

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И МИНЕРАЛОГИИ ИМЕНИ В.С. СОБОЛЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

РАЩЕНКО Сергей Владимирович

**Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂·H₂O (10Å фаза) как резервуар H₂O в мантийных условиях:
образование, структура и стабильность по данным экспериментов *in situ***

25.00.05 – минералогия, кристаллография

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель: д.х.н. Серёткин Ю.В.

Новосибирск, 2015 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	стр. 4
ВВЕДЕНИЕ	стр. 6
ГЛАВА 1. Проблема транспорта воды в мантию	стр. 12
<i>1.1. Глубинный цикл H₂O</i>	стр. 12
<i>1.2. Субдукционный транспорт H₂O в составе серпентинизированных перидотитов</i>	стр. 13
<i>1.3. Фазовые соотношения в системе MgO–SiO₂–H₂O при умеренных температурах (до 800°C)</i>	стр. 17
<i>1.4. «10Å фаза» и её роль в процессе транспорта H₂O в мантию</i>	стр. 23
<i>1.4.1. 10Å фаза как промежуточный резервуар H₂O в ходе «нормальной» субдукции</i>	стр. 23
<i>1.4.2. Структура 10Å фазы и проблема механизма её образования</i>	стр. 27
ГЛАВА 2. Подготовка методической и приборной базы для проведения петрологических экспериментов <i>in situ</i> с использованием аппаратов с алмазными наковальнями	стр. 28
2.1. Методики петрологических экспериментов <i>in situ</i> и их проблемы	стр. 28
<i>2.1.1. Область задач для петрологических экспериментов <i>in situ</i></i>	стр. 28
<i>2.1.2. Многопуансонные аппараты для экспериментов <i>in situ</i></i>	стр. 28
<i>2.1.3. Ячейки высокого давления с алмазными наковальнями</i>	стр. 29
<i>2.1.4. Проблема нагрева образца в ячейке с алмазными наковальнями</i>	стр. 30
<i>2.1.5. Кольцевые резистивные нагреватели и калибровка температуры образца</i>	стр. 31
<i>2.1.6. Нагрев образца в ячейке высокого давления через опоры наковален</i>	стр. 34
<i>2.1.7. Меры по предотвращению окисления при проведении экспериментов с нагревом</i>	стр. 35
2.2. Оценка давления в высокотемпературных экспериментах с использованием ячеек с алмазными наковальнями	стр. 35
2.3 Синтез флуоресцентного индикатора давления Sm:SrB₄O₇ для высокотемпературных экспериментов в ячейках с алмазными наковальнями	стр. 38
2.4 Калибровка флуоресцентного индикатора давления Sm:SrB₄O₇	стр. 41

ГЛАВА 3. Исследование структурных особенностей 10\AA фазы и поля её стабильности	стр. 51
<i>3.1. Исследование образования 10\AA фазы методом КР-спектроскопии</i>	стр. 51
<i>3.2. Структура и водная стехиометрия 10\AA фазы <i>in situ</i> по данным дифракции СИ</i>	стр. 63
<i>3.3. Стабильность 10\AA фазы в области высоких давлений</i>	стр. 73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	стр. 83
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	стр. 84

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Общие сокращения:

ИК – инфракрасный

КР – комбинационное рассеяние

масс. – массовый

мол. – мольный

н.у. – в контексте работы 25°C при 1 атм

об. – объёмный

СИ – синхротронное излучение

СОХ – срединно-океанический хребет

DHMS – высокобарические водосодержащие магниальные силикаты (*dense hydrous magnesium silicates*)

MSH – система MgO-SiO₂-H₂O

ppm – 10⁻⁴ %

UHP – сверхвысокие давления (*ultra high pressure*)

YAG – иттрий-алюминиевый гранат

Обозначения высокобарических водосодержащих магниальных силикатов:

10Å фаза – Mg₃Si₄O₁₀(OH)·H₂O

3,65Å фаза – MgSi(OH)₆

фаза А – Mg₇Si₂O₈(OH)₆

сверхгидратированная фаза В (=С) – Mg₁₀Si₃O₁₄(OH)₄

фаза *D (=G)* – $\text{Mg}_{1,14}\text{Si}_{1,73}\text{H}_{2,81}\text{O}_6$

фаза *E* – $\text{Mg}_{2,3}\text{Si}_{1,25}\text{H}_{2,4}\text{O}_6$

фаза *H* – MgSiH_2O_4

Обозначения минералов, использованные на схемах и иллюстрациях:

amp – амфибол

fo – форстерит

ant / atg – антигорит

gar – гранат

ath – антофиллит

oen – ортоэнстатит

brc / bru / br – брусит

ol – оливин

cen – клиноэнстатит

orp – ортопироксен

chl – хлорит

qtz – кварц

coe – коэсит

serp – серпентин

срх – клинопироксен

stish – стишовит

ctl – хризотил

tlc – тальк

en – энстатит

w – водный флюид

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Проблема транспорта и резервуаров летучих компонентов в глобальной системе «ядро–мантия–внешние оболочки Земли» является одной из главных для современной геохимии. Особый интерес при этом представляют глобальные геохимические циклы воды и углерода. В противовес ранним моделям тектоники плит, предполагающим полную дегазацию субдуцирующей литосферы с освобождением флюидов в ходе островодужного вулканизма, экспериментальные исследования неоднократно демонстрировали возможность сохранения летучих в составе кристаллических фаз даже при мантийных P - T параметрах. Более того, экспериментальными же исследованиями была продемонстрирована способность структурно номинально безводных силикатов при высоком давлении аккумулировать гидроксил-анионы в виде дефектов [см. обзор Smyth & Jacobsen, 2006]. Способностью «растворять» в своей структуре значительное (до первых масс. процентов) количество воды по данным экспериментов особенно отличаются номинально безводные модификации $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ переходной зоны мантии.

Тем не менее, вплоть до недавнего времени реальных свидетельств наличия в мантии «океана» из растворённой в силикатах воды не было. Ситуация в корне изменилась, когда в 2014 г. Пирсоном с коллегами [Pearson *et al.*, 2014] было описано включение рингвудита в сверхглубинном алмазе из переходной зоны, содержание H_2O в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, составило более 1%. Последнее стало решающим аргументом в пользу сторонников гидратированной (по крайней мере, локально) переходной зоны мантии и подняло очередную волну интереса к вопросам глубинной геохимии H_2O .

Одной из нерешённых проблем глубинной геохимии H_2O является процесс переноса («транспорт») воды из внешних геосфер в глубинные резервуары, способный поддерживать гидратированное состояние переходной зоны несмотря на постоянную дегазацию мантийного вещества через магматизм СОХ. Основным механизмом такого транспорта является субдукция океанической литосферы, обеспечивающая (1) постоянное поступление в мантию водосодержащих коровых минералов и (2) локальное охлаждение мантии, препятствующее быстрой дегидратации последних. Долгое время основным резервуаром H_2O в субдуцирующей океанической литосфере считались осадочные породы, насыщенные водой как физически, так и в составе водосодержащих минералов. Основным транспортёром воды в мантию при этом рассматривался лавсонит, устойчивый до 1000°C при давлении 6,7 ГПа [Schmidt & Poli, 1994].

Позднее, однако, стало очевидным, что основным резервуаром H_2O в субдуцирующей литосфере являются не маломощные океанические осадки, а гораздо более массивные серпентинизированные литосферные перидотиты [Rüpke *et al.*, 2004; Schmidt & Poli, 2014]. В результате интерес петрологов, изучающих субдукционный транспорт H_2O , сместился в сторону системы $MgO-SiO_2-H_2O$, моделирующей упрощённый состав гидратированных перидотитов. Потенциальными резервуарами H_2O в этой системе (помимо OH-содержащих номинально безводных минералов) являются так называемые высокобарические водосодержащие магнезиальные силикаты (DHMS), получившие в экспериментах названия, соответствующие буквам A–H латинского алфавита. Согласно наиболее распространённой модели [Komabayashi, 2006], сохранение воды в составе субдуцирующей литосферы при разложении серпентина может происходить за счёт превращения последнего в «фазу A» ($Mg_7Si_2O_8(OH)_6$) и затем фазы A в более высокобарические DHMS. Подобная модель реализуема в случае субдукционной геотермы, проходящей ниже точки пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы A ($600^\circ C$ при 6 ГПа), т.е. только в ходе достаточно «холодной» субдукции. Последнее ставит под вопрос масштабность описанного процесса и его вклада в геохимический баланс H_2O .

Менее распространённая модель, рассматривая в данной работе, учитывает участие в транспорте воды в мантию ещё одного высокобарического силиката – « 10\AA фазы» (номинально $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$), поле стабильности которого «заполняет» низкотемпературную область пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы A, а по температуре доходит до $700^\circ C$ [Pawley *et al.*, 2011]. Таким образом, в случае учёта 10\AA фазы как промежуточного между серпентином и фазой A резервуара H_2O , существенно расширяется диапазон субдукционных геотерм, допускающих транспорт воды в мантию. Последний при этом из редкого феномена особо «холодных» субдукционных зон становится глобальным процессом, регулирующим геохимический баланс H_2O .

Несмотря на важность 10\AA фазы как резервуара H_2O в субдуцирующей литосфере (помимо этого, она является единственной из фаз DHMS, обнаруженной в природных образцах [Хисина и Вирт, 2008]), её состав, структура и область стабильности изучены крайне плохо. Так, до сих пор дискуссионны водная стехиометрия 10\AA фазы и пределы её стабильности при давлении выше 7 ГПа; загадочным явлением остаётся зависимость свойств 10\AA фазы от длительности синтеза. Мало известно и о природе не так давно обнаруженных в 10\AA фазе Si вакансий [Welch *et al.*, 2006]. Рядом авторов высказывались предположения о метастабильности либо незакаливаемости этой фазы [Wunder & Schreyer, 1992].

Поскольку предшествующие исследования 10\AA фазы проводились на закалённых образцах, в свете вышесказанного крайне перспективным видится проведение экспериментов по изучению 10\AA фазы *in situ* при высоком давлении и температуре. Последнее позволит исключить возможное влияние эффектов закалки, а также изучить как процесс образования 10\AA фазы при актуальных *P-T* условиях, так и её равновесное структурное состояние при этих параметрах, важное для понимания роли 10\AA фазы как резервуара H_2O в субдуцирующей литосфере.

Таким образом, **целью работы** стало **определение механизма образования, структурных особенностей и пределов стабильности 10\AA фазы *in situ***. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) Подготовить приборную базу для осуществления экспериментов *in situ* при высоком давлении и температуре в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями методами КР-спектроскопии и дифракции СИ.

2) Разработать методическую и метрологическую базу для осуществления экспериментов *in situ* при высоком давлении и температуре в ячейках высокого давления с алмазными наковальнями.

3) Исследовать *in situ* процесс образования и структурное состояние 10\AA фазы при высоком давлении и температуре методами КР-спектроскопии и дифракции СИ.

4) Исследовать *in situ* методом дифракции СИ поведение 10\AA фазы при давлениях выше 7 ГПа и характер фазовых превращения на высокобарической границе её стабильности.

Научная новизна

В ходе изучения 10\AA фазы впервые методом КР-спектроскопии *in situ* наблюдался процесс её образования в ходе реакции гидратации талька, впервые было зафиксировано структурное состояние 10\AA фазы *in situ* при высоком давлении и температуре, также впервые *in situ* наблюдались фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10\AA фазы.

Научная значимость работы

1) Выявленный двухэтапный механизм образования 10\AA фазы, согласующийся с предложенной Pawley *et al.* (2011) схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить давнюю проблему зависимости свойств 10\AA фазы от длительности синтеза.

2) Проведённое уточнение структуры 10\AA фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней H_2O при актуальных P - T параметрах, ранее определявшееся только для закалённых образцов.

3) Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10\AA фазы и уточнить положение нонвариантной точки сосуществования 10\AA фазы, гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ и энстатита при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$.

4) Предложенные усовершенствования методики высокотемпературного эксперимента в ячейках с алмазными наковальнями (способ получения и калибровка высокотемпературного индикатора давления $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$) крайне важны для дальнейшего развития и распространения этой методики для решения петрологических задач.

Методология и методы исследования

Для выполнения поставленных задач были реализованы эксперименты *in situ* при одновременном воздействии на образец высокого давления и температуры с наблюдением его состояния при актуальных P - T параметрах методами КР-спектроскопии и рентгеновской дифракции. Внедрение соответствующей методики в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения позволило впервые в России провести исследование петрологически важных фазовых превращений *in situ* при высоком давлении и температуре, что ранее было доступно только на зарубежных источниках синхротронного излучения. Также в методической

части работы были предложены важные усовершенствования в части метрологии высокотемпературного эксперимента в ячейках с алмазными наковальнями (способ получения и калибровка высокотемпературного индикатора давления Sm:SrB₄O₇).

Основные защищаемые положения

1) Для оценки давления в высокотемпературной ячейке с алмазными наковальнями оптимальным является использование сдвига линии флуоресценции $^5D_0-^7F_0$ допированного самарием тетрабората стронция (Sm:SrB₄O₇), откалиброванного с привязкой к шкале абсолютного давления.

2) Формирование высокобарического водосодержащего силиката Mg₃Si_{4-x}O_{10-4x}(OH)_{2+4x}·3xH₂O (10Å фазы) в ходе гидратации талька происходит в два этапа. На первом этапе длительностью в десятки минут молекулы H₂O проникают в межслоевое пространство, увеличивая межплоскостное расстояние d_{001} . Образованная при этом фаза соответствует описанной в литературе «10Å фазе короткого синтеза». На втором этапе, длительность которого составляет сотни часов, происходит перестройка системы водородных связей в межслоевом пространстве, предположительно связанная с накоплением Si вакансий в тетраэдрическом слое. Фаза, образованная по прошествии второго этапа, соответствует описанной в литературе «10Å фазе долгого синтеза» и отличается от «10Å фазы короткого синтеза» поведением линий ОН-колебаний КР-спектра при высоком давлении.

3) При высоком давлении и температуре (4 ГПа / 450°C) структура 10Å фазы соответствует структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H₂O, заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов 10Å фазы.

4) Высокобарическим пределом стабильности 10Å фазы при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ является давление 11 ± 1 ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит MgSi(OH)₆ (3,65Å фаза). Температурная стабильность 10Å фазы при этом давлении ограничена температурой 525 ± 25 °C, выше которой стабильна безводная ассоциация «энстатит + стишовит» в равновесии с водным флюидом.

Апробация результатов

По теме диссертации опубликовано 3 статьи в российском и зарубежных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК. Отдельные положения работы представлялись автором на X Международной экологической конференции (Курмайор, Италия, 2013 г.), LI Международной конференции Европейского сообщества по исследованиям при высоких давлениях (EHPRG) (Лион, Франция, 2014 г.), Международном симпозиуме «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014 г.) и VII Сибирской научно-практической конференции молодых учёных по наукам о Земле (Новосибирск, 2014 г.). Методическая часть работы защищена патентом РФ №124389 на полезную модель «Индикатор высокого давления».

Благодарности

Работа выполнена в лаборатории метаморфизма и метасоматоза ИГМ СО РАН под руководством в.н.с. д.х.н. Ю.В. Серёткина и в плодотворном сотрудничестве со с.н.с. к.г.-м.н. Лихачёвой А.Ю., которым автор выражает свою глубокую признательность. За помощь в проведении отдельных экспериментальных этапов работы автор благодарит коллективы лабораторий проф. Л.С. Дубровинского (Баварский геологический институт, Байройт, Германия) и проф. Э. Отани (Университет Тохoku, Сендай, Япония). За помощь в организации экспериментов в ИГМ СО РАН и Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) автор благодарен к.х.н. Анчарову А.И., к.г.-м.н. Горяйнову С.В., д.г.-м.н. Литасову К.Д. и д.г.-м.н. Беккер Т.Б.

Работа финансово поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований №13-05-00185, Российского научного фонда №14-13-00834 и Министерства образования и науки РФ № 14.В25.31.0032.

ГЛАВА 1. Проблема транспорта воды в мантию (обзор литературы)

1.1. Глубинный цикл H_2O

Подсчёты Парсонса [Parsons, 1982], предполагающие равенство объёмов океанической коры, рождающейся в зонах спрединга и погружающейся в мантию в зонах субдукции, оценивают поток субдуцирующего материала как $49 \text{ км}^3/\text{год}$ (при общей протяжённости СОХ $70\,000 \text{ км}$, средней мощности океанической коры 7 км и средней скорости спрединга 10 см/год). Близкое значение ($32 \text{ км}^3/\text{год}$) дают подсчёты этого же автора, учитывающие площадь распространения океанической коры в 360 млн км^2 и её средний возраст в 80 млн лет . Таким образом, даже при остаточном содержании воды в субдуцирующем материале на уровне $0,1 \text{ масс. \%}$, её поток в мантию будет равен $0,15 \text{ км}^3$ эквивалента жидкой воды в год. В приближении со средней скоростью субдукции, неизменной на протяжении $4,5 \text{ миллиардов лет}$, суммарный объём субдуцированной таким образом воды будет равен приблизительно половине современного объёма океана. Кроме того, не следует забывать и о том, что частично гидратированной является не только океаническая кора, но и вся океаническая литосфера, субдуцирующая в объёмах уже порядка $265 \text{ км}^3/\text{год}$ [Wen & Anderson, 1995].

