

УДК 549.67:544.344:532.1

## ПОВЕДЕНИЕ ДАТОЛИТА $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ ВОДНОЙ СРЕДЫ

© 2015 г. С. В. Горяйнов<sup>1</sup>, А. С. Крылов<sup>2</sup>, А. Н. Втюрин<sup>2</sup>, Ю. Пан<sup>3</sup>

E-mail: svg@igm.nsc.ru

Методом *in-situ* КР-пектроскопии исследовано поведение датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ , сжатого в водной среде при одновременно высоких давлениях и температурах, соответствующих “холодным” зонам субдукции литосферных плит (до  $P \sim 5.3$  ГПа и  $T \sim 250^\circ\text{C}$ ). Обнаружены два полиморфных перехода: первый переход при увеличении давления до 2 ГПа и постоянной температуре  $22^\circ\text{C}$  и второй переход при нагревании до  $\sim 90^\circ\text{C}$  и постоянном давлении в области  $\sim 5\text{--}5.3$  ГПа. Выявлены основные закономерности изменения спектров КР во всех фазах в диапазонах указанных  $P$ – $T$ -параметров. Сверхгидратация и аморфизация датолита не наблюдались.

DOI: 10.7868/S0367676515060137

### ВВЕДЕНИЕ

При экспериментальном моделировании процессов в “холодных” зонах субдукции литосферных плит при высоких  $P$ – $T$ -параметрах (в типичных диапазонах  $P \sim 3\text{--}15$  ГПа,  $T \sim 300\text{--}600^\circ\text{C}$ ) обычно рассматривается состояние силикатного минерала, содержащего гидроксилы  $\text{OH}^-$ -группы в своей структуре. Ряд минералов (серпентин, лавсонит, тальк, фенгит,  $10\text{-}\text{\AA}$  фаза и др.) считаются основными транспортерами воды в зоны субдукции погружающихся плит, которая выделяется при дегидратации и служит основным источником магматизма в этих областях [1, 2]. Борсодержащий силикатный минерал датолит  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  может также участвовать в этом процессе ввиду его высокой термической стабильности [3]. Несмотря на сравнительно малую распространенность, датолит может давать вклад в процессы транспорта воды и ее выделения в зонах субдукции плит. Отметим, что поведение борсодержащего датолита при соответствующих  $P$ – $T$ -параметрах изучали *ex situ* закалочными методами и до сих пор не было изучено *in situ* методами, которые могут определить существование незакачиваемых фаз и состояний, в том числе с измененным содержанием воды и гидроксидов.

Моноклинная  $P2_1/c$  кристаллическая структура датолита составлена из слоев вершинносвязанных  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{VO}_3(\text{OH})]$  тетраэдров, причем активны в этих связях вершины обоих типов ( $u$  борных тетраэдров активны гидроксильные вершины) [3].

Слой построен из четверных и восьмерных колец, расположенных на разной высоте. Этот боросиликатный слой можно рассматривать как двумерный  $2D$ -каркас. В межслоевом пространстве располагаются катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , координированные по скрученному кубам шестью анионами кислорода и двумя гидроксильными группами.

В настоящей работе была поставлена цель – изучить *in situ* методом спектроскопии КР поведение датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  при высоких  $P$ – $T$ -параметрах водной среды, соответствующих “холодным” зонам субдукции плит, и выяснить основные закономерности изменения структуры и колебательного спектра.

### МЕТОДИКА

Спектры КР возбуждали излучением с длиной волны 514.5 нм аргонового лазера Spectra-Physics с мощностью 5 мВт на образце и регистрировали на тройном спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в ИФ СО РАН. Спектры образцов записывались в области  $10\text{--}4000$   $\text{cm}^{-1}$  со спектральным разрешением  $2$   $\text{cm}^{-1}$ . Для КР-исследования процессов при одновременно высоких гидростатических давлениях и высоких температурах использовали нагреваемый аппарат с алмазными наковальнями (HT-DAC) мембранного типа Diacell  $\mu\text{ScoreDAC HT(G)}$  (EasyLab, UK), с резистивным нагревом, охлаждаемым водой кожухом аппарата и обдувом наковален инертным газом  $\text{Ag}$  с примесью 1%  $\text{H}_2$ . Использована стальная прокладка исходной толщиной 250 мкм, обжатая до толщины 95 мкм, с отверстием диаметром 150 мкм, полученным искровым сверлением. Предельные  $P$ – $T$ -параметры в рабочем объеме данного аппарата HT-DAC: 25 ГПа и  $500^\circ\text{C}$ . В эксперименте при изучении датолита были установлены максималь-

<sup>1</sup> Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск.

