйнов С.В., Мадюков И.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 8. С. 1236; *Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Madyukov I.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 8. P. 1143.
3. *Goryainov S.V.* // J. Raman. Spectrosc. 2016. V. 47. P. 984.
4. *Krylov A.S., Gudim I.A., Nemtsev I. et al.* // J. Raman. Spectrosc. 2017. V. 48. P. 1406.
5. *Горяйнов С.В., Лихачева А.Ю., Шацкий А.Ф. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1317; *Goryainov S.V., Likhacheva A.Yu., Shatskiy A.F. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 9. P. 1123.
6. *Горяйнов С.В., Крылов А.С., Лихачева А.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 895; *Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Yu. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 7. P. 804.
7. *Горяйнов 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. No. 5. P. 590.
8. *Лихачева А.Ю., Горяйнов 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. No. 6. P. 680.
9. *Горяйнов 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. No. 3. P. 313.
10. *Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y. et al.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 171. P. 125.
11. *Likhacheva A.Yu., Goryainov S.V., Rashchenko S.V. et al.* // Mineral. Petrol. 2021. V. 115. P. 213.
12. *Goryainov S.V., Pan Y., Smirnov M.B. et al.* // Spectrochim. Acta A. 2017. V. 173. P. 46.
13. *Wang J., You J., Wang M. et al.* // J. Raman. Spectrosc. 2018. V. 18. P. 1693.

Raman study of hydro-cancrinite compressed in a water medium at high pressure and temperature

S. V. Goryainov^{a,*}, A. S. Krylov^b, A. Yu. Likhacheva^a, U. O. Borodina^a, A. N. Vtyurin^b

^a*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^b*Kirensky Institute of Physics, Krasnoyarsk Scientific Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

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

Using in situ Raman spectroscopy, the behavior of synthetic carbonate-aluminosilicate hydro-cancrinite $\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{OH}, \text{CO}_3)_2 \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, compressed in water medium up to 1.6 GPa at 500°C. It was found that hydro-cancrinite retains its crystal structure up to 1.5 GPa, 300°C, then amorphizes with an increasing temperature, partially dissolves and decomposes into two main products: nepheline and scheelite-like compound.