Расплавы СОХ содержат от $0,1$ до $1,5 \text{ масс. \%}$ воды, среднее её содержание оценивается на уровне $0,25 \text{ масс. \%}$ [Dixon *et al.*, 2002]. При этом эклогиты из ксенолитов в кимберлитах и УНР террейнов, предположительно представляющие материал субдуцированной океанической коры, содержат сопоставимые количества H_2O , входящей в номинально безводные минералы [Smyth *et al.*, 1991]. Таким образом, если объём океана не увеличивался за геологическое время, то он должен являться результатом определённого равновесия с глубинным резервуаром воды, где она содержится в форме гидроксильных групп в силикатных минералах.

Породы океанической коры могут быть гидратированы почти до $8 \text{ масс. \% } H_2O$ при среднем содержании воды в них $1,0\text{-}1,5 \text{ масс. \%}$ [Alt, 2004]. Основными водосодержащими минералами при этом являются гидроксиды железа, селадонит и сапонит в низкотемпературной области, и тальк, хлорит, лавсонит и амфиболы в высокотемпературной. Большая часть этих минералов дегидратируется до достижения слабых границы 410 км , возвращая воду через островодужный вулканизм. Тальк и хлорит дегидратируют при относительно низких давлениях ($< 3 \text{ ГПа}$), тогда как лавсонит и флогопит стабильны до $\sim 7 \text{ ГПа}$ в условиях холодной геотермы [Schmidt & Poli, 1998]. Тальк превращается в 10\AA фазу и в конечном счете в фазу Е (см. ниже), или же теряет воду с образованием энстатита. Фенгит стабилен до 11 ГПа (330 км) [Schmidt,

1996], однако требует присутствия калия. Номинально безводные минералы эклогитов, как указывалось выше, также могут содержать заметные (1000-2000 масс. ppm) H_2O .

Подстилающая океаническую кору литосферная мантия представлена гарцбургитами и перидотитами, гидротермальное изменение которых приводит к образованию главным образом серпентина и талька. Серпентин содержит примерно 10 масс. % H_2O ; и таким образом, в случае значительной гидратации литосферной мантии, объём субдуцируемой воды может быть значительно больше, чем предполагают модели, учитывающие вклад только коровых пород. Главные водосодержащие минералы гидратированных ультрамафитов – серпентин, тальк, хлорит и амфибол. Тальк и хлорит разлагаются на глубинах менее 100 км; серпентин и амфибол стабильны до 200 км и более (в условиях холодной субдукции) [Kawamoto *et al.*, 1996].

В переходной зоне вода может входить в состав вадслеита (до 3 масс. %) [Kohlstedt *et al.*, 1996] и рингвудита. Образец последнего с содержанием воды на уровне 1,5 масс. %, недавно обнаруженный в виде включения в сверхглубинном алмазе [Pearson *et al.*, 2014], существенно упрочил позиции сторонников гидратированной переходной зоны.

1.2. Субдукционный транспорт H_2O в составе серпентинизированных перидотитов

Как упоминалось выше, по содержанию воды серпентинизированные перидотиты основания океанической литосферы могут превосходить породы океанической коры. Степень серпентинизации этих пород, однако, оценить трудно из-за сильной изменчивости этого параметра как в региональном, так и в локальном масштабе. В качестве примеров можно привести отчетливо локализованные разномасштабные гидротермальные системы COX и трансформных разломов, приводящие к серпентинизации вмещающих перидотитов; сходные процессы скорее всего происходят и в параллельных глубоководным желобам системам разломов, возникающих при деформации субдуцирующей плиты.

По оценкам Шмидта и Поли [Schmidt & Poli, 1998], первые километры перидотитов ниже границы Мохоровичича могут быть серпентинизированы на 20 масс. %.

Поскольку вне зависимости от режима субдукции основание субдуцирующей литосферы остаётся в области стабильности серпентина по крайней мере до 2 ГПа (Рис. 1), серпентинизированные перидотиты по-прежнему будут содержать серпентин и хлорит (в ассоциации с оливином и клинопироксеном), в то время как в вышележащих породах океанической коры уже начнётся дегидратация водосодержащих минералов.

Таким образом, серпентинизированные перидотиты не производят заметного количества водного флюида вплоть до давлений в 3-6 ГПа, при которых, в зависимости от температуры, происходит разложение серпентина.

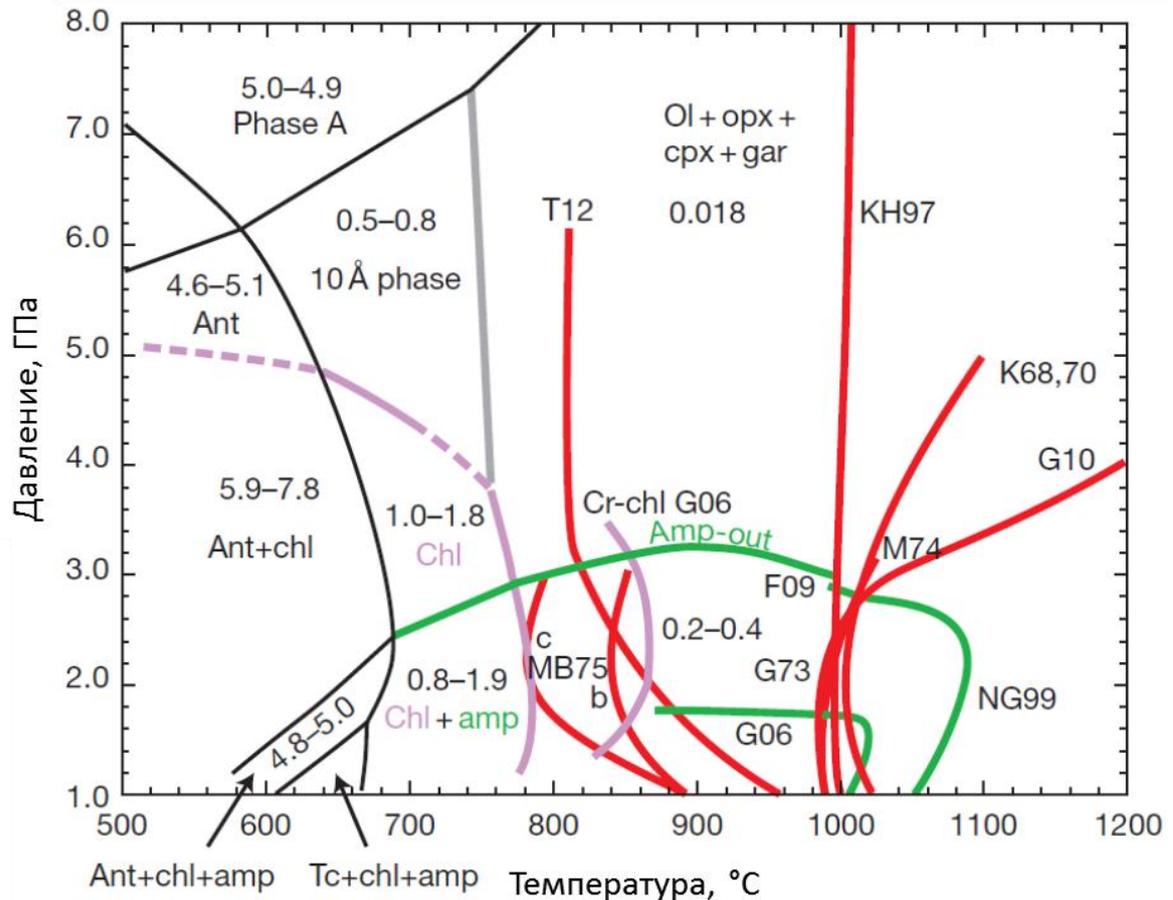


Рисунок 1. Основные границы стабильности в водонасыщенном перидотите. Цифрами показано максимальное количество воды (масс. %), которое может быть связано в водосодержащих минералах для случаев гарцбургита (меньшее значение) и лерцолита (большее значение). Красные кривые – «мокрые» солидусы; зелёные – границы стабильности амфибола; сиреневые – хлорита по данным различных исследований.

F09: Fumagalli *et al.* (2009); G06: Grove *et al.* (2006); G73: Green (1973); G10: Green *et al.* (2010); K68: Kushiro *et al.* (1968); K70: Kushiro (1970); KH97: Kawamoto & Holloway (1997); M74: Millhollen *et al.* (1974); MB75 (b,c): Mysen & Boettcher (1975); NG99: Niida & Green (1999); T12: Till *et al.* (2012).

По Schmidt & Poli (2014).

Следует также учитывать, что гидротермальная серпентинизация не только приводит к увеличению содержания H_2O , но и уменьшает содержание MgO . Также соотношение MgO/SiO_2 уменьшается и в мантийном клине за счёт взаимодействия с флюидами и расплавами – производными субдуцированных осадков и MORB. При этом уменьшение соотношения MgO/SiO_2 от промежуточного между оливином и серпентином до промежуточного между серпентином и тальком может приводить к образованию талька, стабильного и при более высоких давлениях до 4,5-5,0 ГПа [Pawley & Wood, 1995].

Увеличение содержания калия с образованием флогопита давно считается одной из особенностей метасоматоза надсубдукционного мантийного клина [Wyllie & Sekine, 1982]. Фумагалли с соавторами [Fumagalli *et al.*, 2009] показали, что химический состав флогопита может значительно варьировать при высоких давлениях вплоть до твёрдых растворов с 10\AA фазой по схеме $(K^+ + Al^{3+}) \leftrightarrow (H_2O + Si^{4+})$, устойчивых и вне поля стабильности последней.

По отношению к дегидратации субдуцированных серпентинизированных перидотитов зоны субдукции могут быть разделены на два типа: «горячие», где геотерма пересекает границу стабильности серпентина при давлениях ниже 6 ГПа (при этом большая часть воды уходит в виде флюида), и «холодные», где точка пересечения лежит выше 6 ГПа. При этом серпентин разлагается с образованием водосодержащей фазы А и высвобождения водного флюида не происходит. Промежуточный вариант возможен при участии 10\AA фазы, поле стабильности которой лежит в области пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А. При этом последовательный переход «серпентин $\rightarrow 10\text{\AA}$ фаза \rightarrow фаза А» позволяет сохранить в породе около 25% от исходного содержания H_2O (что соответствует 0,8 масс. % в пересчёте на породу) [Schmidt & Poli, 2014]. Дегидратация серпентинизированных перидотитов основания океанической литосферы также позволяет объяснить феномен так называемых «двойных сейсмоактивных зон». Допуская, что верхняя из зон расположена в пределах океанической коры, нижнюю сейсмоактивную зоны можно отнести к области дегидратации серпентина (а также хлорита и талька). При этом очаги землетрясений будут соответствовать ожившим древним разломам, флюидонасыщенность которых обусловлена сильной серпентинизацией (хлоритизацией) пород [Dorbath *et al.*, 2008].

1.3. Фазовые соотношения в системе $MgO-SiO_2-H_2O$ при умеренных температурах (до $800^\circ C$)

Полевые наблюдения демонстрируют, что антигорит ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) является главным водосодержащим минералом в ультрамафических составах. Разложение антигорита с образованием «пост-антигоритовых» водосодержащих силикатов (Рис. 2) при этом будет являться основным фактором, контролирующим баланс H_2O в основании субдуцирующей литосферы. Полевые наблюдения серпентинизированных ультрамафических комплексов на стадии прогрессивного метаморфизма показывают, что хризотил и лизардит также могут дегидратироваться на границе поля стабильности серпентина, однако только антигорит является стабильной модификацией уже в середине зеленосланцевой фации ($300-350^\circ C$) [Evans *et al.*, 1976]. В связи с этим следует отметить, что все экспериментальные исследования с использованием хризотила или лизардита в качестве стартовых материалов соответствуют метастабильным в отношении антигорита парагенезисам, что может являться одной из причин значительных разногласий между рядом экспериментов.

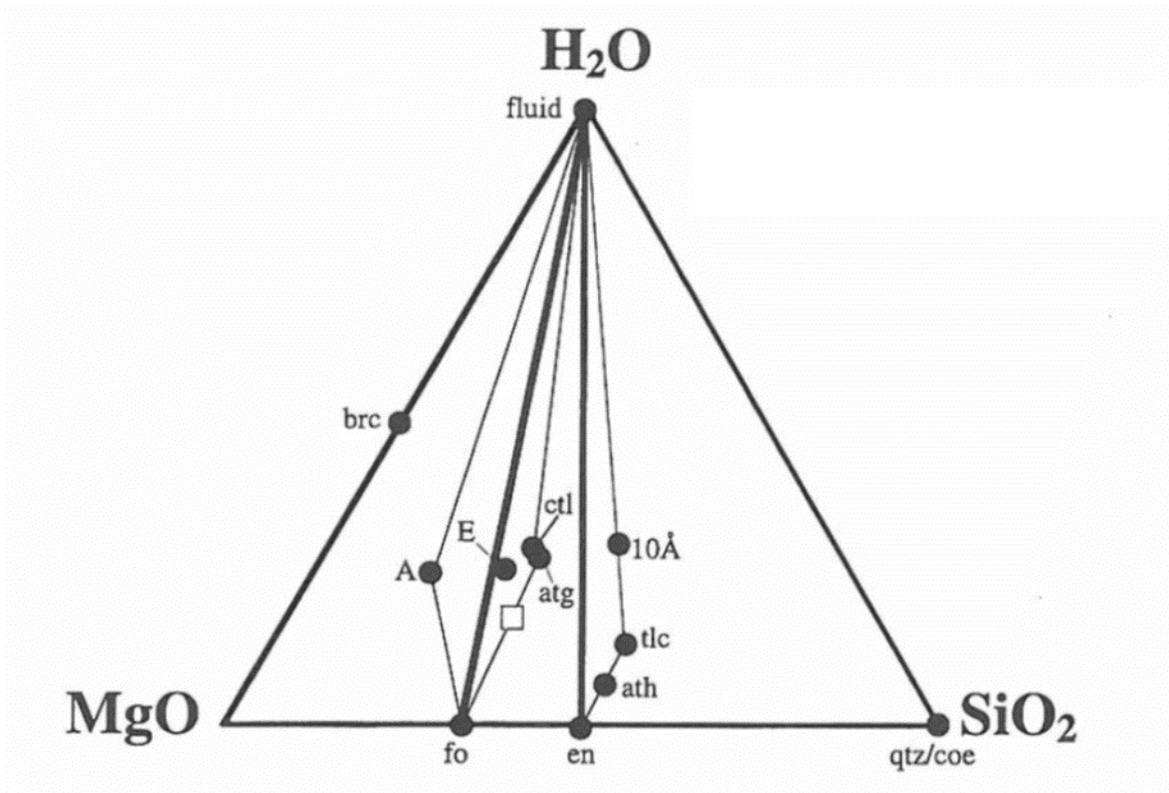


Рисунок 2. Фазы системы $MgO-SiO_2-H_2O$. Квадратом отмечен состав максимально гидратированного мантийного перидотита.

По Ulmer & Trommsdorff (1999).

Единственный известный пример распада антигорита при переходе в эклогитовую фацию (Сьерра-Невада, Испания) [Trommsdorff et al., 1998], демонстрирует, что в реальности антигорит не может быть представлен в системе MSH, поскольку содержит значительное количество алюминия, соответствующее более чем 0,25 мольным долям клинохлора. Эксперименты же в чистой MSH-системе при этом дают заниженную область стабильности антигорита нежели в природе, где Al, Fe и Cr всегда присутствуют в ультрамафических составах мантии. В результате высокого содержания алюминия, распад антигорита сопровождается ростом хлорита, сохраняющего часть H_2O в связанном состоянии.

Экспериментальные исследования стабильности антигорита в MSH системе достаточно трудоёмки из-за сложности синтеза последнего. Обзор доступных данных по стабильности антигорита приведён на Рис. 3.