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск.

<sup>3</sup> Университет Саскачеваня, Саскатун, Канада.

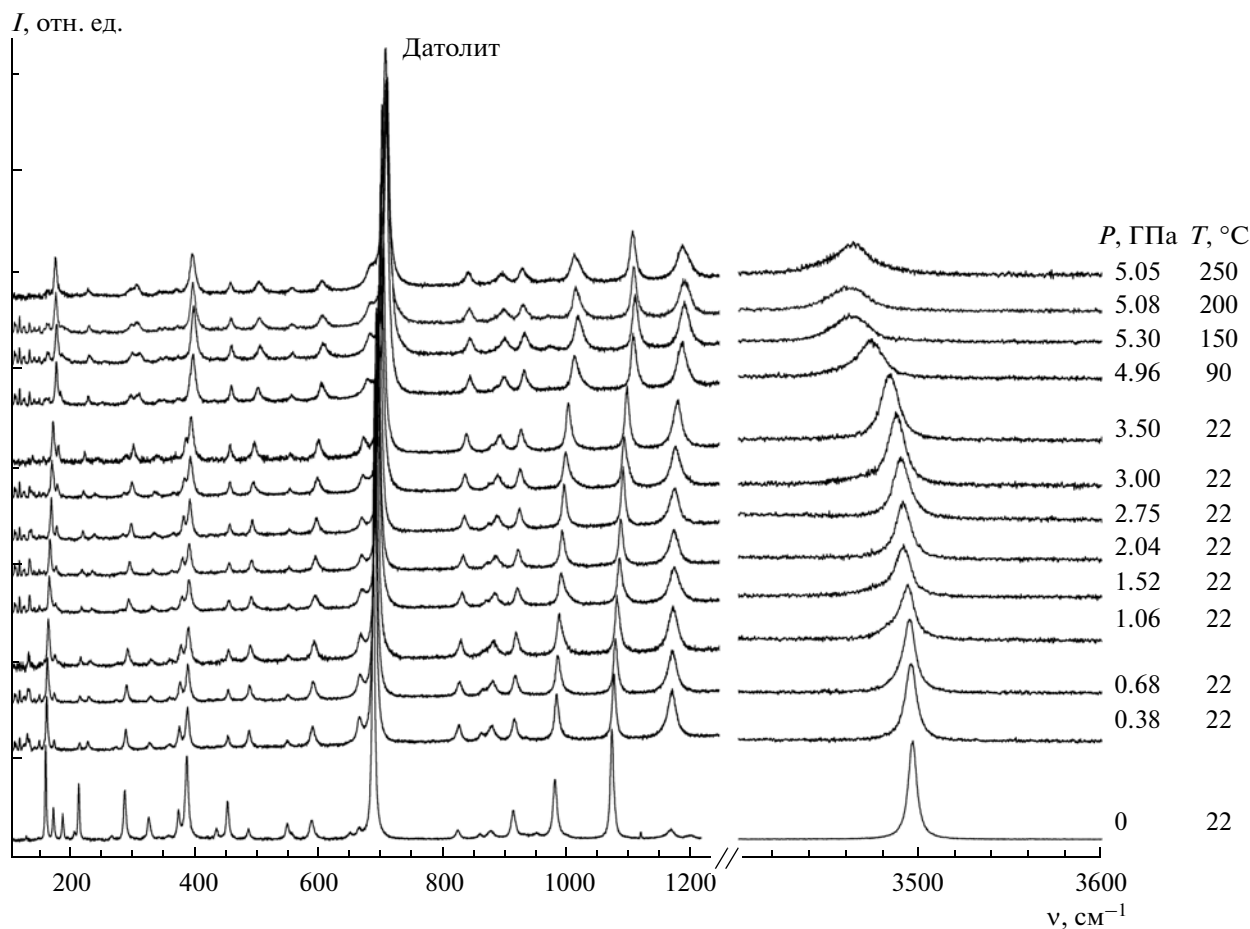


Рис. 1. Спектры КР датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  при комнатных условиях ( $P = 10^5 \text{ Па} \sim 0 \text{ ГПа}$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ ) и высоких  $P$ - $T$ -параметрах до  $P = 5.05 \text{ ГПа}$ ,  $T = 250^\circ\text{C}$ . Узкие слабые полосы ниже  $150 \text{ см}^{-1}$  соответствуют КР-спектру воздуха.

ные  $P$ - $T$ -параметры:  $5.3 \text{ ГПа}$  и  $250^\circ\text{C}$ . Проводили расчеты динамики решетки датолита, используя программу М.Б. Смирнова LADY (CRYME [4]).

### РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры КР датолита меняются при повышении  $P$ - $T$ -параметров (рис. 1). С ростом  $P$  основные изменения происходят в области валентных  $\text{O}-\text{H}$ -колебаний. С ростом  $T$  заметные изменения происходят как в области валентных  $\text{O}-\text{H}$ -колебаний, так и в области внешних колебаний боросиликатных тетраэдров.

На рис. 2 показаны зависимости частот КР некоторых полос датолита от давления при постоянной комнатной температуре  $T = 22^\circ\text{C}$ , а именно: валентного  $\text{O}-\text{H}$ -колебания при  $3497 \text{ см}^{-1}$ , смешанного антисимметричного валентного  $\text{B}-\text{O}$ -и маятникового  $\text{O}-\text{H}$ -колебания при  $1172 \text{ см}^{-1}$ , антисимметричного валентного  $\text{B}-\text{O}$ - колебания при  $984.7 \text{ см}^{-1}$  и симметричного валентного  $\text{B}-\text{O}$ -колебания при  $917.6 \text{ см}^{-1}$ , колебаний боросиликатного  $2D$ -каркаса при  $391.4$  и  $378 \text{ см}^{-1}$ . Указан-

ное отнесение полос проведено посредством сравнения экспериментальных и рассчитанных по программе LADY [4] спектров КР датолита.

Частоты КР-полос каркаса боросиликатного слоя и катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в межслоевом пространстве датолита, регистрируемые в области  $150-1200 \text{ см}^{-1}$ , растут с увеличением  $P$  почти линейно с различным наклоном в двух диапазонах ( $0-2 \text{ ГПа}$  и  $2-3.5 \text{ ГПа}$ ):  $\nu_i(P) \sim \nu_{0i} + A_i P$ , (рис. 2), где  $\nu_{0i}$  и  $A_i$  – постоянные, а  $3.5 \text{ ГПа}$  – максимальное давление в данном эксперименте при постоянной  $T = 22^\circ\text{C}$  (отметим, что дальнейший рост  $P$  до  $5.3 \text{ ГПа}$  происходил одновременно с ростом  $T$ ). Такие зависимости КР-полос  $\nu_i(P)$  со скачком частоты при  $2.04 \text{ ГПа}$  свидетельствуют о наличии фазового перехода (ФП) первого рода между фазами, обозначенными I и II. Этот переход впервые зарегистрирован в нашем эксперименте. Структурные изменения при переходе остаются пока невыясненными.

