

УДК 549.67:544.344:532.1

***In situ* КР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВАЙРАКИТА И ДАВСОНИТА С ВОДОЙ ПРИ ВЫСОКИХ P – T -ПАРАМЕТРАХ**

© 2016 г. С. В. Горяйнов¹, А. С. Крылов², А. Н. Втюрин²,
А. Ю. Лихачева¹, П. С. Р. Прасад³

E-mail: svy@igm.nsc.ru

Методом *in situ* КР-спектроскопии изучено поведение минералов вайракита $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и давсонита $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ в водной среде при одновременно высоких температурах и давлениях (до $T = 723$ К и $P = 1$ ГПа). После частичного растворения исходных минералов в системе вайракиит–вода образовался филлипсит, а в системе давсонит–вода–стеклоподобная фаза. Признаки сверхгидратации этих минералов не обнаружены. Аморфизация структуры вайракита, которая происходила при высоких температурах и давлениях, была обратимой.

DOI: 10.7868/S0367676516050082

ВВЕДЕНИЕ

Изучение *in situ*-методом поведения минералов в условиях их взаимодействия с водной средой при одновременно высоких температурах и давлениях представляется важным для моделирования процессов минеральных превращений в зонах субдукции литосферных плит [1]. Особый интерес представляют минеральные процессы в водной среде в областях холодной субдукции при умеренных P – T -параметрах, что соответствует началу погружения океанической коры или дну океана вблизи геотермальных источников [1, 2].

Для исследования были выбраны цеолит вайракиит $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и карбонат давсонит $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ в качестве примера гидратированного и гидроксильированного минералов – возможных участников процесса погружения океанической коры. Согласно фазовой P – T -диаграмме, построенной по результатам исследований различными *ex situ*-методами [2], область стабильности вайракита лежит от ~ 523 до 673 К при давлениях 0 – 0.4 ГПа. При повышении температуры вайракиит переходит в анортит, а при понижении T – в ломонтит, тогда как повышение давления до 0.4 ГПа приводит к разложению вайракита на лавсонит + кварц + флюид. Вайракиит

ранее был исследован методом КР при высоких P и комнатной T , используя квазигидростатические среды – воду и глицерин [3].

Давсонит остается стабильным до температуры 813 К при давлении 1 ГПа [4]. Исследование *in situ*-методом КР процессов в этих минералах при одновременно высоких P – T -параметрах ранее не проводилось.

По сравнению с *ex situ*-методами *in situ*-методы имеют ряд преимуществ, а именно: с их помощью можно наблюдать различные незакаливаемые состояния и превращения; например, полиморфные переходы, сверхгидратацию, дегидратацию и обратимую аморфизацию [5]. Отметим, что сверхгидратация, первоначально обнаруженная в цеолитах [6], наблюдается в некоторых гидратированных минералах, когда под действием водосодержащей среды избыточные молекулы воды проникают в каналы и полости структуры [7–11]. Сверхгидратированное состояние является аномальным, так как сопровождается значительным (в 50 – 100 раз) ростом диффузионной подвижности молекул воды и катионов внутри каналов минерала в противоположность обычному поведению с подавлением диффузии по закону Аррениуса при увеличении P [7, 11].

Целью работы было *in situ*-исследование методом КР возможных незакаливаемых фаз цеолита вайракита и гидроксил-карбоната давсонита при одновременно высоких температурах и давлениях водной среды, соответствующих условиям в холодных зонах субдукции литосферных плит (до $P = 1$ ГПа и $T = 723$ К). Причем вайракиит при росте P – T -параметров, как предполагалось согласно фазовой диаграмме [2], может постепенно разла-

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

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

³ Национальный геофизический исследовательский институт, Совет по научным и промышленным исследованиям, Хайдарабад, Индия.