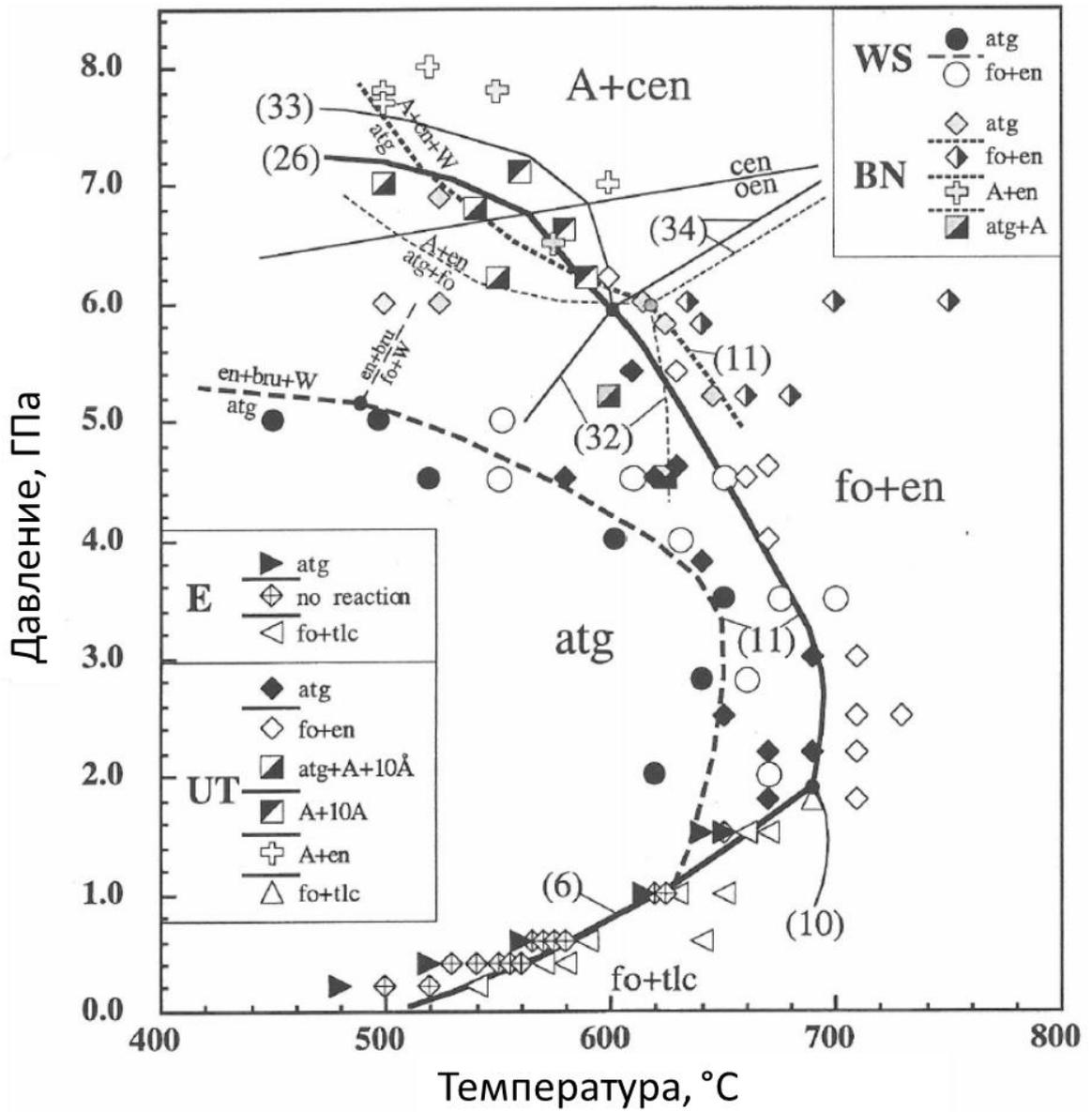


Рисунок 3. Обзор экспериментальных данных по разложению антигорита. E – Evans *et al.* (1976); UT – Ulmer & Trommsdorff (1995); WS – Wunder & Schreyer (1997); BN – Bose & Navrotsky (1998).

По Ulmer & Trommsdorff (1999).

Рис. 3 также показывает всё ещё нерешенное несоответствие между двумя экспериментальными определениями стабильности антигорита в области высоких давлений. До 4 ГПа кривая WS для реакции «антигорит \rightarrow форстерит + энстатит + H_2O » проходит приблизительно на 40°C ниже аналогичной кривой UT, а при более высоком давлении кривая WS резко уходит в отрицательный наклон так, что различие становится около 100°C при 5 ГПа.

Как следствие, в случае кривой WS для сохранения воды в составе субдуцирующих ультрамафитов необходимы чрезвычайно холодные пути субдукции (ниже 500°C при 5 ГПа / 160 км). В случае кривой UT эта точка соответствует ~600°C при 6 ГПа, и при более низких температурах антигорит преобразуется в высокобарические водосодержащие фазы типа фазы А и 10Å фазы.

Стабильность «пост-серпентиновых» водосодержащих фаз показана на Рис. 4. Границы устойчивости приведены для парагенезисов с $2 > Mg/Si > 1$, т.е. между форстеритом и энстатитом. Несмотря на различие в стартовых материалах и экспериментальных процедурах, данные различных исследований выглядят достаточно согласованными, несмотря на расхождения в полях стабильности фаз А и Е выше 700°C, скорее всего вызванные вхождением алюминия в фазу Е в экспериментах Kawamoto *et al.* (1995) и образованием разных полиморфов энстатита в экспериментах Wunder (1998) и Luth (1995).

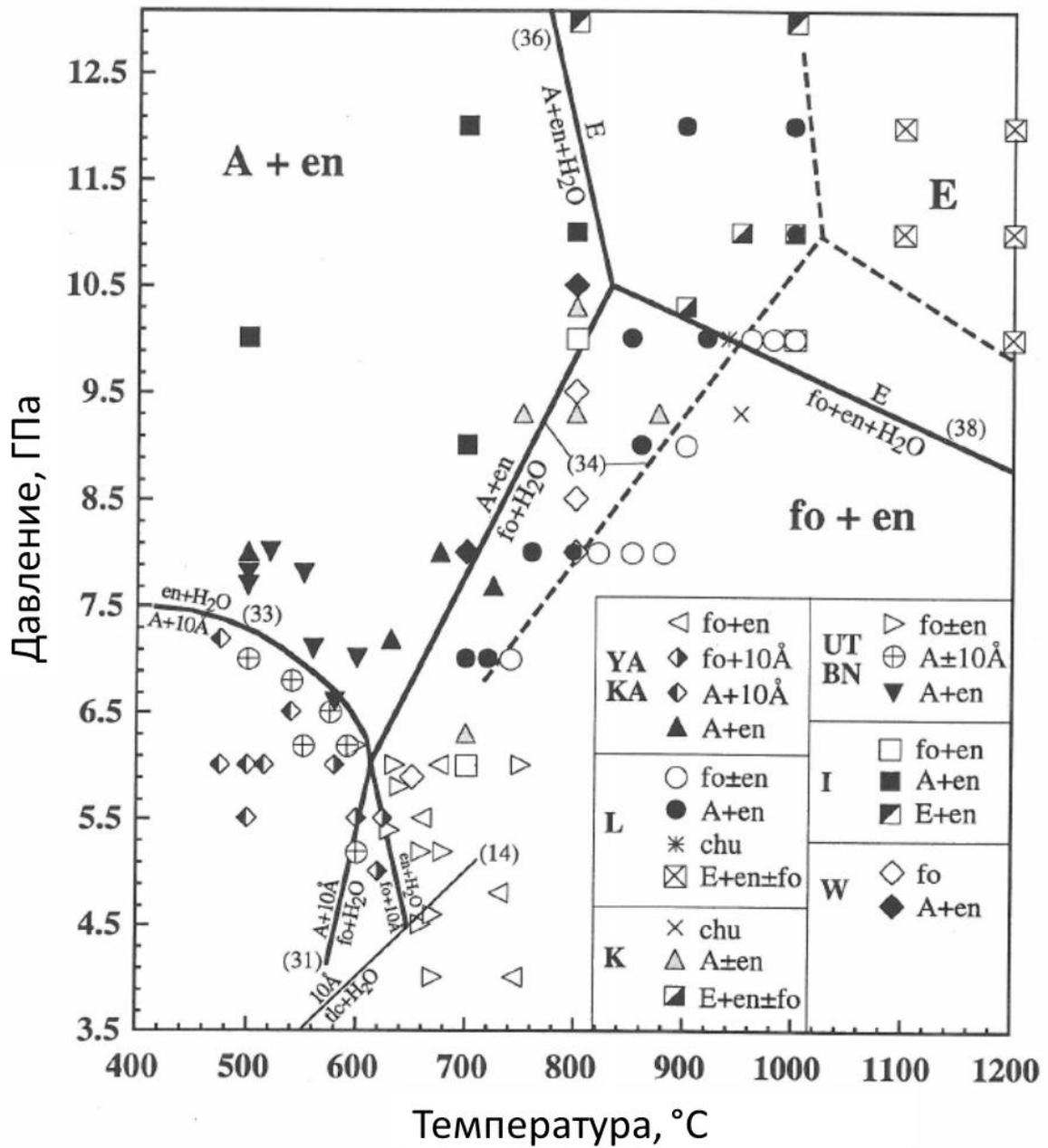


Рисунок 4. Обзор экспериментальных данных по устойчивости «пост-серпентиновых» водосодержащих фаз. YA – Yamamoto & Akimoto (1977); KA – Khodyrev & Agoshkov (1986); L – Luth (1995); K – Kawamoto *et al.* (1995); UT – Ulmer & Trommsdorff (1995); I – Irifune *et al.* (1998); BN – Bose & Navrotsky (1998); W – Wunder (1998).

1.4. «10Å фаза» и её роль в процессе транспорта H₂O в мантию

1.4.1. 10Å фаза как промежуточный резервуар H₂O в ходе «нормальной» субдукции

С учётом приведенных выше данных, можно выделить три главных сценария поведения серпентинизированного перидотита в зависимости от положения субдукционной геотермы (Рис. 5):

1) В ходе «горячей» субдукции освобождение водного флюида определяется реакциями дегидратации серпентина а затем хлорита. Эти процессы приводят к формированию нижней части так называемых двойных сейсмических зон [Dorbath *et al.*, 2008].

2) В ходе «холодной» субдукции возможно прямое преобразование серпентина в фазу А, практически не высвобождающее водного флюида [Schmidt & Poli, 2014]. Связанная в фазе А H₂O может транспортироваться вплоть до нижней мантии через последовательность «фаза А → фаза Е → сверхгидратированная фаза В → фаза D (G)» [Ohtani *et al.*, 2004].

3) Поскольку геотерма «нормальной» субдукции находится выше пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А (Рис. 5), в ходе такой субдукции серпентин разлагается раньше, чем может быть сформирована фаза А. Однако экспериментальные исследования показали, что так называемая 10Å фаза может существовать в указанном низкотемпературном промежутке, сохраняя воду в субдуцирующей литосфере за счёт последовательности превращений «серпентин → 10Å фаза → фаза А».

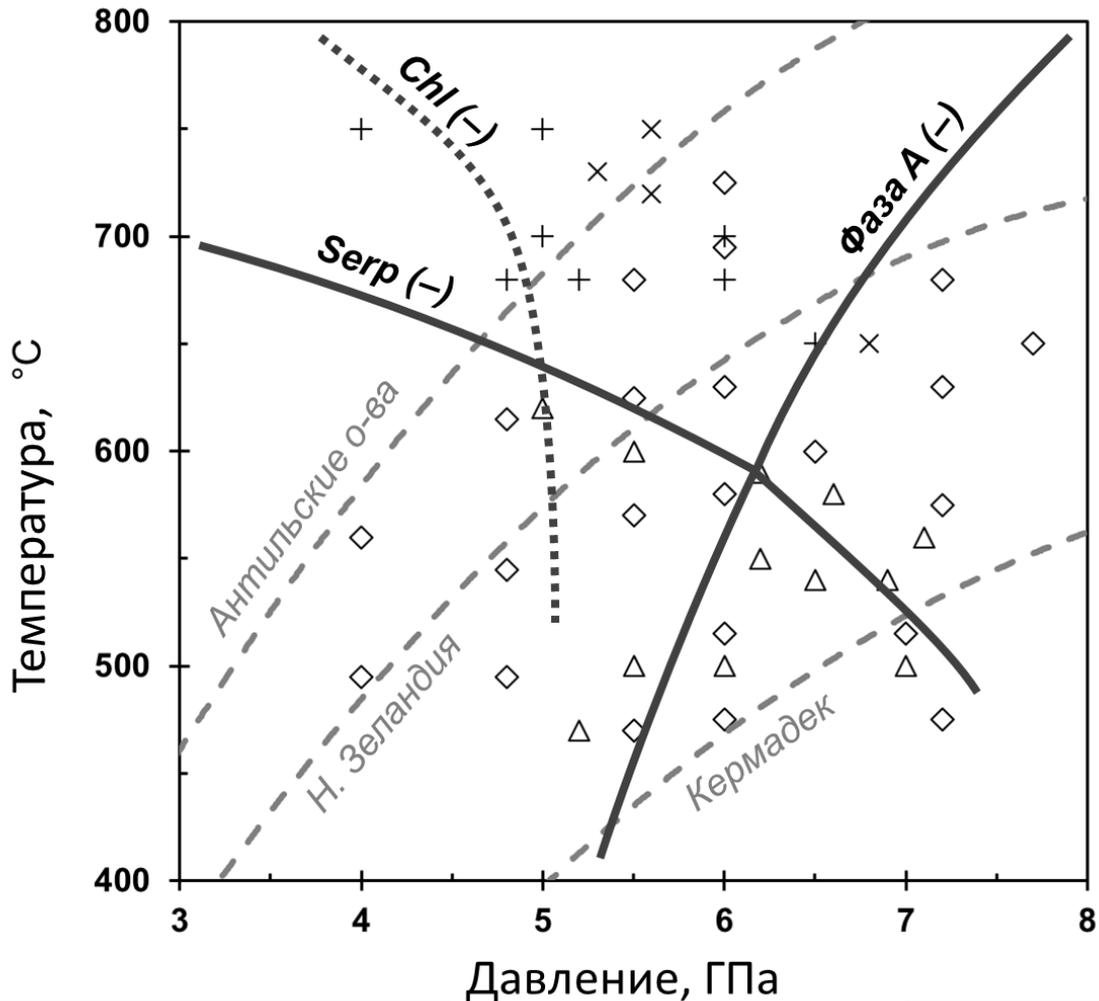


Рисунок 5. Стабильность низкотемпературных водосодержащих фаз в серпентинизированном перидотите [Schmidt & Poli, 1998]. Геотермы поверхности Мохоровичича субдуцирующей литосферы для Антильских островов, Новой Зеландии и дуги Кермадек приведены в качестве примеров «горячей», «нормальной» и «холодной» субдукции [Syracuse *et al.*, 2010]. Условия экспериментов, в которых 10\AA фаза наблюдалась среди конечных продуктов, показаны ромбами (Yamamoto & Akimoto, 1977; Welch *et al.*, 2006 – синтезы из оксидов/гидроксидов в чистой $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), треугольниками (Ulmer & Trommsdorff, 1995; Khodyrev & Agoshkov, 1986 – синтезы из природного серпентина), \times (Pawley & Wood, 1995; Pawley *et al.*, 2011 – синтезы из природного талька) и $+$ (Fumagalli & Poli, 2005; Dvir *et al.*, 2011 – синтезы из геля перидотитового состава).

Несмотря на многочисленные эксперименты, в продуктах которых была выявлена 10\AA фаза, область её стабильности окончательно не установлена. Тем не менее, положение кривой дегидратации 10\AA фазы особенно важно, потому что оно ограничивает диапазон субдукционных геотерм, пригодных для транспорта H_2O в мантию через последовательность «серпентин $\rightarrow 10\text{\AA}$ фаза \rightarrow фаза $A \rightarrow$ высокобарические $DHMS$ ». Также следует упомянуть, что нановключения 10\AA фазы были найдены в мантийном оливине (Рис. 6) [Khisina & Wirth, 2008].

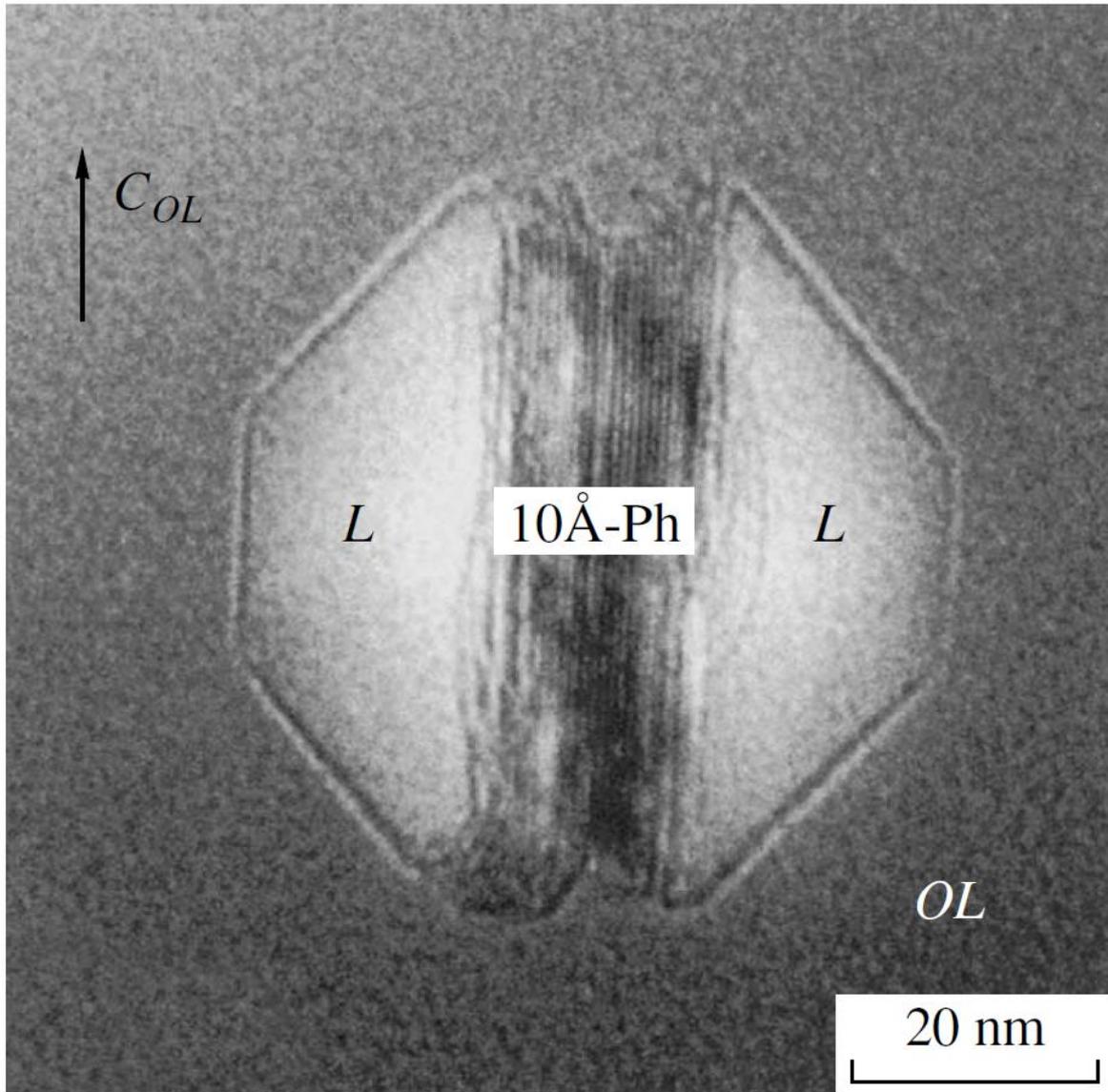


Рисунок 6. Нановключение 10\AA фазы в оливине (мантийный нодуль из кимберлита трубки удачная). 10\AA фаза выполняет срединную часть включения, которая характеризуется полосчатым контрастом; на границе включения с вмещающим оливинном наблюдаются полости, не заполненные твёрдым веществом (белые участки в правой и левой частях включения).