Можно предполагать, что этот ФП является полиморфным и связан с изменением водородных связей, образуемых атомами водорода гидроксильной группы  $\text{OH}^-$ , поскольку имеются значительные

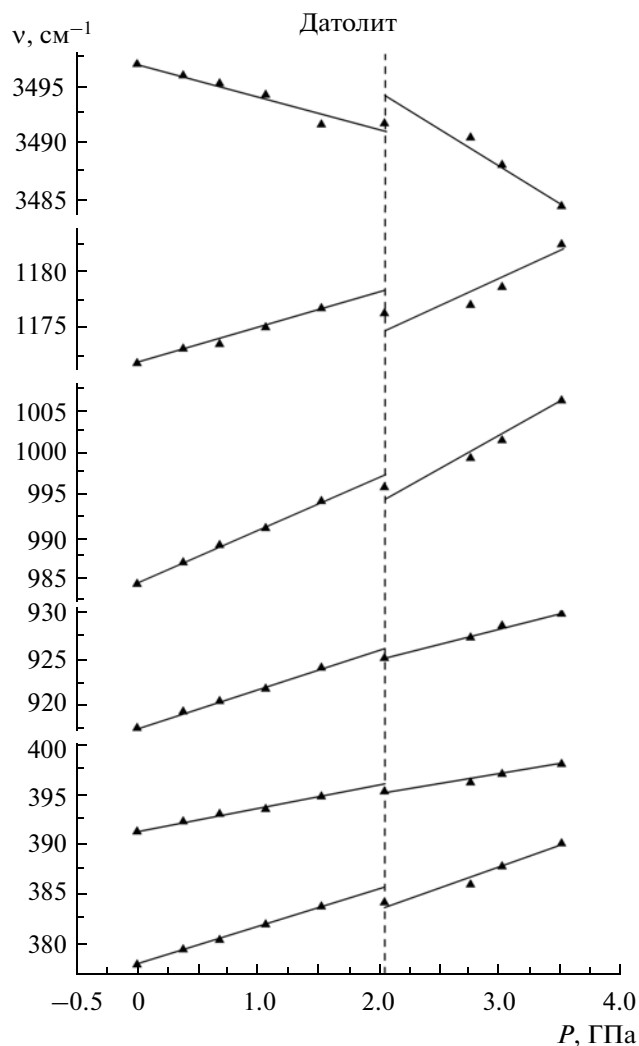


Рис. 2. Зависимости частот КР-полос датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  от давления (от  $10^5$  Па до 3.5 ГПа) при постоянной температуре  $T = 22^\circ\text{C}$ .

аномалии в зависимости  $\nu(P)$  полосы  $3497\text{ см}^{-1}$  О–Н-колебаний в области 1.5–2.75 ГПа (рис. 2), и этот переход выглядит более размытым, чем в зависимостях  $\nu(P)$  для 2D-каркасных мод. Поскольку при этом переходе не появляются новые КР-полосы ОН-колебаний и сохраняется одна ОН-полоса, можно считать, что позиция ОН-групп в ячейке остается единственной в обеих фазах I и II. Понижение частоты О–Н-полосы с ростом  $P$  (рис. 2) свидетельствует о значительном усилении Н-связи в двух фазах I и II, тогда как в промежуточной области 1.5–2.75 ГПа приблизительная неизменность частоты этой полосы говорит о постоянстве энергии и длины Н-связи согласно моделям Н-связи [5, 6].

