

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. Горайнов¹, А. С. Крылов², А. Н. Втюрин², Ю. Пан³

E-mail: svg@igm.nsc.ru

Методом *in-situ* КР-спектроскопии 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°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 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 незакаливаемых 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 $[\text{BO}_3(\text{OH})]$ тетраэдров, причем активны в этих связях вершины обоих типов (у 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 Ca^{2+} , координированные по скрученным 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 $10\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 2 см^{-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 Ar с примесью 1% 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°C . В эксперименте при изучении датолита были установлены максималь-

¹ Учреждение Российской академии наук 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 Университет Саскачевана, Саскатун, Канада.

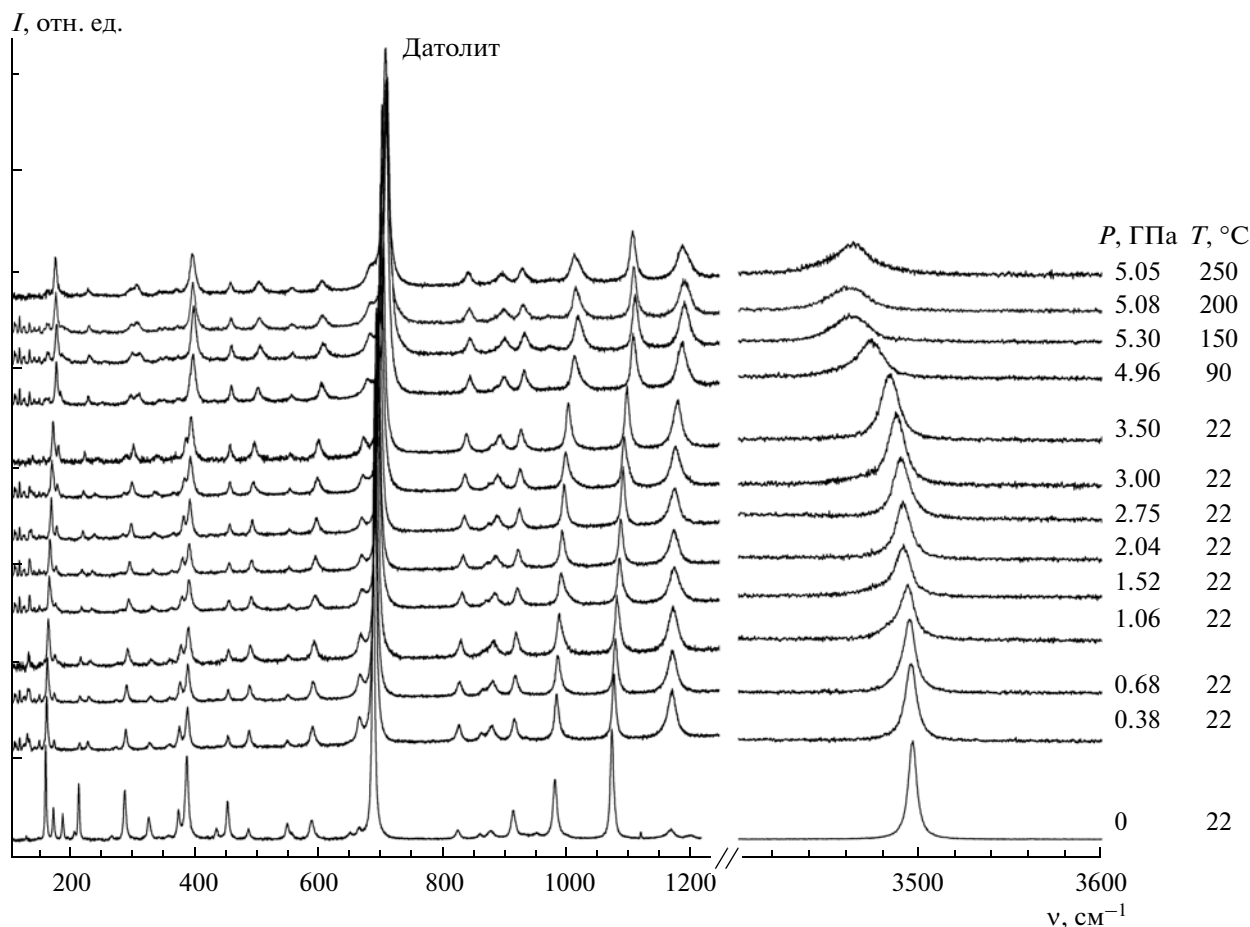


Рис. 1. Спектры КР датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ при комнатных условиях ($P = 10^5 \text{ Па} \sim 0 \text{ ГПа}$, $T = 22^\circ\text{C}$) и высоких P – T -параметрах до $P = 5.05 \text{ ГПа}$, $T = 250^\circ\text{C}$. Узкие слабые полосы ниже 150 см^{-1} соответствуют КР-спектру воздуха.