По Хисина и Вирт (2008).

1.4.2. Структура 10Å фазы и проблема механизма её образования

Структура 10Å фазы соответствует триоктаэдрическим слюдам с молекулами H₂O в межслоевом пространстве [Comodi, 2005]. Водная стехиометрия 10Å фазы известна недостоверно, различные оценки предлагают значения от 0,6 до 2 молекул H₂O на формульную единицу (Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂·xH₂O). Недавние структурные и термодинамические исследования [Comodi, 2005; Pawley *et al.*, 2010, 2011], однако, позволяют предпочесть 1 молекулу H₂O на формульную единицу как наиболее вероятное содержание воды.

Одна из самых загадочных особенностей 10Å фазы – зависимость её свойств от продолжительности синтеза, впервые показанная Fumagalli *et al.* (2001). Первая интерпретация предполагала непрерывную гидратацию 10Å фазы во время синтеза, но не была подтверждена последующими экспериментами [Pawley *et al.*, 2011]. Затем была предложена модель непрерывного накопления Si вакансий в 10Å фазе через гидрогроссуляровое замещение $Si^{4+} \leftrightarrow 4OH^-$ [Welch *et al.*, 2006; Phillips *et al.*, 2007; Pawley *et al.*, 2010]. В случае синтеза 10Å фазы через взаимодействие талька с H₂O (например, Chinnery *et al.*, 1999), эта модель предполагает двухэтапный процесс. На первой стадии молекулы H₂O входят в межслоевое пространство талька, расширяя d_{001} . Эта стадия длительностью в десятки минут была исследована *in situ* Chinnery *et al.* (1999) путём измерения положения дифракционного отражения d_{001} от образца. Затем структура гидратированного таким образом талька уравнивается за счёт накопления Si вакансий. Этот процесс «вызревания» длится часы и дни и приводит к изменениям в водной стехиометрии и схеме водородных связей 10Å фазы. Понимание природы «вызревания» 10Å фазы крайне важно для правильного сравнения данных, полученных в экспериментах разной длительности, а также для корректной оценки равновесного содержания воды в 10Å фазе, необходимого для петрологических расчётов.

Следует отметить, однако, что детальное изучение сложного двухэтапного формирования 10Å фазы требует применения методов *in situ* вместо закалочных экспериментов, широко использованных в предыдущих исследованиях 10Å фазы. Единственное исследование *in situ* процесса образования 10Å фазы – это упомянутый выше эксперимент Chinnery *et al.* (1999). Однако такой метод не мог зафиксировать детали «вызревания» 10Å фазы, не связанного с существенным изменением d_{001} .

ГЛАВА 2. Подготовка методической и приборной базы для проведения петрологических экспериментов *in situ* с использованием аппаратов с алмазными наковальнями

2.1. Методики петрологических экспериментов *in situ* и их проблемы

2.1.1. Область задач для петрологических экспериментов *in situ*

Эксперименты *in situ* являются незаменимым инструментом для решения таких задач экспериментальной петрологии как исследование уравнений состояния минералов, определение их структурного состояния и физических констант при актуальных *PT*-параметрах, анализ вязкости и структуры расплавов, а также в случае образования незакаливаемых высокобарических и высокотемпературных фаз. При этом однако, значительно усложняется проведение эксперимента, поскольку помимо создания и контроля давления и температуры, достаточных в случае закалочного эксперимента, в эксперименте появляется вторая важная составляющая – организация наблюдения образца *in situ* с помощью подходящей методики.

Для создания высоких температур и давлений с возможностью наблюдения образца *in situ* в настоящее время активно используются два инструментальных подхода: многопуансонные аппараты и ячейки с алмазными наковальнями.

2.1.2. Многопуансонные аппараты для экспериментов *in situ*

Преимуществом многопуансонных аппаратов является достаточно большой (в сравнении с ячейкой с алмазными наковальнями) объём образца, возможность технически несложного нагрева образца до температур выше 2000°C и достаточно точное измерение температуры за счёт расположения термодпары непосредственно в рабочем объёме аппарата. Максимально достижимые давления в типовых многопуансонных аппаратах не превышают 30 ГПа, однако замена пуансонов из карбида вольфрама алмазными позволяет значительно расширить этот диапазон.

Недостатком многопуансонных аппаратов в отношении экспериментов *in situ* является закрытость образца для наблюдения за счёт конфигурации пуансонов (Рис. 7), хотя использование дополнительных щелей и прозрачных для рентгеновского излучения окон частично решает эту проблему.

В силу геометрических и оптических ограничений основными методами *in situ* при работе с многопуансонными аппаратами являются рентгеновская радиография (используемая, например, для измерения вязкости методом падающей сферы) и энергодисперсионная дифрактометрия. Также с многопуансонными аппаратами широко используются методы *in situ*, основанные на введении дополнительных зондов в рабочий объём (измерение электрического сопротивления и ультразвуковые исследования).

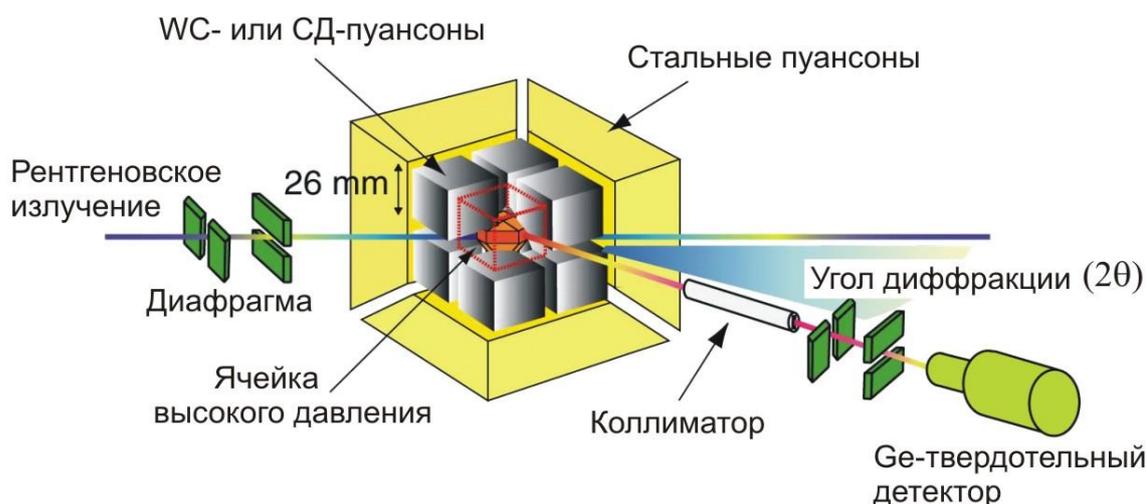


Рисунок 7. Схематическое изображение эксперимента по энергодисперсионной дифракции *in situ* с использованием многопуансонного аппарата.

По Литасов (2011).

2.1.3. Ячейки высокого давления с алмазными наковальнями

Альтернативной методикой является использование аппаратов (ячеек) с алмазными наковальнями, в которых между двумя коническими алмазами сжимается металлическая прокладка, в отверстии в которой находится образец, погружённый в гидростатическую среду (Рис. 8).

Достоинством метода является доступность образца для разнообразных исследований за счёт прозрачности алмаза и геометрии ячеек (современные ячейки для монокристаллической дифракции предлагают более 100° оптического доступа к образцу с обеих сторон). Не менее важным преимуществом является доступный диапазон давлений (до нескольких мегабар), значительно превышающий возможности многопуансонных аппаратов. С ячейками с алмазными наковальнями применяются такие методы исследований *in situ* как разнообразные варианты оптической спектроскопии, рентгеновская дифракция, ультразвуковые измерения и

т.п. Основными недостатками метода являются чрезвычайно небольшой рабочий объём (порядка $0,01 \text{ мм}^3$) и экспериментальные сложности, связанные с нагревом образца и оценкой температуры.

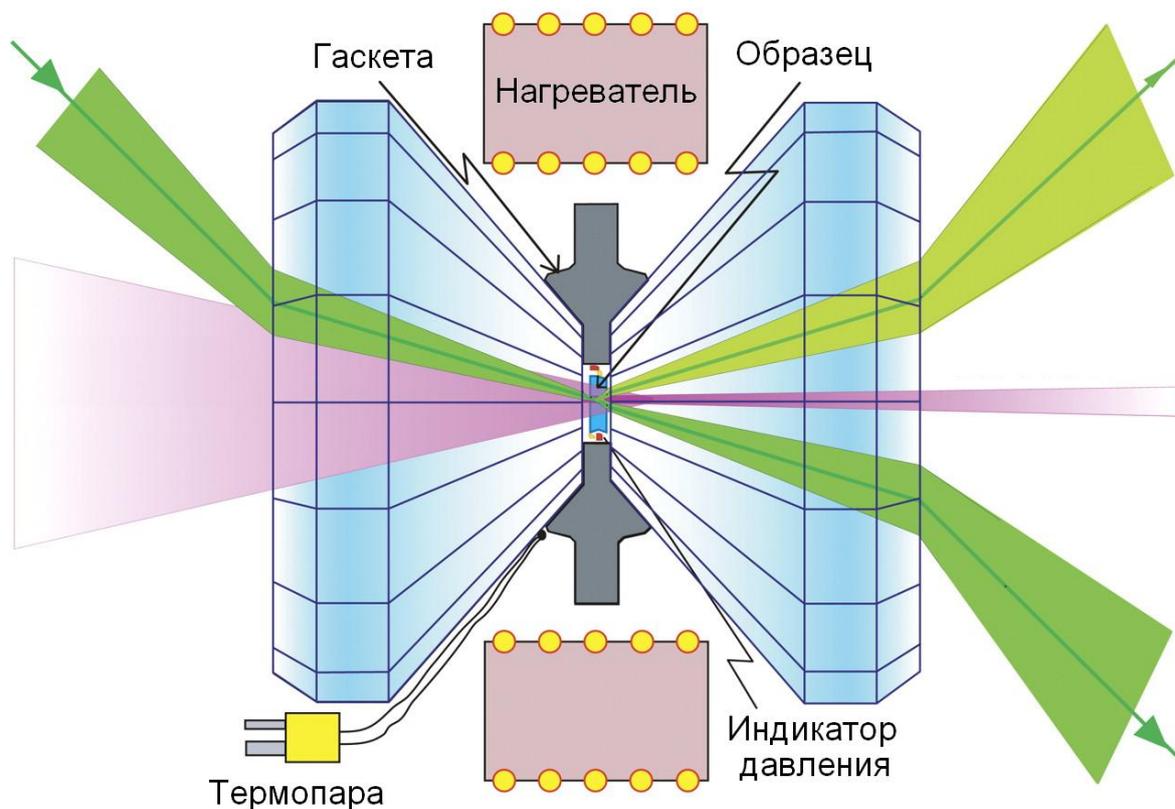


Рисунок 8. Схематическое изображение эксперимента *in situ* в ячейке с алмазными наковальнями с резистивным нагревом. Зелёным показан ход лазерного излучения для случая бриллюэновской спектроскопии *in situ*, фиолетовым – рентгеновского излучения для случая рентгеновской дифракции *in situ*.

По Sinogeikin *et al.* (2006).

2.1.4. Проблема нагрева образца в ячейке с алмазными наковальнями

Нагрев образца в ячейках с алмазными наковальнями, принципиально важный для петрологических задач, осуществляется двумя способами: с помощью ИК-лазера, фокусируемого на образце, либо с помощью резистивных нагревателей различной конфигурации. Лазерный нагрев применяется для достижения максимальных температур, превышающих 5000°C , однако имеет ряд недостатков.

К последним относятся (1) техническая сложность монтажа и юстировки соответствующей оптической системы, (2) крайне неоднородный нагрев с градиентами температуры, достигающими десятков градусов на микрон и (3) техническая сложность и большая (часто порядка нескольких сотен градусов) погрешность оценки температуры образца пирометрическим методом.

Резистивные нагреватели обеспечивают достаточно гомогенный нагрев до 1000°C и более, что позволяет использовать их для создания равновесных условий в экспериментах *in situ*. Основных схем резистивного нагрева две: с кольцевым нагревателем вокруг образца и с нагревателем на опоре алмаза. Схема с нагревателем в виде металлической нити, проходящей непосредственно через отверстие с образцом, используется редко, поскольку требует наличия изоляции на гаскете и контаминирует образец.

2.1.5. Кольцевые резистивные нагреватели и калибровка температуры образца

Схема с кольцевым нагревателем была предложена вскоре после появления первых ячеек с алмазными наковальнями [Hazen & Finger, 1981] и является наиболее широко используемой. Причиной последнего являются относительная простота изготовления кольцевого нагревателя и возможность его установки практически в любой тип ячеек с алмазными наковальнями.

На Рис. 9 изображена ячейки с кольцевым нагревателем серийного производства Helios компании EasyLab, использованная нами в экспериментах по рентгеновской дифракции. Нагревательный элемент ячейки выполнен в виде плоской спирали, заключённой между двумя керамическими пластинами-изоляторами. На поверхности верхней пластины размещается гаскета, являющаяся основным проводником тепла от нагревателя к образцу. Внешняя (более массивная) часть нагревателя служит в основном для теплоизоляции спирали от металлического корпуса ячейки. Коаксиальная термопара проходит через отверстие в нагревателе и касается алмазной наковальни.

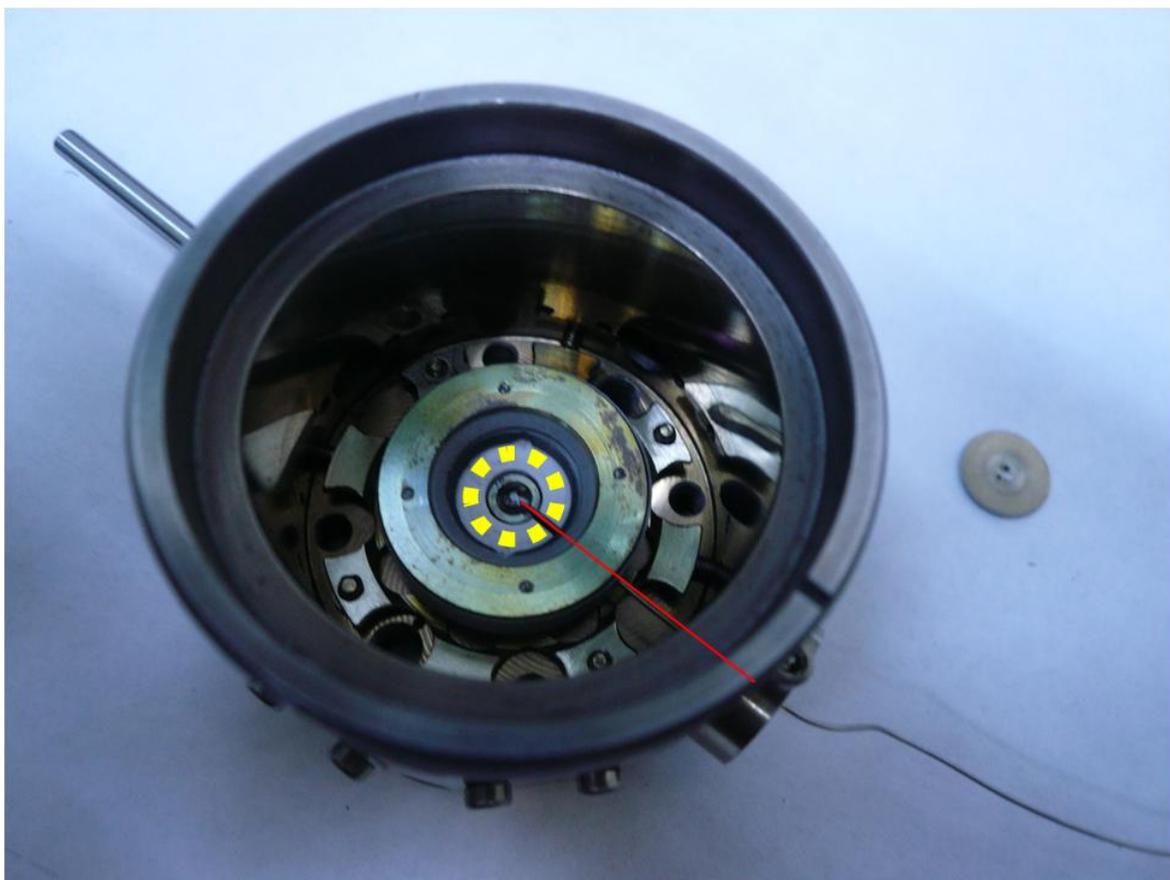


Рисунок 9. Ячейка с алмазными наковальнями и кольцевым нагревателем Helios (EasyLab). Жёлтым показано местоположение нагревательной спирали под белой керамической изоляцией, красным – положение термопары. Диаметр ячейки – 56 мм, высота – 47 мм.

