

ПОВЕДЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ ВАЙРАКИТА И ФИЛЛИПСИТА ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ

Бородина У.О.¹, Горяйнов С.В.¹, Крылов А.С.²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия, borodinauo@igm.nsc.ru

²Институт физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск, Россия

In situ исследование поведения минералов в водной среде при одновременно высоких P-T-параметрах может применяться для моделирования процессов минеральных преобразований литосферных плит. Минеральные процессы в водной среде в области «холодной» субдукции, соответствующей началу погружения океанической плиты или океаническому дну возле геотермальных источников, представляют особый интерес. Цеолиты вайрацит и филлипсит – возможные участники такого погружения плиты [Rashchenko et al., 2012].

Вайрацит, идеализированная формула $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, является Ca-аналогом анальцима, $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Steiner, 1955]. Вместе с анальцимом, поллцитом, лейцитом и сиангуалитом, вайрацит принадлежит к группе цеолитов с топологией каркаса цеолитов типа ANA. Вайрацит часто встречается в низкометаморфических породах и гидротермальных районах [Gottardi, Galli, 1985]. *Филлипсит* широко распространён как в осадочных породах, так и в трещинах и полостях магматических пород (главным образом, в базальтах) [Galli, Loschi Ghittoni, 1972].

Целью данной работы было КР-исследование возможных незакачиваемых фаз вайракита и филлипсита и продуктов их разложения при одновременно высоких P-T параметрах в водной среде (до $P=2$ ГПа и $T=450$ °C). В соответствии с фазовой диаграммой, полученной *ex situ* методами [Rashchenko et al., 2012], мы ожидали с повышением P-T параметров наблюдать разложение вайракита на лавсонит и кварц.

Условия эксперимента. Высокие давления и температуры были созданы с помощью аппарата с резистивным обогревом с ячейкой с алмазными наковальнями HT-DAC (Diacell μ Scope, EasyLab, UK). КР-спектры были возбуждены излучением Ar-лазера (514.5 нм) и были зарегистрированы спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000 с разрешением 2 cm^{-1} . Были изучены образцы вайракита (Вайракей, Новая Зеландия) химического состава $\text{Ca}_{0.97}\text{Na}_{0.06}\text{K}_{0.03}[\text{Al}_{1.95}\text{Si}_{4.04}\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (пространственная группа $I4_1/acd$) [Seryotkin et al., 2002], определённого с помощью

электронного микронного анализатора (Camebax micro), и филлипсита $\text{K}_2(\text{Ca}_{0.5}\text{Na})_4[\text{Al}_{6.18}\text{Si}_{9.86}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [Mozgawa, 2001] (Капо-ди-Бове, Италия). В качестве среды использовалась вода. Для определения давления использовалась люминесценция рубина R_1 .

Результаты и обсуждение. КР-спектры вайракита и филлипсита при атмосферных условиях представлены на рис. 1. В спектре вайракита можно выделить несколько пиков между 50 и 250 cm^{-1} , относящихся к трансляционным колебаниям, в частности, интенсивные пики при 72 и 241 cm^{-1} ; дуплетные моды при $303+320$ и $372+400 \text{ cm}^{-1}$, соответствующие либрационным колебаниям TO_4 ($T=\text{Si}, \text{Al}$); интенсивную дуплетную моду при 480 и 503 cm^{-1} , соответствующую деформационным колебаниям O-T-O + либрационным колебаниям H_2O ; моду, соответствующую деформационным колебаниям при 632 cm^{-1} ; валентные T-O колебания при 805 и 1134 cm^{-1} ; валентные OH-колебания