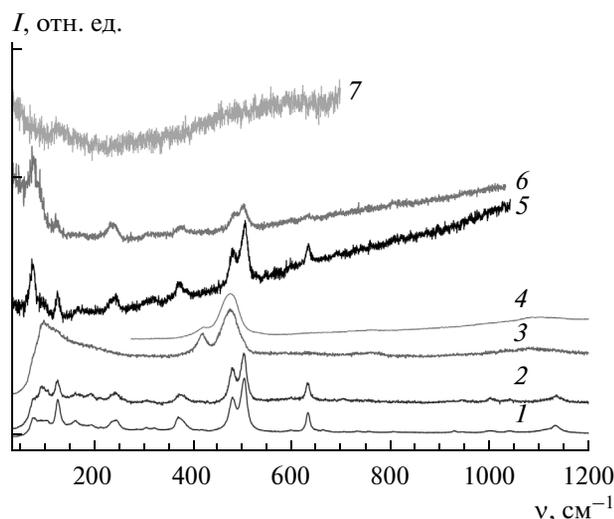


Рис. 1. Спектры КР, полученные в системе вайраakit-вода при P - T -параметрах: 1 – 10^5 Па, 293 К – исходный; 2 – 10^5 Па, 293 К – вайраakit после эксперимента, 3 – 10^5 Па, 293 К – филлипсит после эксперимента в системе вайраakit–вода; 4 – природный Са-филлипсит; вайраakit, сжатый в водной среде в ДАС, при 5 – 0.14 ГПа, 293 К, 6 – 0.37 ГПа, 523 К и 7 – 0.95 ГПа, 673 К.

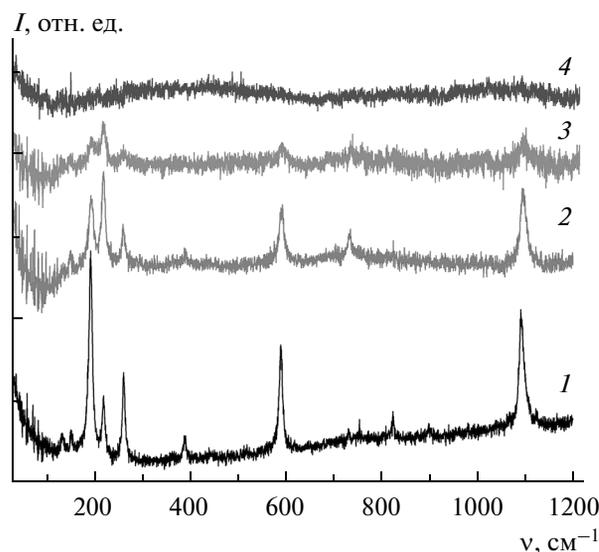


Рис. 2. Спектры КР давсонита, сжатого в водной среде, при P - T -параметрах: 1 – 0.23 ГПа, 295 К, 2 – 0.47 ГПа, 473 К; 3 – 0.65 ГПа; 573 К; 4 – 0.95 ГПа, 723 К.

гаться на лавсонит и кварц, а давсонит – сохранять свою кристаллическую структуру.

МЕТОДИКА

Высокие давления и температуры (до 723 К и 4.5 ГПа) создавались резистивно нагреваемым аппаратом с алмазными наковальнями HT-DAC (EasyLab). Спектры КР возбуждались лазерным излучением (514.5 нм) и регистрировались спектрометром T64000 (Horiba Jobin Yvon) с разрешением 2 см^{-1} [8, 12]. Были исследованы природные образцы вайраакита $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Новая Зеландия, Таупо) и давсонита $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ (Чехия, г. Сланы), погруженные в водную среду. Химический состав минералов был близок к указанным идеализированным формулам.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры КР вайраакита и давсонита, записанные при комнатных условиях (как исходных, так и *ex situ*-образцов) и *in situ* - при высоких P - T -параметрах в аппарате HT-DAC, представлены на рис. 1 и 2. Вайраakit $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ сначала растворялся в процессе эксперимента, причем наблюдалось около 20–40% растворения различных кристаллических блоков за 4 часа при 723 К. Затем из раствора кристаллизовался другой минерал – филлипсит $\text{Ca}_3\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, спектр 3).