Основной проблемой при работе с такой конфигурацией нагревателя является корректная оценка температуры образца. Поскольку термопара проходит непосредственно через корпус нагревателя и лишь концом касается алмазной наковальни (при этом тепловой контакт с наковальней может нарушаться в ходе эксперимента), её показания соответствуют не столько температуре образца, сколько температуре нагревателя. В результате, очевидно, показания термопары становятся значительно завышенными относительно температуры образца. В случае плохого теплового контакта гasketы с нагревателем (малая площадь соприкосновения гasketы с керамической изоляцией нагревателя) и повышенного стока тепла с образца через опоры наковален (отсутствие теплоизолирующих прокладок из циркониевой керамики между опорами и металлическим корпусом), имевшем место при работе с ячейками типа VX90 в Баварском геологическом институте (Байройт, Германия), разница между показаниями термопары и реальной температурой образца, оцененной по внутренним стандартам, составляла более 200°C.

Последнее является ярким свидетельством необходимости калибровки температуры образца при работе с ячейками высокого давления с кольцевым нагревателем. При этом для каждого типа гasket должна выполняться отдельная калибровка, в ходе которой следует обращать особое внимание на воспроизводимость тепловой схемы, включая расположение гasketы на нагревателе, положение термопары и т.п. В качестве примера на Рис. 10 приводится такая калибровка для ячейки Helios с диаметром калетт 600 мкм в сочетании с гasketой из сплава Inconel толщиной 250 мкм и диаметром 10 мм.

Резистивный нагрев с кольцевым нагревателем использовался в экспериментах по изучению процесса образования 10\AA фазы и равновесного содержания в ней H_2O (см. Главу 3).

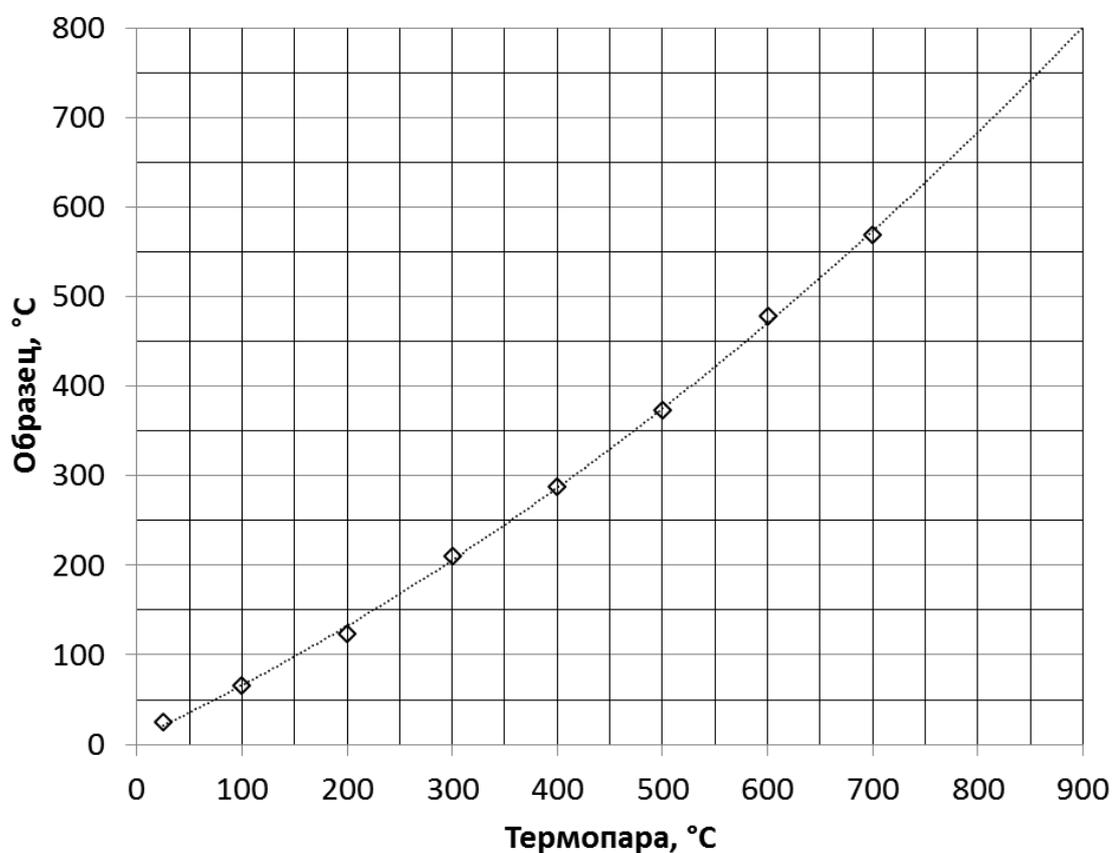


Рисунок 10. Калибровка температуры образца (по данным термического уравнения состояния CaF_2) для ячейки Helios с диаметром калетт 600 мкм в сочетании с гasketой из сплава Inconel толщиной 250 мкм и диаметром 10 мм.

2.1.6. Нагрев образца в ячейке высокого давления через опоры наковален

Указанных сложностей в высокотемпературном эксперименте удаётся отчасти избежать при использовании второй схемы нагрева – с нагревом опор алмазных наковален. Эта более совершенная методика была предложена Бассеттом для экспериментов с гидротермальными флюидами [Bassett *et al.*, 1993]. Для её реализации опоры наковален из карбида вольфрама (уменьшенные в диаметре до 10-15 мм) обматываются молибденовой проволокой (Рис. 11) и изолируются от металлического корпуса ячейки теплоизолирующими прокладками из циркониевой керамики. Термопары при этом по-прежнему размещаются на поверхности наковален, однако более гомогенный нагрев через алмазные наковальни, обладающие исключительной теплопроводностью, позволяет снизить градиент температуры между термопарами и образцом до значений порядка одного градуса [Bassett *et al.*, 1993].

Нагрев по Бассету использовался при проведении экспериментов по определению границ стабильности 10\AA фазы в области устойчивости стишовита (см. Главу 3).

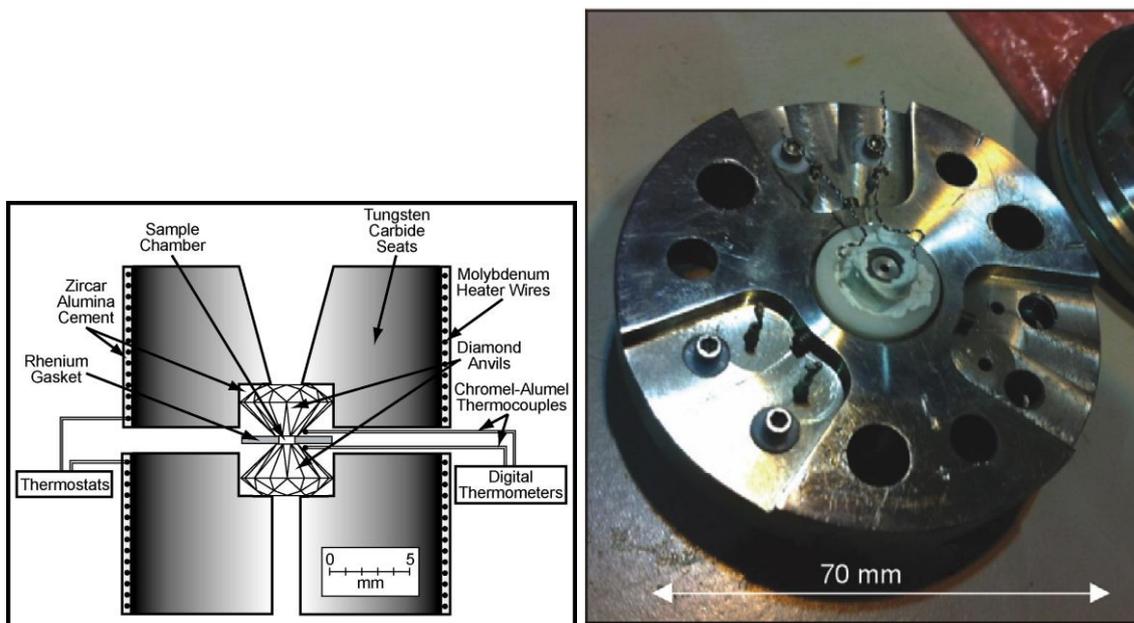


Рисунок 11. Конфигурация нагревателей в ячейке Бассетта (слева); общий вид ячейки (справа).

По Bassett *et al.*, 1993; Ohtani *et al.*, 2015.

2.1.7. Меры по предотвращению окисления при проведении экспериментов с нагревом

Описывая методики резистивного нагрева в ячейках с алмазными наковальнями, необходимо упомянуть и о необходимых предосторожностях для предотвращения окисления алмазных наковален, гаскеты и деталей ячейки в высокотемпературном эксперименте. Для этого ячейка либо помещается в вакуумную камеру, либо обдувается инертным газом, что позволяет нагревать наковальни до 1000°C (а кратковременно – и выше) без следов графитизации и окисления алмаза. В наших экспериментах для обдува использовалась слабовосстановительная смесь 99% об. Ar + 1% об. H₂.

2.2. Оценка давления в высокотемпературных экспериментах с использованием ячеек с алмазными наковальнями

Каждый эксперимент в ячейке с алмазными наковальнями требует надлежащего метода измерения давления. С этой целью можно использовать объём элементарной ячейки либо оптический (КР или флюоресцентный) спектр индикатора давления, загруженного в ячейку вместе с образцом. Флюоресцентные индикаторы давления являются наиболее удобными, поскольку не требуют ни оборудования для рентгеновской дифракции, ни высокочувствительных КР-спектрометров.

Наиболее широко используемый флюоресцентный индикатор давления – это рубин (Cr³⁺:Al₂O₃). Наиболее используемой остаётся калибровка сдвига линии R1 в спектре флюоресценции рубина в зависимости от давления, сделанная Mao в 1986 г. [Mao *et al.*, 1986] на базе уравнений состояния меди и серебра из ударных экспериментов. Недавние повторные калибровки, однако, показали значительную погрешность рубиновой шкалы давления Mao выше 20 ГПа [Syassen, 2008]. Кроме того, развитие высокотемпературных методов в ячейках с алмазными наковальнями, важных для экспериментального моделирования недр Земли и планет, продемонстрировало недостатки рубина как индикатора давления при высоких температурах. К ним относятся: (1) сильная зависимость положения линии R1 от температуры, затрудняющая вычленение вызванного давлением сдвига, и (2) сильное уширение линий R1 и R2 основного дублета, сливающихся выше 300°C, значительно уменьшая точность измерения давления [Datchi *et al.*, 2007].

Спектр флюоресценции допированного самарием иттрий-алюминиевого граната (Sm:YAG), предложенного в качестве альтернативного индикатора давления [Hess & Exarhos, 1989], характеризуется линиями Y1 и Y2 главного дублета, положение которых почти

нечувствительно к температуре [Zhao *et al.*, 1998]. Кроме того, Sm:YAG в настоящее время – единственный флюоресцентный индикатор давления, откалиброванный с использованием шкалы «абсолютного давления» [Trots *et al.*, 2013]. Последнее является результатом независимого измерения объёма элементарной ячейки вещества V одновременно с его упругим модулем $K = -V(dP/dV)$. Интегрирование K относительно V и даёт величину «абсолютного давления» P [Ruoff *et al.*, 1973]. В ячейке с алмазными наковальнями подобный подход может быть реализован путём одновременной регистрации рентгеновской дифракции от образца с независимой оценкой его упругого модуля, например посредством ультразвуковой интерферометрии или бриллюэновской спектроскопии. Описанный метод был применен для калибровки Sm:YAG [Trots *et al.*, 2013], который, таким образом, является единственным флюоресцентным индикатором давления, независимым от ударных уравнений состояния.

Однако, несмотря на данные преимущества, использованию Sm:YAG в качестве индикатора давления в высокотемпературных экспериментах также препятствует сильное уширение линий Y1 и Y2, сливающихся выше 250°C [Zhao *et al.*, 1998].

Проблема зависимости положения и ширины спектральных линий флюоресцентных индикаторов давления от температуры была решена, когда для этой цели был предложен допированный самарием тетраборат стронция (Sm:SrB₄O₇) [Lacam & Chateau, 1989]. Данное соединение характеризуется единственной узкой линией флюоресценции $^5D_0-^7F_0$, нечувствительной к температурным изменениям, однако в настоящее время широко не используется из-за существующих несоответствий в отношении его калибровки по давлению. В частности, калибровка Sm:SrB₄O₇ в квазигидростатических условиях (гелиевая среда) [Datchi *et al.*, 1997] даёт систематически более низкие давления, чем калибровка в негидростатических условиях, опубликованная позднее [Jing *et al.*, 2013] (Рис. 12). Jing *et al.* (2013) интерпретировали это несоответствие как доказательство различного поведения структуры Sm:SrB₄O₇ в зависимости от уровня гидростатичности сжимающей среды. Такое заключение, конечно, исключает возможность использования Sm:SrB₄O₇ как хорошего индикатора давления.

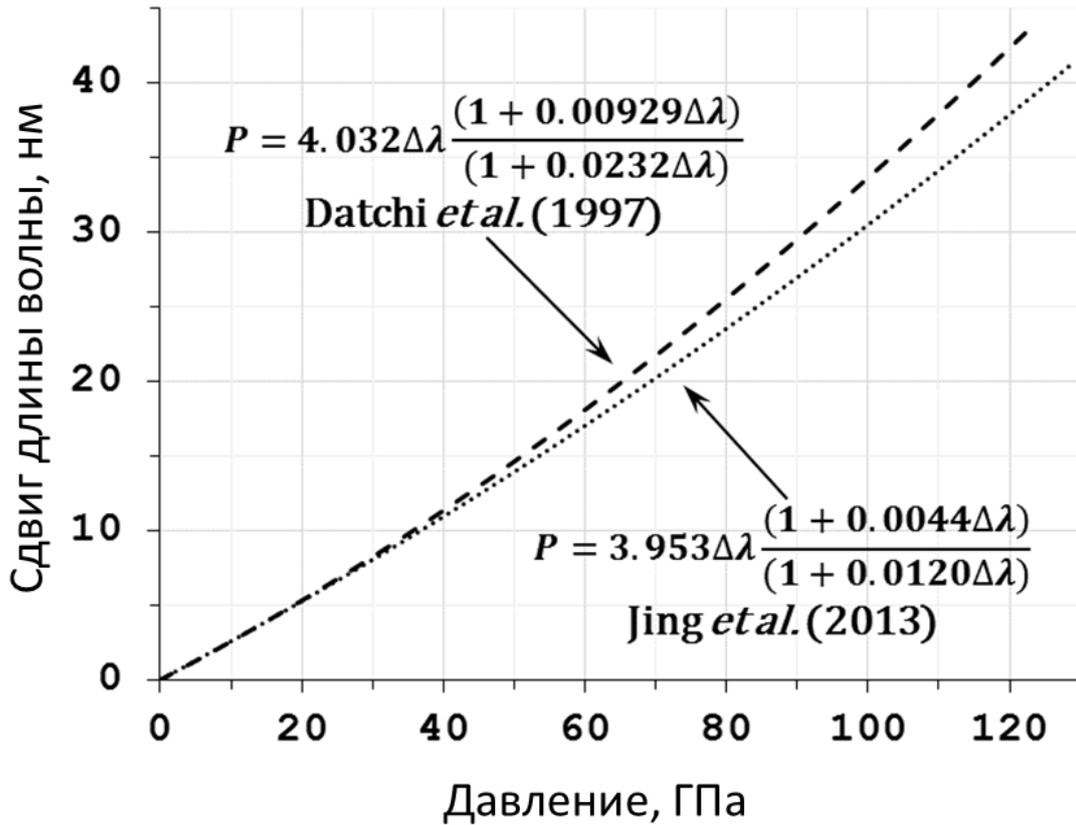


Рисунок 12. Расхождение калибровок флюоресцентного индикатора давления Sm:SrB₄O₇.