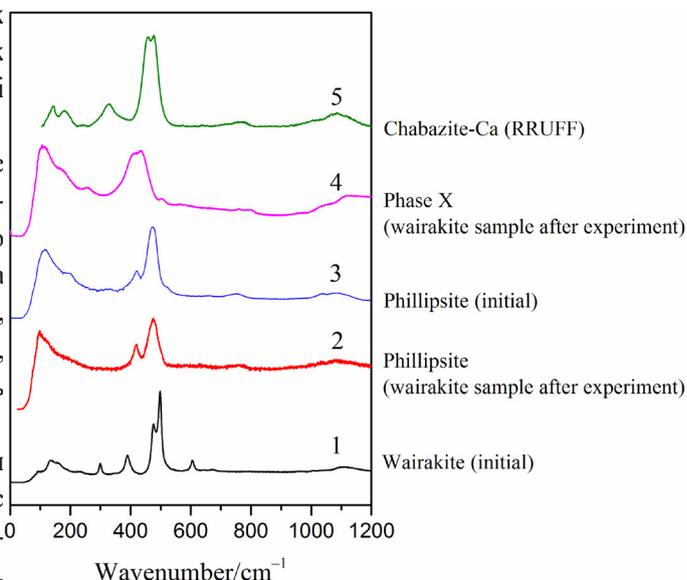


Рис. 1. КР-спектры (1) исходного образца вайракита; (2) филлипсита, полученного из образца вайракита в ходе эксперимента в сравнении со (3) спектром исходного образца филлипсита; (4) спектр неизвестной фазы X, полученной из образца вайракита в ходе эксперимента в сравнении со (5) спектром Ca-шабазита с горы Табло, Нижняя Калифорния, Мексика (RRUFF R050014.2)

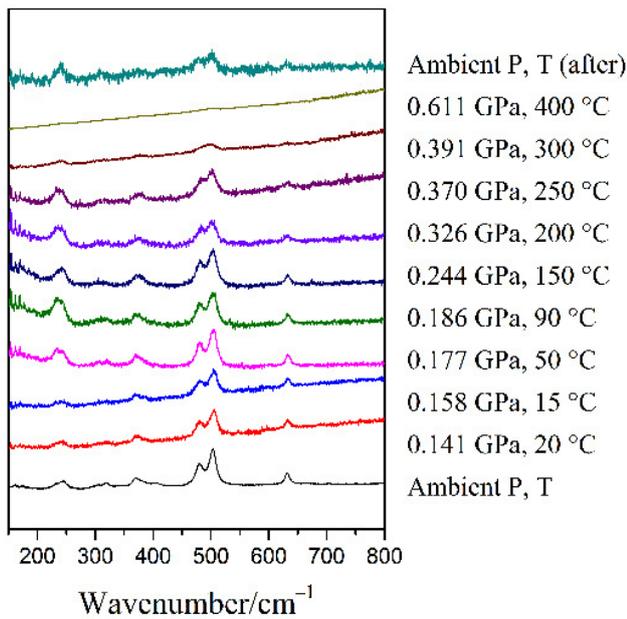


Рис. 2. КР-спектры, полученные в системе вайраakit-вода при указанных *P-T* параметрах: (1) 10^5 Па, 20 °C – исходный образец (на воздухе); (2–10) при сжатии в водной среде в ячейке с алмазными наковальнями; (11) после эксперимента

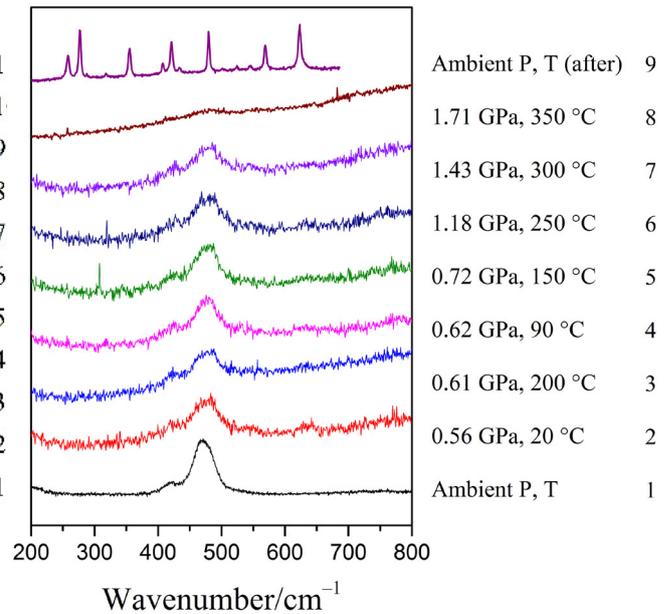


Рис. 3. КР-спектр, полученный в системе филлипсит-вода при следующих параметрах: (1) 10^5 Па, 20 °C – исходный образец (на воздухе); (2–8) при сжатии в водной среде в ячейке с алмазными наковальнями; (9) после эксперимента

на частотах выше 3000 см^{-1} . В спектре филлипсита можно выделить трансляционные колебания между 30 и 250 см^{-1} (главным образом, моду при 142 см^{-1}); интенсивную дуплетную моду при 419 и 471 см^{-1} , соответствующую деформационным колебаниям O-T-O + либрационным колебаниям H_2O ; и моду при 1080 см^{-1} в области валентных T-O колебаний. Интерпретация мод была сделана по аналогии с интерпретацией КР-спектра цеолита натролита с помощью метода динамики решётки [Goryainov, Smirnov, 2001].