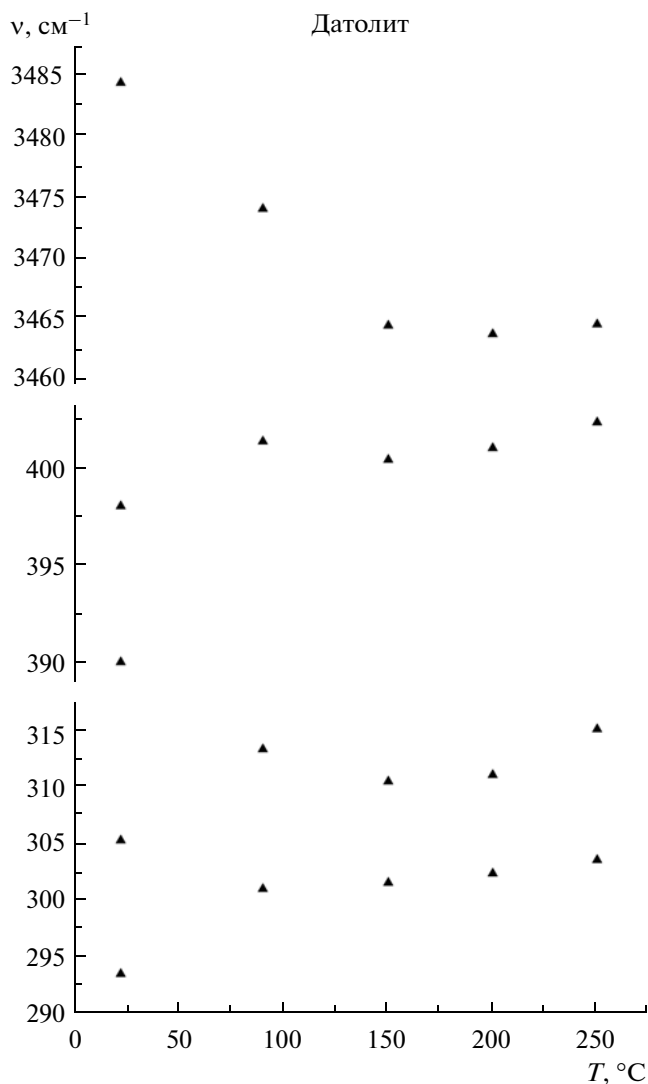
Согласно структурным данным [3], в датолите имеются частично неупорядоченные бифуркационные водородные связи, которые изменяются

при понижении температуры. Учитывая уменьшение ячейки датолита как при гидростатическом сжатии, так и при охлаждении, можно предполагать, что с ростом давления бифуркационные Н-связи будут изменяться похожим образом, как и при охлаждении. В этом случае ФП в датолите при 2 ГПа можно связать с аналогичными немонотонными изменениями структуры с понижением  $T$ . Скорее всего, симметрия кристалла датолита не изменяется при ФП высокого давления, в пользу этого свидетельствует неизменность числа наблюдаемых полос в КР-спектрах.

Отсутствие дополнительных ОН-полос в фазе II высокого давления может также свидетельствовать об отсутствии скачкообразной сверхгидратации датолита, т.е. вхождения дополнительного количества воды в структуру. Для сравнения отметим наличие таковой в некоторых цеолитах, сжатых в водной среде при высоких давлениях [7–9]. Датолит не растрескивался при переходе I–II, и не наблюдались долговременные диффузионные процессы. Отмеченные особенности этого перехода скорее могут соответствовать полиморфному типу. Дополнительно заметим, что в наших КР-спектрах датолита в НТ-ДАС не обнаруживались слабые размытые полосы ОН-колебаний, которые могли бы возникнуть при слабой сверхгидратации в виде вхождения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в дефектные позиции.

Анализ спектров КР датолита обнаруживает ряд значительных изменений при повышении  $T$  от 22 до  $90^\circ\text{C}$  и фиксированном высоком  $P$  (рис. 1 и 3), что может свидетельствовать о втором ФП между фазами II–III. При этом исчезают полосы КР при  $176$  и  $232\text{ см}^{-1}$  и появляется новая полоса при  $\sim 300\text{ см}^{-1}$  (или усиливается слабая полоса дублета при  $\sim 271\text{ см}^{-1}$ ), так что синглетная полоса при  $292\text{ см}^{-1}$  (или дублетная с очень слабой компонентой) становится дублетом полос почти равной интенсивности. Также появляется новая полоса около  $\sim 167\text{ см}^{-1}$  при  $P \sim 5$  ГПа,  $T \sim 90^\circ\text{C}$ . При этом ФП дублетная полоса при  $\sim 378$  и  $391\text{ см}^{-1}$  превращается в синглет при  $401\text{ см}^{-1}$ . Также наблюдаются изменения спектра КР в области валентных О–Н-колебаний (рис. 1, 3): О–Н-полоса смещается, вероятно, скачкообразно в область низких частот, а ее ширина значительно увеличивается. Причем при дальнейшем нагревании от  $150$  до  $250^\circ\text{C}$  ширина О–Н-полосы слабо меняется (рис. 1). Скорее всего симметрия кристалла датолита изменяется при высокотемпературном ФП, о чем может свидетельствовать изменение числа наблюдаемых КР-полос.