Однако, подробное ознакомление с данными, приведёнными Datchi *et al.* (1997) и Jing *et al.* (2013), показало, что для построения этих калибровок использовались несогласованные шкалы давления. В частности, Datchi *et al.* (1997) использовали рубиновую шкалу Мао [Мао *et al.*, 1986], тогда как Jing *et al.* (2013) для измерения давления пользовались уравнением состояния золота [Anderson *et al.*, 1989; Heinz & Jeanloz, 1984]. Чтобы выявить причины несоответствия между опубликованными данными, мы выполнили перекалибровку Sm:SrB₄O₇ при квазигидростатических условиях (гелиевая среда) с использованием Sm:YAG в качестве первичного индикатора давления.

2.3 Синтез флюоресцентного индикатора давления $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ для высокотемпературных экспериментов в ячейках с алмазными наковальнями

Стандартная процедура синтеза $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ состоит в твердофазной реакции SrCO_3 , H_3BO_3 и Sm_2O_3 при последовательном отжиге при 700 и 850 °C [Pei *et al.*, 1993; Mikhail *et al.*, 2000]. Уникальная способность SrB_4O_7 накапливать восстановленный Sm^{2+} позволяет выполнять описанный синтез даже на воздухе. Получающийся материал, однако, представляет собой мелкодисперсный порошок с кристаллитами микронных размеров. Используясь в качестве индикатора давления в ячейке с алмазными наковальнями, такой материал производит дополнительные кольца Дебая, перекрывающиеся с дифракцией образца. Эту проблему можно обойти, используя монокристаллические зёрна индикатора, дифракция которых может быть легко отделена от дифракции образца.

Монокристаллы $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ могут быть выращены методом Чохральского [Mikhail *et al.*, 2000], однако из-за высокой вязкости расплава для этой процедуры требуется специальное оборудование, что препятствует широкому применению данного индикатора в высокобарических экспериментах.

Нами была предложена модифицированная схема твердофазного синтеза. Исходные реактивы, SrCO_3 , HBO_2 (подготовленный отжигом H_3BO_3 в течение 24 ч при 150°C) и Sm_2O_3 были смешаны в соответствии со стехиометрией $\text{Sr}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{B}_4\text{O}_7$, принимая во внимание восстановление $\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$, и отожжены при 850°C (72 ч) и 880°C (24 ч). Полученный мелкодисперсный порошок лососевого цвета был исследован методом порошковой рентгеновской дифракции с полнопрофильным анализом. Параметры элементарной ячейки $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ составили $a = 10.697(1) \text{ \AA}$, $b = 4.4214(5) \text{ \AA}$, $c = 4.2294(5) \text{ \AA}$, $V = 200.04(1) \text{ \AA}^3$ (пространственная группа $Pmn2_1$). Также полнопрофильным анализом было установлено содержание примеси SmBO_3 не превышающее 5% масс. (Рис. 13).

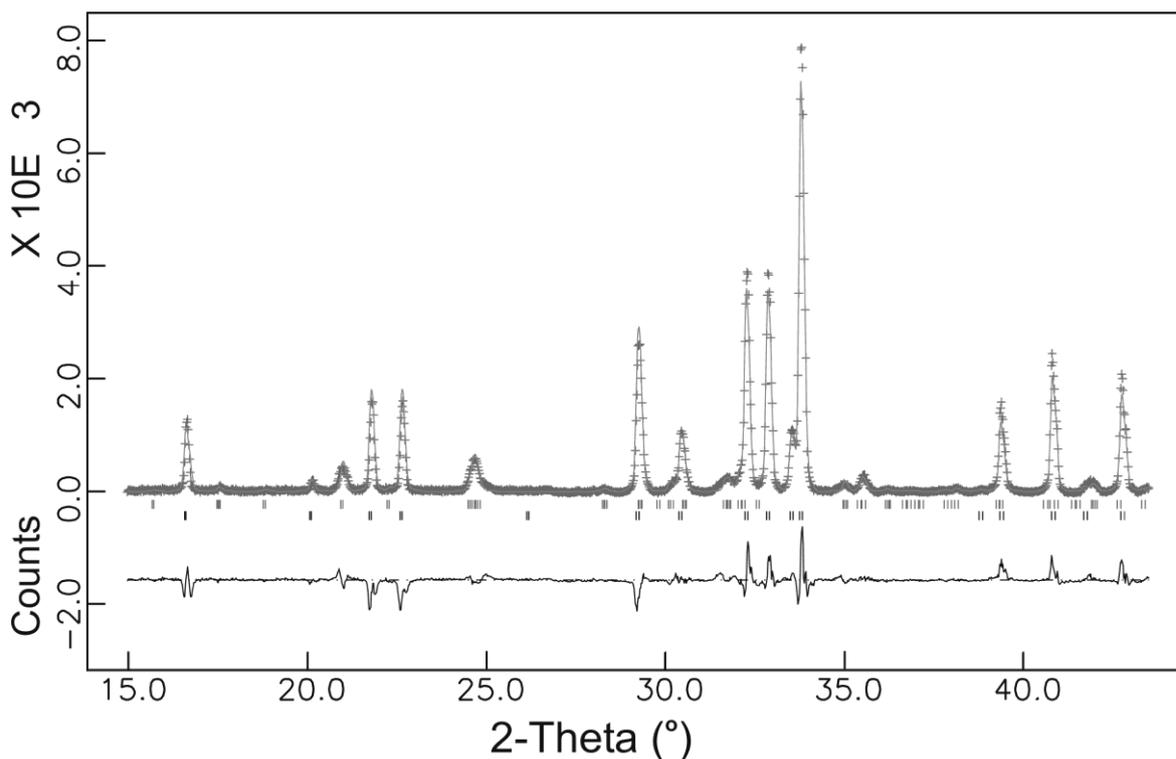


Рисунок 13. Полнопрофильный анализ синтезированного $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ (с примесью SmBO_3). Ось x – градусы 2θ .

Для увеличения размера кристаллитов мелкодисперсный $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ был отожжен при 900, 950 и 990 °С в течение 24 ч при каждой температуре. Первые два шага отжига не изменили структуру образца, однако отжиг при 990°С привел к заметному спеканию (Рис. 14), что свидетельствует о том, что данная температура близка к точке плавления, но не превышает ее. Последнее согласуется с доступными данными по температуре плавления чистого SrB_4O_7 (994°С) [Pan *et al.*, 2002].

Полученный материал представляет поликристаллические скопления, состоящие из кристаллитов до 1 мм в размере (Рис. 14). Монокристаллический характер этих кристаллитов ясно фиксируется по их погасанию в скрещенных николях. Спектр флуоресценции полученного $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ измеренный на спектрометре Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 (Рис. 15) идентичен опубликованным данным [Lacam & Chateau, 1989]. Заметных различий между мелкодисперсным и макрокристаллическим образцом не было зафиксировано ни спектроскопией, ни рентгеновской дифракцией.

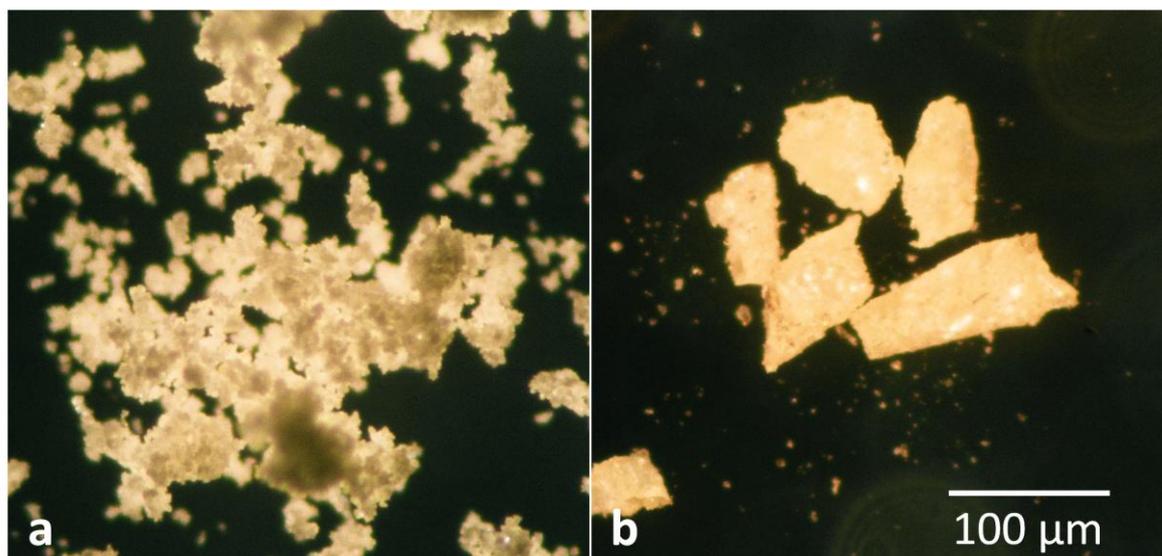


Рисунок 14. $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$, синтезированный по традиционной методике (a) и после дополнительного отжига (b).

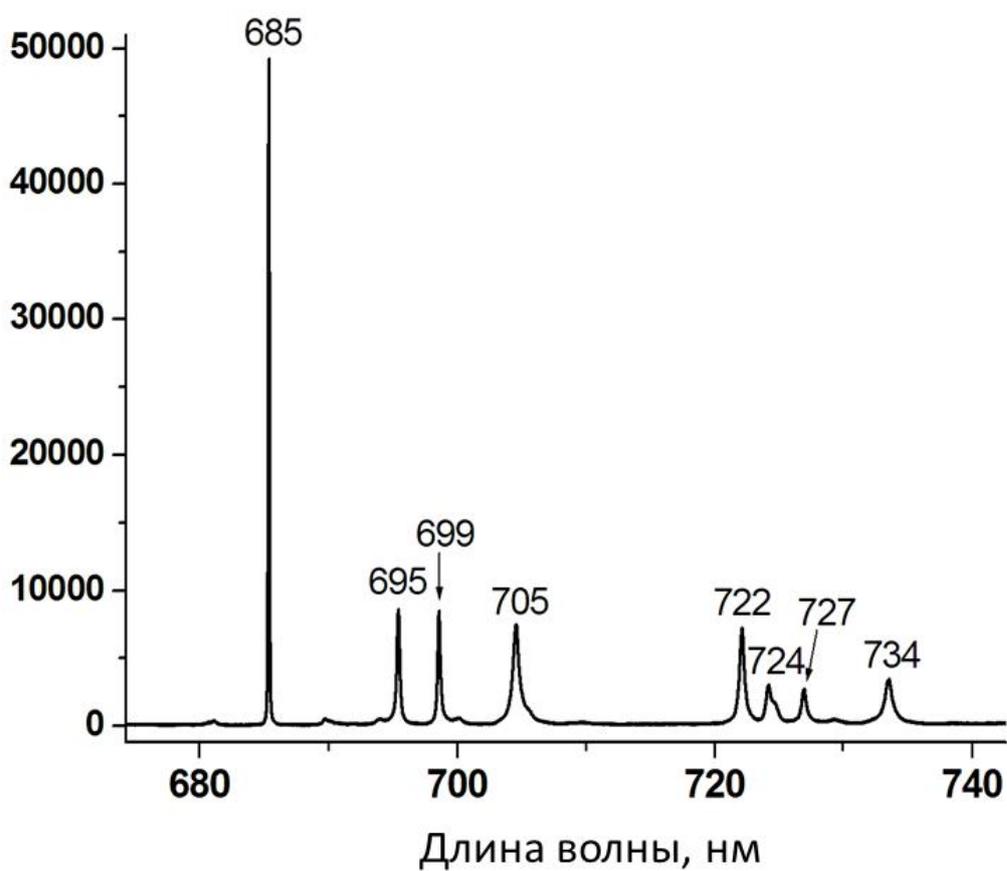


Рисунок 15. Спектр флюоресценции $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$.

2.4 Калибровка флуоресцентного индикатора давления $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$

Эксперименты по калибровке $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ проводились в лаборатории проф. Л. Дубровинского (Баварский геологический институт, Байройт, Германия).

В калибровочном эксперименте кристаллы $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ и $\text{Sm}:\text{YAG}$ порядка 20 мкм были загружены четырёхвинтовую ячейку с алмазными наковальнями типа «поршень-цилиндр» (Рис. 16) [Kantor *et al.*, 2012]. Алмазные наковальни Boehler-Almax с низким двупреломлением и флуоресценцией (диаметр калетт 250 мкм) были приклеены на опоры из карбида вольфрама. Отверстие для образца диаметром 125 мкм было подготовлено в рениевой гаскете (прокладке) толщиной 200 мкм, предварительно обдавленной до 30 мкм, с использованием электроэрозионного станка «BETSA». Гелий в качестве передающей давление среды был загружен в отверстие с образцом при помощи системы для сжатия газов (Рис. 17) [Kurnosov *et al.*, 2008]. Спектры флуоресценции возбуждались 514,5 нм аргоновым лазером (250 мВт, фокус около 3,5 мкм с объективом Olympus SLMPLN 50×) и фиксировались конфокальным КР-спектрометром Jobin-Yvon DILOR XY (решётка с 1800 штрихов/мм) с CCD-детектором, охлаждаемым жидким азотом (спектральное разрешение системы – $1,5 \text{ cm}^{-1}$).

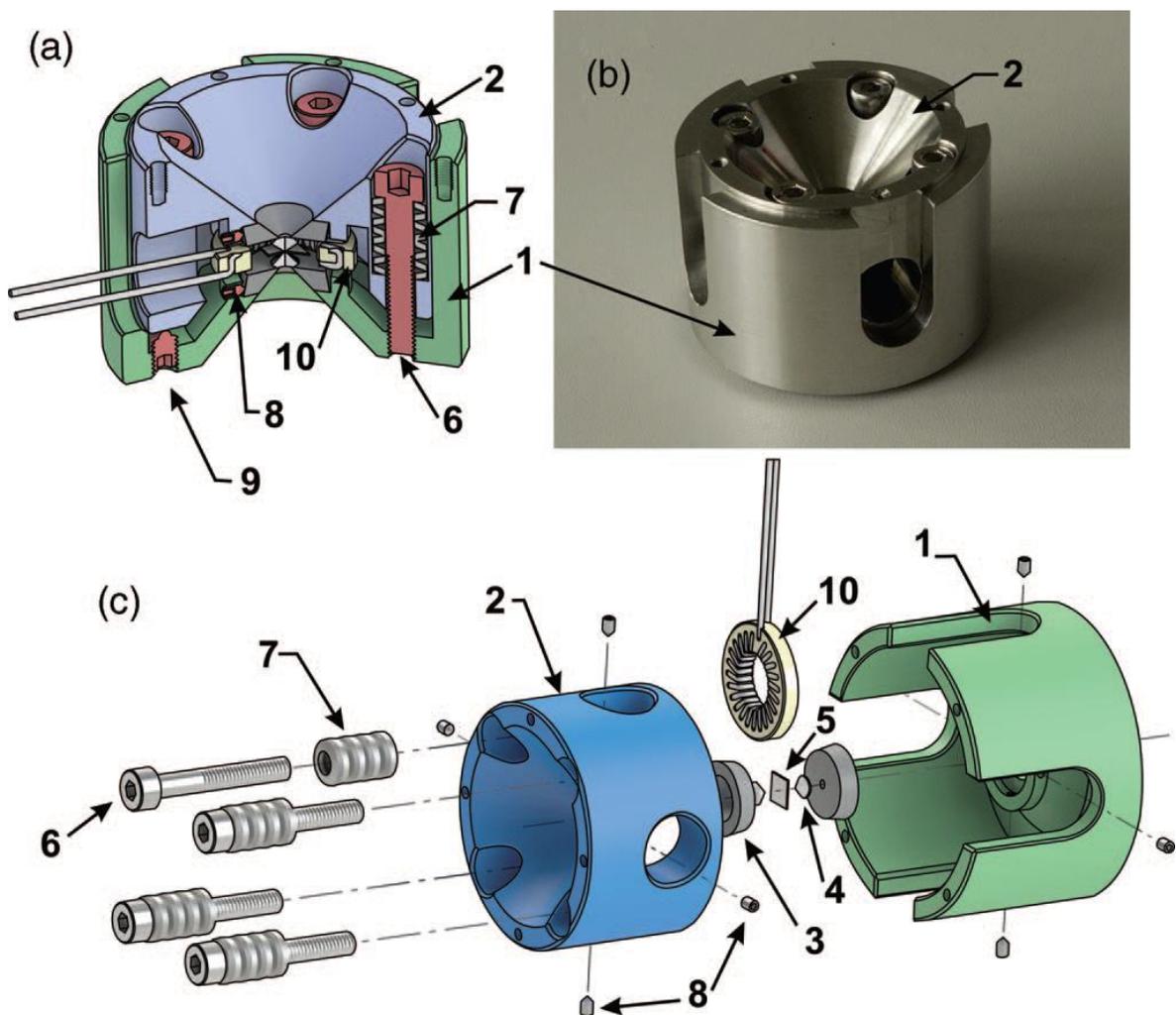


Рисунок 16. Ячейка с алмазными наковальнями модели VX90. (1) цилиндр, (2) поршень, (3) опоры алмазных наковален, (4) алмазные наковальни, (5) гаскета, (6) затяжные винты, (7) тарельчатые пружины, (8) юстировочные винты, (9) предохранительные винты, (10) резистивный нагреватель.