КР-спектр вайраакита, записанный при различных *P-T*-условиях, представлен на рис. 2. В процессе сжатия в водной среде до $T=250\text{ °C}$ и $P=0.4\text{ ГПа}$ вайраakit не имеет полиморфных переходов. При $T=300\text{–}450\text{ °C}$ и $P=1\text{ ГПа}$ КР-спектр кристаллического вайраакита почти исчезает и в области $\sim 400\text{–}600\text{ см}^{-1}$ появляется слабое гало, указывающее на аморфизацию, которая, вероятно, частично обратима. Кристаллы вайраакита частично растворяются (с уменьшением блоков на 20–40% за 4 ч), после чего из флюида растут кристаллы другого цеолита филлипсита (рис. 1(2)). Его спектр почти совпадает со спектром исходного образца филлипсита (рис. 1(3)), использованного для идентификации минерала. Кроме спектра филлипсита, среди спектров, полученных в системе вайраakit-вода после эксперимента, присутствует спектр неизвестной фазы X (рис. 1(4)). Спектр можно сравнить со спектром шабазит-Са (рис. 1(5)).

Несмотря на то, что образование филлипсита (вместо лавсонита) в системе вайраakit-вода неожиданно, оно согласуется с данными траления океанического дна, где были найдены цеолиты филлипсит (Ca-Na-форма) и анальцим (Na-форма). Филлипсит кристаллизовался в области верхнего предела стабильности вайраакита по давлению, что, вероятно, связано с быстрой кинетикой перехода. Реакция разложения вайраакита с образованием лавсонита и кварца не наблюдалась, по всей видимости, в связи с её низкой кинетической способностью.

В процессе сжатия в воде с повышением *P-T* филлипсит не претерпевает полиморфных переходов вплоть до $T\sim 300\text{ °C}$ и $P\sim 1.43\text{ ГПа}$ (рис. 3). При 350 °C и 1.7 ГПа КР-моды начинают уширяться; при 400 °C и 2 ГПа КР-спектр филлипсита почти исчезает и в области $\sim 300\text{–}600\text{ см}^{-1}$ появляется широкое гало, вероятно, указывающее на аморфизацию филлипсита. Таким образом, филлипсит, сжатый в водной среде, начинает демонстрировать полиморфный переход при параметрах выше 300 °C , 1.43 ГПа . Мы предполагаем, что этот переход обратим, однако, при *P-T* выше 2.85 ГПа , 500 °C филлипсит полностью разлагается с последующим образованием неизвестной фазы (рис. 3(9)).

Таким образом, в ходе эксперимента кристаллы вайраакита были частично растворены с дальнейшим формированием цеолита филлипсита из флюида при

$T > 250$ °С и $P > 0.4$ ГПа. Наблюдающееся формирование филлипсита из вайракита при P - T параметрах в области верхнего предела стабильности вайракита по давлению может объяснить широкую распространённость филлипсита в морских отложениях. Филлипсит, вероятно, кристаллизуется из солевого раствора при умеренных P - T . Таким образом, исследование систем филлипсит-вода и вайрацит-вода продемонстрировало большую P - T стабильность филлипсита в сравнении с вайрацитом.

Работа поддержана государственным заданием ИГМ СО РАН и ИФ СО РАН Министерства науки и высшего образования РФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Galli E. and Loschi Ghittoni A.G. The crystal chemistry of phillipsites // American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials. 1972. V. 57. No. 7-8. P. 1125–1145.
- Goryainov S.V. and Smirnov M.B. Raman spectra and lattice-dynamical calculations of natrolite // European Journal of Mineralogy. 2001. V. 13. No. 3. P. 507–519.
- Gottardi G. and Galli E. Zeolites of the heulandite group. In Natural Zeolites. Springer, 1985. P. 256–305.
- Mozgawa W. The relation between structure and vibrational spectra of natural zeolites // Journal of Molecular Structure. 2001. V. 596. No. 1-3. P. 129–137.
- Rashchenko S., Likhacheva A.Y., Chanyshev A. and Ancharov A. The application of in situ X-ray diffraction for the study of mineral reactions: The formation of lawsonite at 400° C and 25 kbar // Journal of Structural Chemistry. 2012. V. 53. No. 1. P. 43–46.
- Seryotkin Y.V., Bakakin V., Belitsky I. and Fursenko B. Crystal structure of dehydrated wairakite // Journal of Structural Chemistry. 2002. V. 43. No. 5. P. 802–808.
- Steiner A. Wairakite, the calcium analogue of analcime a new zeolite mineral. Mineralogical Magazine. 1955. V. 30. No. 230. P. 691–698.