ные P – T -параметры: 5.3 ГПа и 250°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 О–Н-колебаний. С ростом T заметные изменения происходят как в области валентных О–Н-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 О–Н-колебания при 3497 см^{-1} , смешанного антисимметричного валентного В–О- и маятникового О–Н-колебания при 1172 см^{-1} , антисимметричного валентного В–О- колебания при 984.7 см^{-1} и симметричного валентного В–О-колебания при 917.6 см^{-1} , колебаний боросиликатного 2D-каркаса при 391.4 и 378 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 Ca^{2+} в межслоевом пространстве датолита, регистрируемые в области $150\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, растут с увеличением P почти линейно с различным наклоном в двух диапазонах ($0\text{--}2 \text{ ГПа}$ и $2\text{--}3.5 \text{ ГПа}$): $\nu_i(P) \sim \nu_{0i} + A_i P$, (рис. 2), где ν_{0i} и A_i – постоянные, а 3.5 ГПа – максимальное давление в данном эксперименте при постоянной $T = 22^\circ\text{C}$ (отметим, что дальнейший рост P до 5.3 ГПа происходил одновременно с ростом T). Такие зависимости КР-полос $\nu_i(P)$ со скачком частоты при 2.04 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 гидроксидов OH^- , поскольку имеются значительные

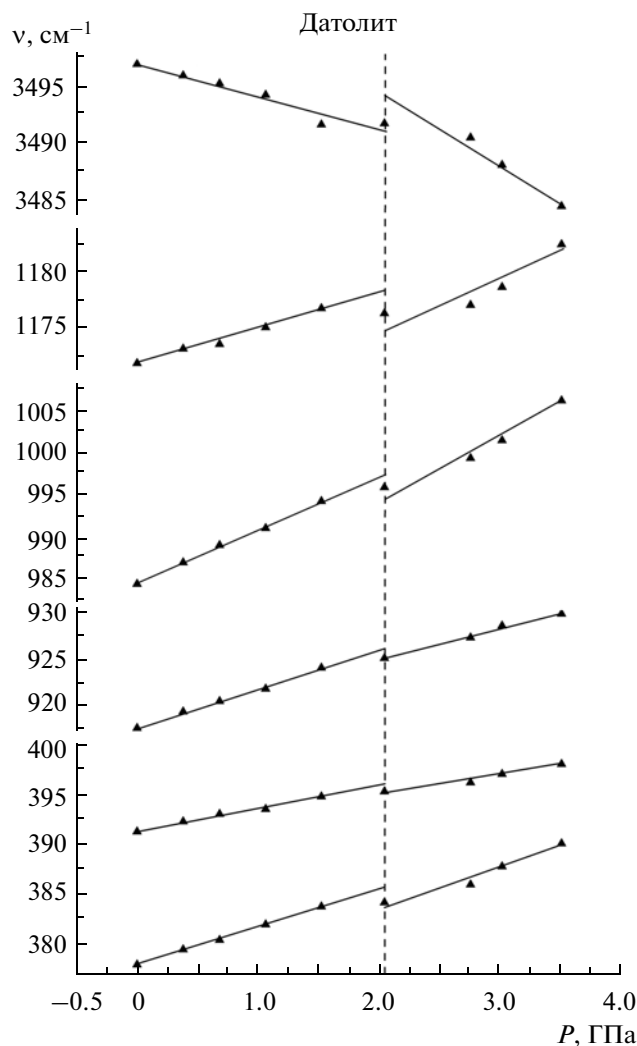


Рис. 2. Зависимости частот КР-полос датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ от давления (от 10^5 Па до 3.5 ГПа) при постоянной температуре $T = 22^\circ\text{C}$.