По Kantor *et al.* (2012).

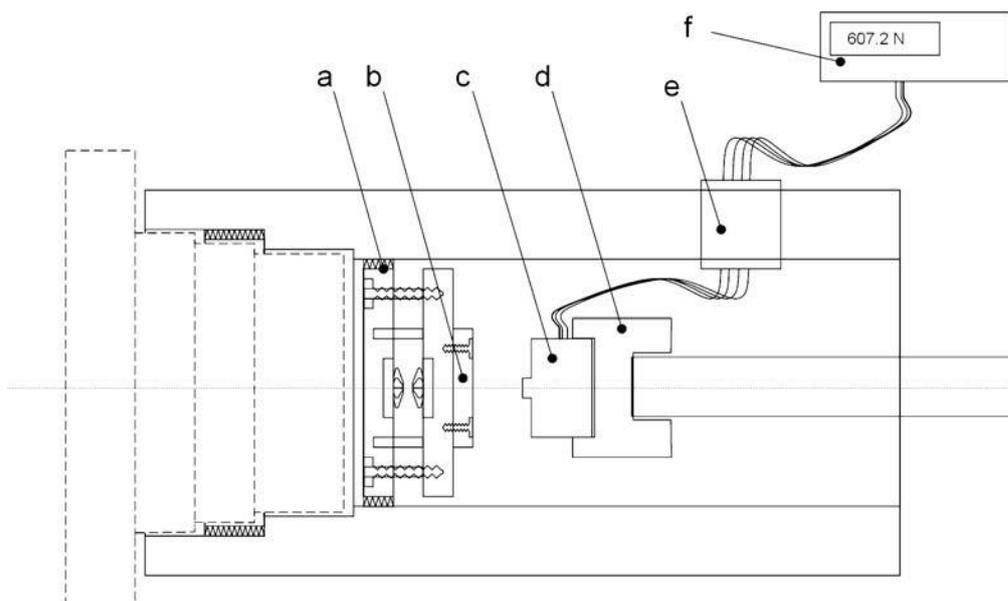
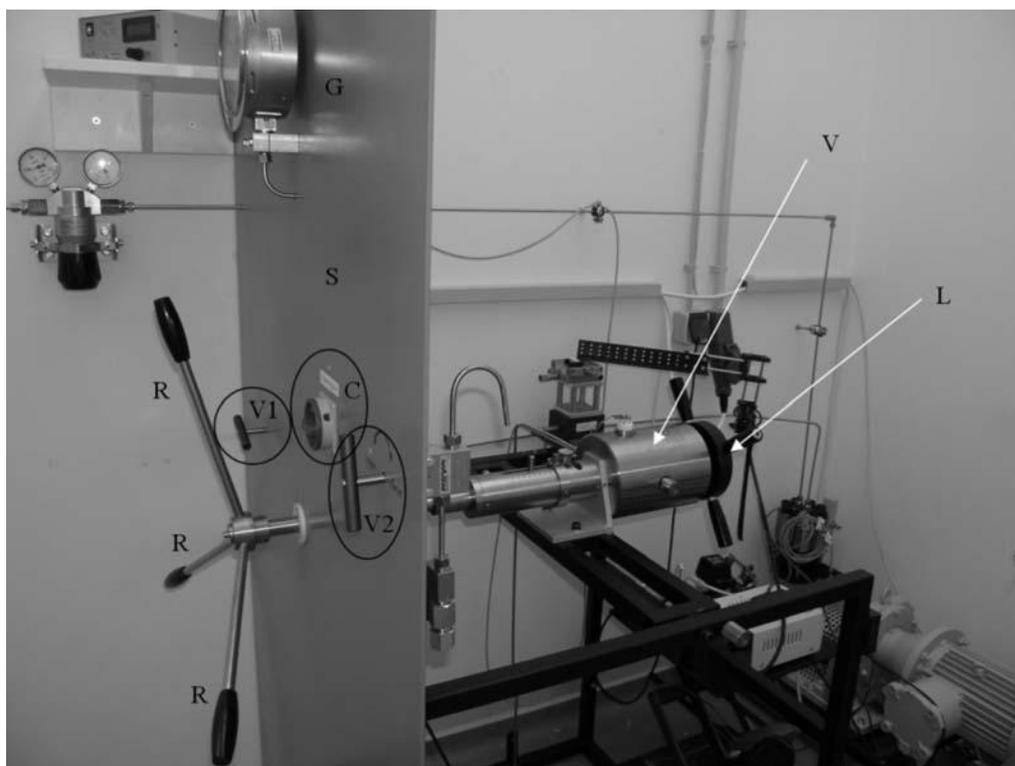


Рисунок 17. Вверху – общий вид системы для сжатия газов. S – экран безопасности, V – цилиндр высокого давления, L – заглушка, V1 – впускной вентиль, V2 – выпускной вентиль, C – рубильник компрессора (внизу слева), R – привод поршня, G – манометр.

Внизу – схема системы в ходе зарядки. a – ячейка, b – заглушка, c – динамометр, d – адаптер; e – коннектор; f – дисплей.

По Kurnosov *et al.* (2008).

Вызванные давлением изменения в спектрах флюоресценции Sm:SrB₄O₇ и Sm:YAG приведены в Таблице 1 и на Рис. 18-19. Давление было оценено по положению линии Y1 Sm:YAG согласно калибровке Trots *et al.* (2013).

Получающаяся зависимость положения спектральной линии ⁵D₀-⁷F₀ Sm:SrB₄O₇ от давления может быть приближена квадратным уравнением:

$$\Delta\lambda = 0,238(\pm 0,002)P + 8,7(\pm 0,4) \times 10^{-4}P^2$$

Для обратной зависимости мы выбрали аппроксимацию уравнением Мурнагана с двумя параметрами:

$$P = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right],$$

где $A = 2836 \pm 21$ ГПа и $B = -14,3 \pm 0,9$ ($\lambda_0 = 685,51$ нм).

Таблица 1. Калибровка флюоресцентного индикатора давления Sm:SrB₄O₇ до 60 ГПа (точки ##17-26 соответствуют стадии декомпрессии).

#	Sm:SrB ₄ O ₇ ⁵ D ₀ - ⁷ F ₀			Sm:YAG Y1		
	λ , nm	$\Delta\lambda$, nm	FWHM, nm	λ , nm	$\Delta\lambda$, nm	Pressure, GPa
1	686.15	0.64	0.09	618.61	0.75	2.54
2	687.19	1.68	0.11	619.83	1.97	6.61
3	688.48	2.97	0.14	621.31	3.46	11.51
4	689.52	4.01	0.17	622.51	4.66	15.44
5	690.88	5.37	0.17	624.14	6.28	20.67
6	691.92	6.41	0.21	625.40	7.54	24.69
7	693.44	7.93	0.27	627.08	9.22	29.97
8	694.99	9.48	0.26	628.81	10.95	35.33
9	696.31	10.80	0.33	630.20	12.35	39.59
10	697.86	12.35	0.33	631.86	14.00	44.58
11	698.53	13.02	0.37	632.59	14.73	46.76
12	699.16	13.65	0.40	633.24	15.39	48.71
13	699.95	14.44	0.41	634.01	16.15	50.97
14	700.77	15.26	0.44	634.92	17.06	53.63
15	701.43	15.92	0.51	635.62	17.77	55.68
16	702.22	16.71	0.55	636.37	18.52	57.85
17	694.97	9.46	0.22	628.77	10.91	35.21
18	693.83	8.32	0.18	627.61	9.75	31.61
19	692.41	6.90	0.14	626.08	8.22	26.84
20	689.65	4.14	0.12	622.91	5.05	16.72
21	691.05	5.54	0.12	624.52	6.66	21.89
22	688.65	3.14	0.11	621.69	3.84	12.76
23	687.47	1.96	0.11	620.30	2.45	8.19
24	686.42	0.91	0.12	619.04	1.18	3.98
25	685.48	-0.03	0.12	617.87	0.02	0.06
26	685.51	0.00	0.11	617.86	0.00	0.00

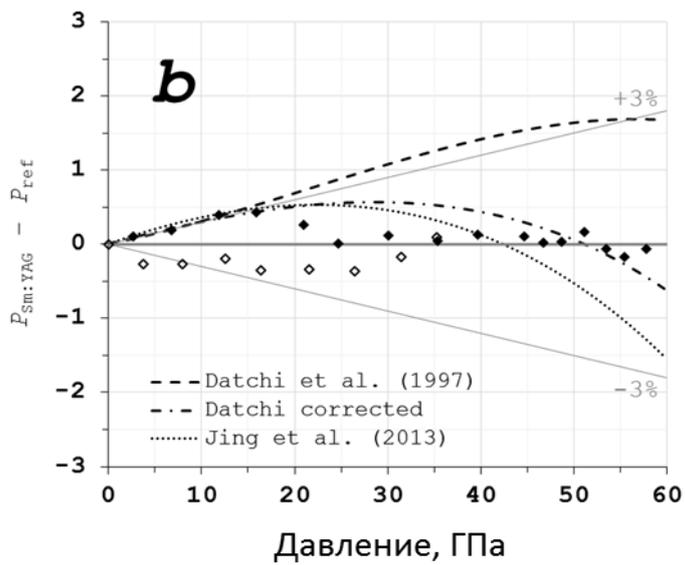
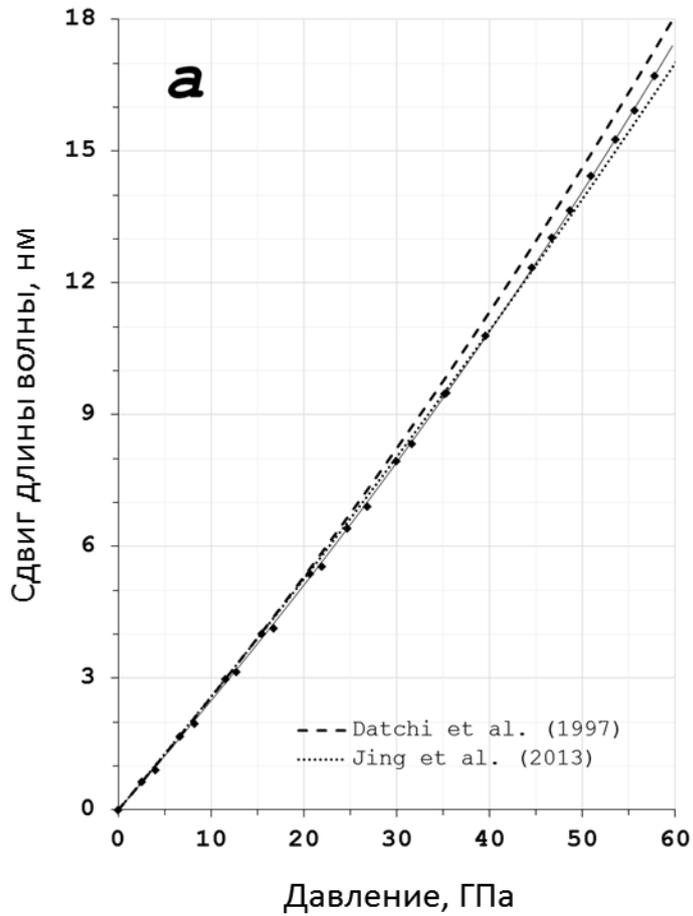


Рисунок 18. Сравнение полученных данных с предшествующими калибровками (а) и разностное построение (b). Пустые ромбы соответствуют данным, полученным на стадии декомпрессии.

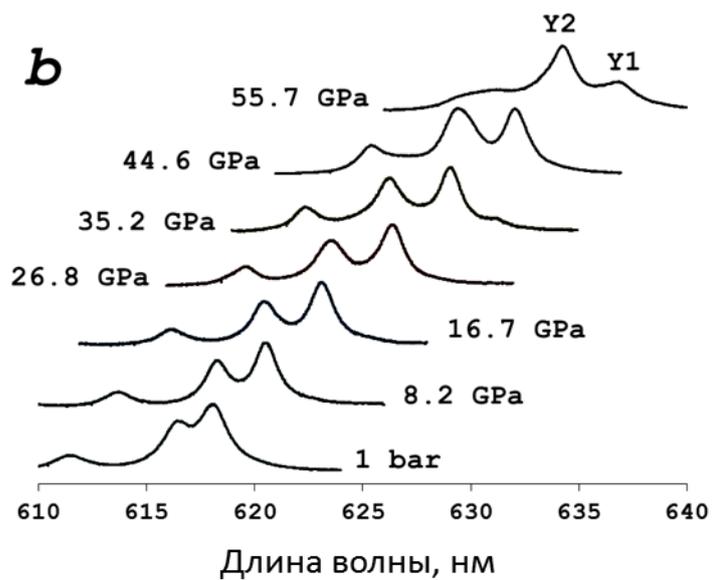
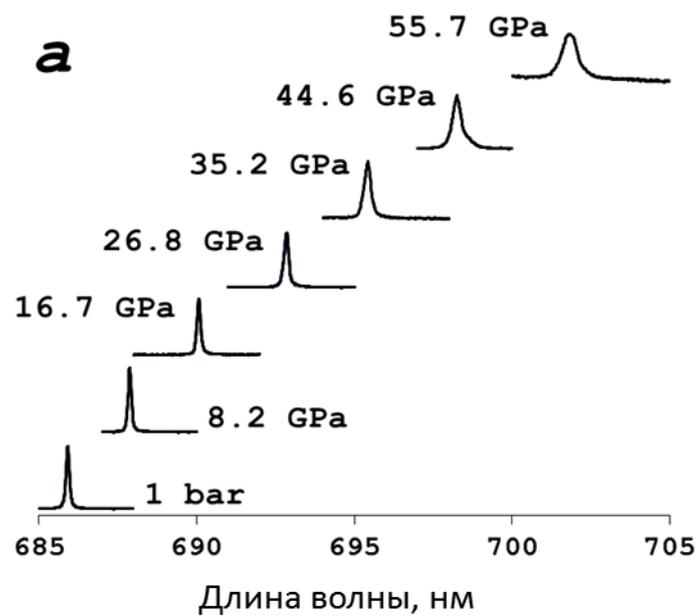


Рисунок 19. Спектры флюоресценции Sm:SrB₄O₇ (a) and Sm:YAG (b) при различных давлениях.

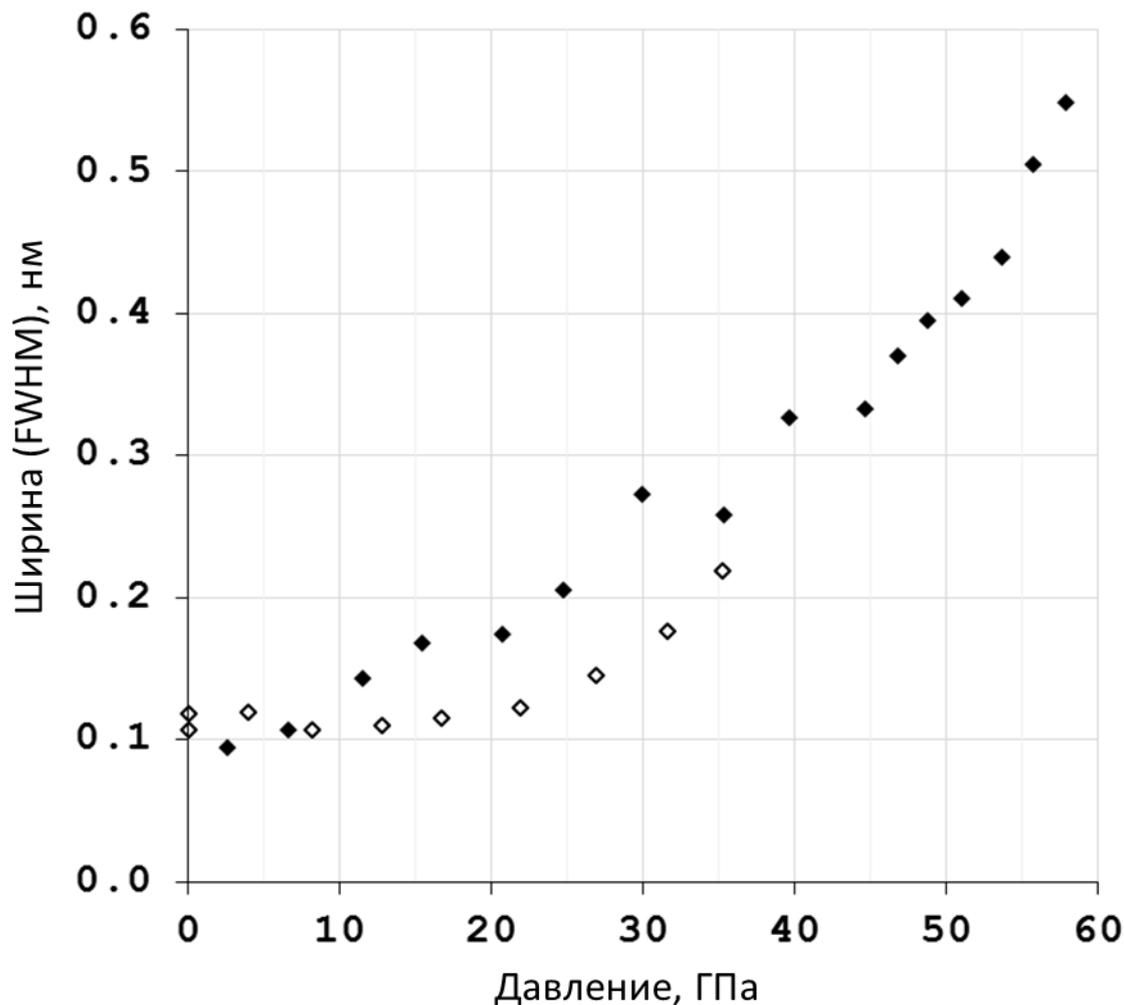


Рисунок 20. Уширение (FWHM) основной линии флюоресценции $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ в зависимости от давления. Пустые ромбы соответствуют данным, полученным на стадии декомпрессии.