Сравнение двух переходов (ФП при изменении давления до 2 ГПа и постоянной температуре  $T = 22^\circ\text{C}$  и высокотемпературного ФП при  $90^\circ\text{C}$  и почти постоянном давлении  $P \sim 5$ – $5.3$  ГПа) показывает, что высокотемпературный ФП отличает-



**Рис. 3.** Зависимости частот КР-полос датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  от температуры при высоких давлениях  $P = 3.5\text{--}5.3$  ГПа. Давление было постоянным при накоплении сигнала в каждой точке и составляло для различных точек: 3.5 ГПа при  $22^\circ\text{C}$ , 4.96 ГПа при  $90^\circ\text{C}$ , 5.3 ГПа при  $150^\circ\text{C}$ , 5.08 ГПа при  $200^\circ\text{C}$  и 5.05 ГПа при  $250^\circ\text{C}$ .

ся существенно большими изменениями в спектрах КР и, следовательно, в структуре как боросиликатного 2D-каркаса, так и водородных связей.

Ширины КР-полос каркаса следуют основным закономерностям: ширины полос нарастают почти линейно с ростом  $P$  в фазе I; после установления давления  $P \sim 5$  ГПа ширины полос быстро нарастают с ростом  $T$  в начале нагревания от  $22$  до  $150^\circ\text{C}$  в фазе II; затем ширины полос слабо нарастают с ростом  $T$  в диапазоне  $150\text{--}250^\circ\text{C}$  при почти неизменном  $P \sim 5$  ГПа. Последняя закономерность может быть связана с компенсацией двух

противоположных тенденций: обычным однородным уширением полос с ростом  $T$  и уменьшением неоднородного уширения полос, вызванного высоким давлением.

Датолит не дегидратировался при изученных высоких  $P$ – $T$ -параметрах. Предполагается, что выделение воды (с разложением гидроксидов) может происходить при значительно более высокой температуре  $T \sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$ , которая соответствует “горячим” зонам субдукции плит [1–3].

## ВЫВОДЫ

При *in-situ* КР-исследовании датолита  $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$  в водной среде при одновременно высоких давлениях и температурах обнаружены два полиморфных перехода: первый переход I–II при увеличении давления до  $P = 2$  ГПа и комнатной температуре  $T = 22^\circ\text{C}$  и второй переход II–III при нагревании до  $T \sim 90^\circ\text{C}$  и фиксированном давлении в области  $\sim 5\text{--}5.3$  ГПа. Оба перехода связаны прежде всего с изменением водородных связей. Частоты КР-полос каркаса датолита изменяются почти линейно в фазах I и II в диапазонах указанных  $P$ – $T$ -параметров.

Сверхгидратация и аморфизация датолита, сжатого в водной среде, не наблюдались с ростом  $P$ – $T$ -параметров до величин, соответствующих “холодным” зонам субдукции литосферных плит (до  $P \sim 5$  ГПа и  $T \sim 250^\circ\text{C}$ ).

Работа частично поддержана РФФИ, гранты № 14-05-00616 и 13-05-00185.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rüpke L. // Earth and Planet. Sci. Lett. 2004. V. 223. P. 17.
2. Pawley A.R. // Contributions to Miner. and Petrol. 2011. V. 162. P. 1279.
3. Rinaldi R., Gatta G.D., Angel R.J. // Am. Mineral. 2010. V. 95. P. 1413.
4. Goryainov S.V., Smirnov M.B. // Eur. J. Mineral. 2001. V. 13. P. 507.
5. Goryainov S.V. // Physica B. 2012. V. 407. P. 4233.
6. Rekik N., Ghalla H., Issaoui N., Oujia B., Wojcik M.J. // J. Mol. Struct. (Theochem). 2007. V. 821. P. 58.
7. Горяинов С.В., Крылов А.С., Лихачева А.Ю., Втюрин А.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 895; Goryainov S.V., Krylov A.S., Likhacheva A.Yu., Vtyurin A.N. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. № 7. P. 804.
8. 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.
9. Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y., Likhacheva A.Y. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 171. P. 125.