аномалии в зависимости $\nu(P)$ полосы 3497 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-DAC не обнаруживались слабые размытые полосы ОН-колебаний, которые могли бы возникнуть при слабой сверхгидратации в виде вхождения молекул H_2O в дефектные позиции.

Анализ спектров КР датолита обнаруживает ряд значительных изменений при повышении T от 22 до 90°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 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 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 ~ 378 и 391 см^{-1} превращается в синглет при 401 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°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°C и почти постоянном давлении $P \sim 5\text{--}5.3$ ГПа) показывает, что высокотемпературный ФП отличает-

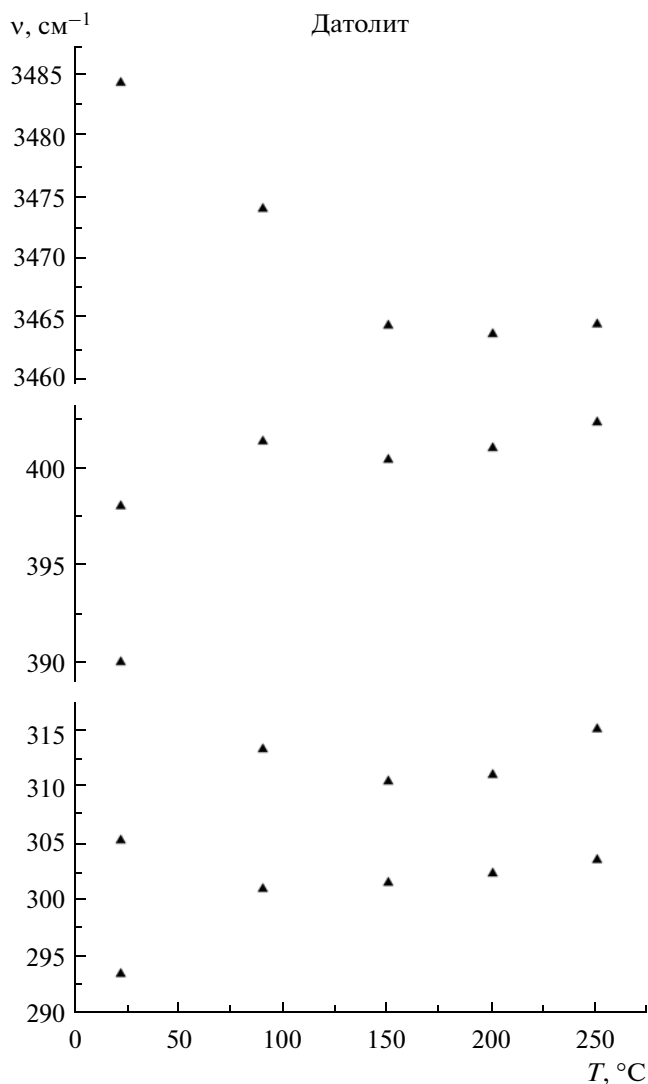


Рис. 3. Зависимости частот КР-полос датолита $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ от температуры при высоких давлениях $P = 3.5\text{--}5.3$ ГПа. Давление было постоянным при накоплении сигнала в каждой точке и составляло для различных точек: 3.5 ГПа при 22°C , 4.96 ГПа при 90°C , 5.3 ГПа при 150°C , 5.08 ГПа при 200°C и 5.05 ГПа при 250°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°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. Горайнов 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. 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.
9. Goryainov S.V., Secco R.A., Huang Y., Likhacheva A.Y. // Microporous Mesoporous Mater. 2013. V. 171. P. 125.