Наблюдаемое нами образование филлипсита в системе вайраakit–вода, хотя и является неожиданным (так как ожидалось появление лавсонита), согласуется с данными по тралению океанического дна, где были обнаружены цеолиты филлипсита (Са–Na-форма [13]) и анальцим (Na-форма). Филлипсит кристаллизовался в области верхней барической границы устойчивости вайраакита, что скорее связано с быстрой кинетикой этого перехода. Вероятно, что реакция разложения вайраакита на лавсонит и кварц не наблюдалась по причине ее низкой кинетической способности и в связи с тем, что использованные здесь условия и времена выдержки не могли привести к равновесному минеральному составу.

Полиморфные превращения в давсоните не были обнаружены (рис. 2). Давсонит в процессе эксперимента сначала растворялся, и потом при снижении температуры из раствора образовалась аморфизованная (стеклоподобная) фаза.

КР-спектр кристаллического давсонита регистрировался до температуры 573 К, после которой спектр стал размытым, что свидетельствовало об аморфизации структуры (рис. 2). Причем выдержка давсонита в течение 2 часов при 573 К приводила к постепенному уменьшению и исчезновению КР спектра кристаллической фазы. Частота (ν , см^{-1}) карбонатной валентной полосы, которая составляет 1091 см^{-1} при комнатных условиях ($P = 10^5$ Па, $T = 295$ К), постепенно уве-

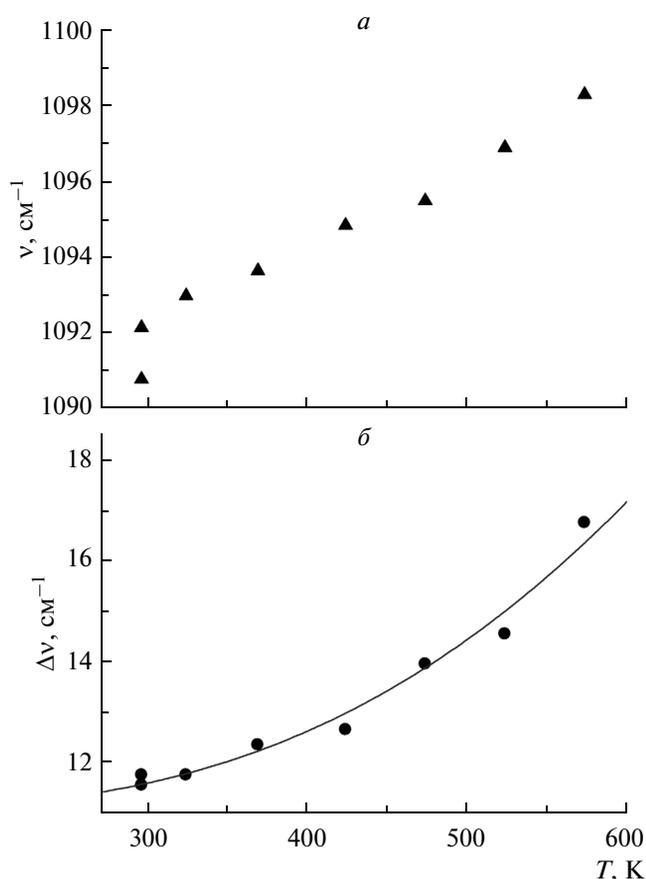


Рис. 3. Зависимости частоты (а) и ширины (б) карбонатной КР-полосы ($\sim 1091 \text{ см}^{-1}$ при $P = 10^5 \text{ Па}$, $T = 295 \text{ К}$) давсонита, сжатого водной среде, от температуры T при одновременном росте P (ГПа) – T (К) – параметров: ~ 0.295 ; 0.23 , 295 ; 0.27 , 323 ; 0.33 , 368 ; 0.4 , 423 ; 0.47 , 473 ; 0.55 , 523 и 0.65 , 573 в последовательности, соответствующей росту частоты каждой точки на рис. (а).

личивалась с ростом P и T (рис. 3а), что вызвано ростом давления в обоих случаях, так как нагревание рабочего объема сопровождалось ростом давления. При нагревании кристалла частоты валентных колебательных полос, как правило, уменьшаются [14] (исключение могут составлять некоторые полосы в кристаллах с аномальным коэффициентом теплового расширения и О–Н-полосы). В случае давсонита ожидаемое уменьшение частоты с ростом T было с избытком компенсировано повышением частоты за счет роста P (рис. 3а).

Ширина полосы симметричного валентного С–О-колебания давсонита при 1091 см^{-1} демонстрирует растущую с температурой зависимость (рис. 3б), которая аппроксимирована соотношением [14]

$$\Delta\nu = A(2n_2 + 1) + B(3n_2^2 + 3n_3 + 1) + d(T - T_r),$$

где $n_2 = 1/[\exp(\hbar\nu_0/2k_B T) - 1]$, $n_3 = 1/[\exp(\hbar\nu_0/3k_B T) - 1]$ – заселенности по статистическому распределению Бозе–Энштейна, соответствующие каналам распада характеристического колебания ν_0 на два и три фона соответственно; A и B – коэффициенты теплового уширения полосы; d – коэффициент уширения полосы $\Delta\nu_{PT} = d(T - T_r)$ за счет роста давления ΔP , вызванного нагреванием квазигидростатического объема ячейки, найденный в виде $d = CD$ при использовании линейных аппроксимаций $\Delta P \approx C(T - T_r)$ и $\Delta\nu_{PT} \approx D\Delta P$, в которых нагревание начинается с комнатной температуры T_r .

ВЫВОДЫ

Таким образом, вайрацит и давсонит, сжатые в водной среде, при увеличении P – T -параметров не испытывают полиморфных превращений (кристаллы остаются в исходной фазе), причем при 573 – 673 К ($P = 1 \text{ ГПа}$) спектры КР этих минералов почти исчезают, что может свидетельствовать об аморфизации структуры. Наблюдается частичная обратимая аморфизация вайрацита.

Эти минералы частично растворялись в течение эксперимента с последующим образованием других минералов. В результате в системе вайрацит–вода образовалась дополнительная цеолитная фаза – филлипсит, а в системе давсонит–вода появилась стеклоподобная фаза. Наблюдаемое образование филлипсита при P – T -параметрах в области верхней барической границы устойчивости вайрацита может объяснить широкую распространенность первого минерала в морских осадках.

Ширина валентной С–О-полосы давсонита при 1091 см^{-1} следует температурной зависимости, описанной по механизму распада этого колебания на 2 и 3 фона.

Представленная работа поддержана РФФИ (14-05-00616 и 15-55-45070-ИНД) и РНФ (грант № 15-17-30012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pawley A.R., Chinnery N.J., Clark S.M., Walter M.J. // Contributions Miner. Petrol. 2011. V. 162. P. 1279.
2. Ращенко С.В., Лихачева А.Ю., Чанышев А.Д., Анчаров А.И. // Журн. структ. химии. 2012. Т. 53. С. S46.
3. Горяйнов С.В., Фурсенко Б.А., Белицкий И.А. // Докл. АН. 1999. Т. 369. № 1. С. 70.
4. Von der Gönna J., Nover G., Lathe C. // EGU General Assembly 2013, Geophysical Research Abstracts. 2013. V. 15. P. EGU2013-9391.
5. Goryainov S.V. // Eur. J. Mineralogy. 2005. V. 17. № 2. P. 201.
6. Hazen R.M. // Science. 1988. V. 219. P. 1065.

7. *Moroz N.K., Kholopov E.V., Belitsky I.A., Fursenko B.A.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. V. 42. P. 113.
8. *Горайнов С.В., Крылов А.С., Лихачева 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.
9. *Likhacheva A.Yu. et al.* // *J. Raman Spectrosc.* 2012. V. 43. P. 559.
10. *Горайнов 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. 171. 125.
12. *Горайнов С.В., Крылов А.С., Втюрин А.Н., Пан Ю.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2015. Т. 79. № 6. С. 880; *Goryainov S.V., Krylov A.S., Vtyurin A.N., Pan Yu.* // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. V. 79. № 6. P. 794.
13. *Bowers T.S., Burns R.G.* // *Amer. Mineral.* 1990. V. 75. P. 601.
14. *Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N.* // *J. Raman Spectrosc.* 2015. V. 46. P. 171.