Сравнение поведения спектра при сжатии (точки 1-16) и декомпрессии (точки 17-26) показывает обратимость вызванного давлением изменения частоты и уширения линии ${}^5\text{D}_0\text{-}{}^7\text{F}_0$ (Рис. 18, 20). Определенное расхождение ниже 35 ГПа, однако, наблюдалось для обеих величин, внося в измеряемое давление погрешность порядка ± 0.5 ГПа (Рис. 19b).

Влияние (квази)гидростатического и негидростатического сжатия на уширение линии флюоресценции было изучено ранее только для рубинового индикатора давления (например, Klotz *et al.*, 2009). Ширина рубиновой линии R1, как обнаружилось, уменьшается с ростом давления в гидростатических условиях и увеличивается в негидростатических условиях. В результате минимум уширения линии R1 является индикатором начала негидростатического

режима сжатия (например, 20 ГПа для гелиевой среды согласно Klotz *et al.*, 2009). Напротив, в случае Sm:SrB₄O₇ ширина линии ⁵D₀-⁷F₀ постепенно увеличивается с давлением в пределах всего изученного диапазона.

Сравнение наших и предыдущих калибровок (Рис. 18) показывает, что ниже 50 ГПа наши данные хорошо согласуются с калибровкой Jing *et al.* (2013) в негидростатических условиях. Между 50 и 60 ГПа наши данные находятся между кривыми Datchi *et al.* (1997) и Jing *et al.* (2013) в пределах ±3%. Чтобы понять, в какой степени недооценка давления шкалой Datchi может быть вызвана погрешностью рубиновой шкалы давления Мао, мы вычислили корректирующий полином, позволяющий пересчитать давление из шкалы Мао в более надежную шкалу Dorogokupets & Oganov (2007) (Рис. 21):

$$P_{\text{DO}} = P_{\text{Мао}} - 8.91(\pm 0.09) \times 10^{-3} P_{\text{Мао}} + 1.013(\pm 0.003) \times 10^{-3} P_{\text{Мао}}^2 - 3.15(\pm 0.03) \times 10^{-6} P_{\text{Мао}}^3$$

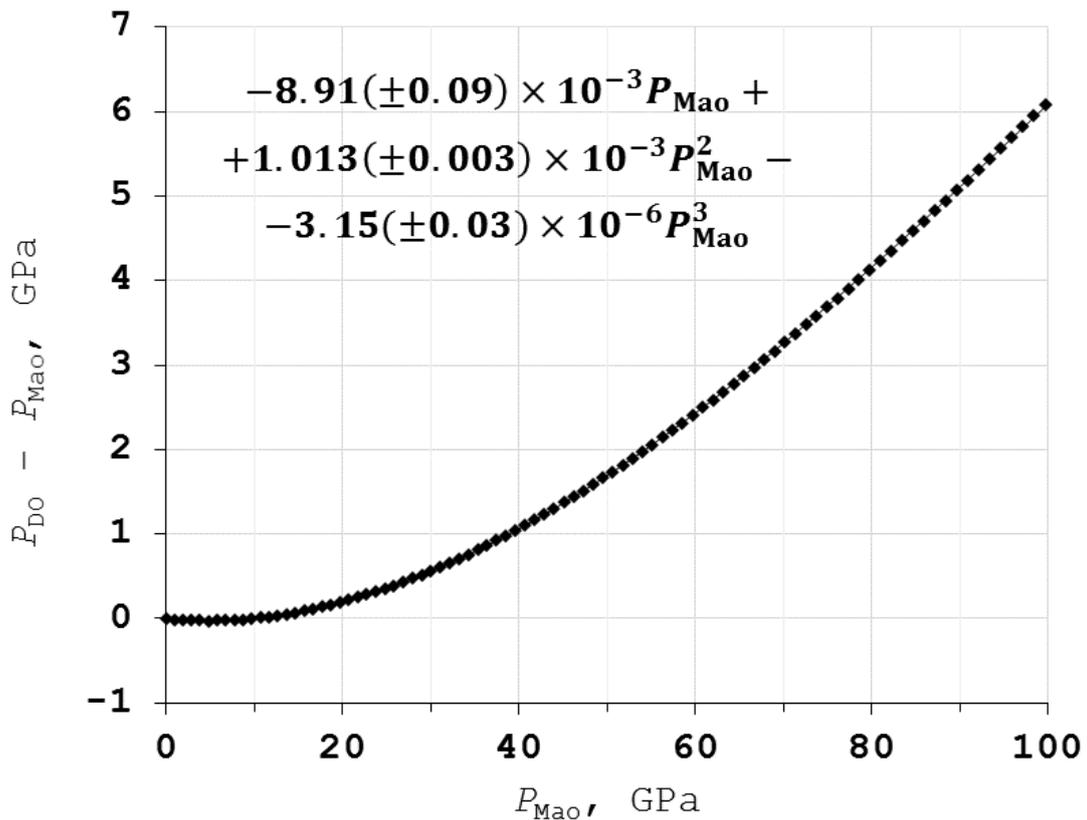


Рисунок 21. Корректирующий полином для перехода из шкалы давления Мао *et al.* (1986) в шкалу Dorogokupets & Oganov (2007).

Корректировка калибровки $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ Datchi *et al.* (1997) существенно уменьшила её расходимость с нашими данными и калибровкой Jing *et al.* (2013) (Рис. 18). Последнее свидетельствует, что, вопреки заключению, сделанному Jing *et al.* (2013), поведение спектра флюоресценции $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ при сжатии заметно не зависит от степени гидростатичности (по крайней мере, в исследованном нами диапазоне давлений).

Чтобы расширить диапазон полученной калибровки $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ мы дополнили наши данные точками из Datchi *et al.* (1997), скорректированными согласно приведённой выше формуле (Рис. 22). Полученная зависимость была аппроксимирована функцией Паде с тремя параметрами:

$$P = A\Delta\lambda \frac{(1+B\Delta\lambda)}{(1+C\Delta\lambda)},$$

где $A = 4,20 \pm 0,04$, $B = 0,020 \pm 0,004$, и $C = 0,036 \pm 0,006$.

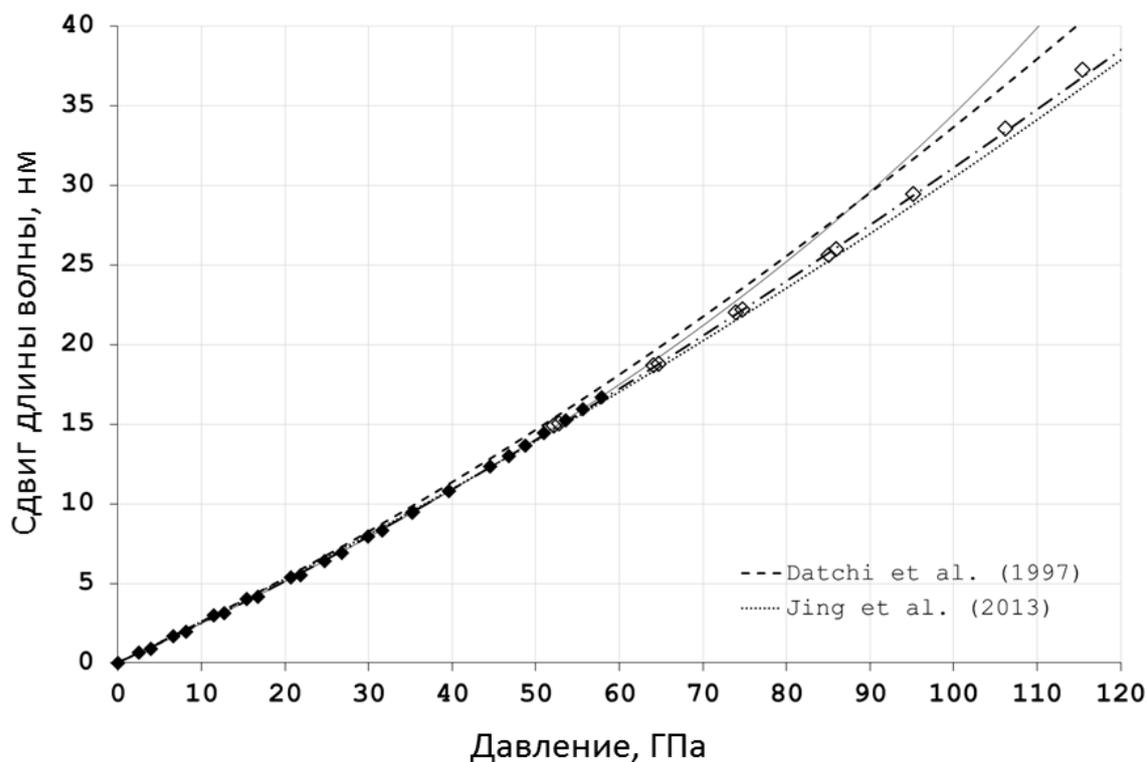


Рисунок 22. Сравнение различных калибровок индикатора давления $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$. Закрашенные ромбы и сплошная линия — экспериментальные данные до 60 ГПа и соответствующая аппроксимация уравнением Мурнагана. Незакрашенные ромбы — скорректированные данные Datchi *et al.* (1997); штрих-пунктирная кривая — трехпараметрическая аппроксимация Паде для всех точек.

ГЛАВА 3. Исследование структурных особенностей 10\AA фазы и поля её стабильности

3.1. Исследование образования 10\AA фазы методом КР-спектроскопии

Для синтеза чистой 10\AA фазы в ходе реакции гидратации талька [Chinnery *et al.*, 1999] использовался природный образец талька с Шабровского меторождения (Центральный Урал) со стехиометрией $\text{Mg}_{2,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{3,97}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (данные рентгенфлюоресцентного анализа). Ячейка с алмазными наковальнями μScore (EasyLab) с газовой мембраной и кольцевым нагревателем использовалась для КР-спектроскопии *in situ*. Спектры записывались на КР-спектрометре LabRAM HR800 (HORIBA Jobin Yvon) с CCD-детектором на 1024 пикселя и аргоновым лазером Melles Griot (514,5 нм). Для наблюдения образца использовался микроскоп Olympus BX41 с геометрией обратного рассеяния и объективом SLMPLN 50 \times (рабочее расстояние 0,37 мм, числовая апертура 0,75, размер пятна 2 мкм). Спектральное разрешение составляло $\sim 3,0\text{ см}^{-1}$ на сдвиге 1300 см^{-1} , позволяя определять максимумы пиков с точностью около $0,5\text{ см}^{-1}$.

Несколько хлопьев талька, до 100 мкм в диаметре были помещены в отверстие диаметром 200 мкм, просверленное в гаскете из сплава Inconel, обдавленной до толщины 100 мкм и затем заполненное дистиллированной водой. В первом (калибровочном) эксперименте вместе с образцом в ячейку помещался кристалл $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$, необходимый для определения давления. Затем образец сжимался до 8 ГПа и нагревался до 500°C ; при этих условиях были зафиксированы положения основных линий КР-спектра талька. Второй эксперимент был выполнен без индикатора давления, чтобы избежать растворения $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ в водном флюиде. При этом КР-спектр талька, записанный ранее при 8 ГПа / 500°C , использовался в качестве ориентира при повышении давления.

Протекание реакции «тальк + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{\AA}$ фаза» наблюдалось *in situ* в течение приблизительно трёх часов. После завершения реакции, КР-спектры 10\AA фазы снимались при статических *PT*-условиях (8 ГПа / 500°C) в течение приблизительно 7 часов. КР-спектры записывались каждые 15-25 минут в области колебаний решётки (до 1250 см^{-1}) и О-Н колебаний ($3000\text{-}3900\text{ см}^{-1}$). Результирующая длительность синтеза составила приблизительно 10 часов, вследствие чего полученная нами фаза может расцениваться как « 10\AA фаза короткого синтеза», в отличие от образцов 10\AA фазы, полученной после сотен часов синтеза (например, Fumagalli *et al.*, 2001).

Закаливание синтезированной 10\AA фазы выполнялось в два этапа. Вначале образец охлаждался с 500°C до комнатной температуры в течение четырех часов, а затем сбрасывалось давление.

Исходный спектр талька при комнатной температуре (Рис. 23, Таблица 2) совпадает с приведённым Fumagalli *et al.* (2001). Изменения в КР-спектре талька при увеличении давления и температуры также показаны на Рис. 23. Сжатие отверстия с образцом при увеличении давления с 6 до 8 ГПа немного изменило ориентировку хлопьев талька, что активировало пик на 181 см^{-1} и уменьшило интенсивность пиков, расположенных до 250 см^{-1} .

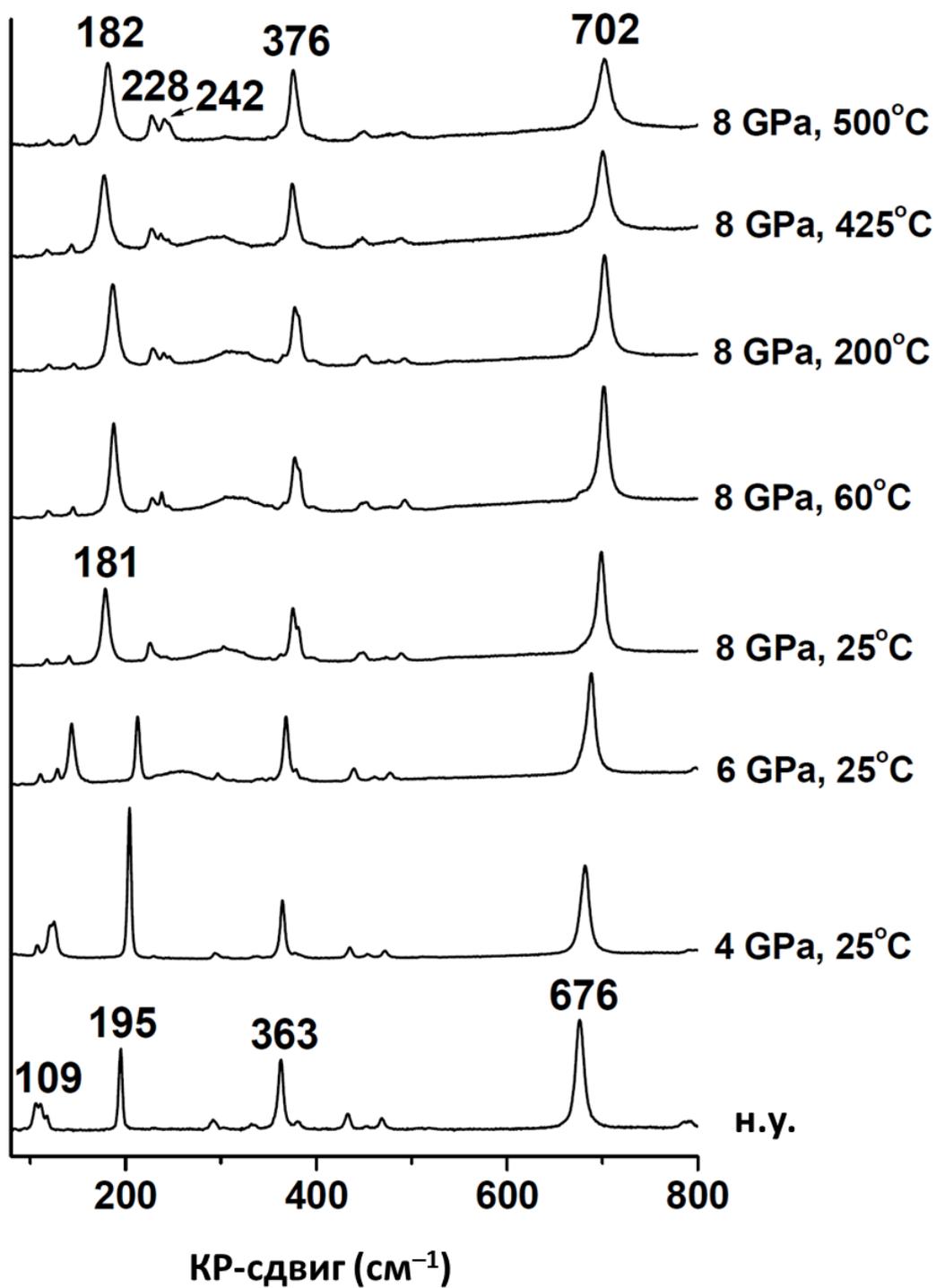


Рисунок 23. КР-спектр талька в области колебаний решётки на начальной стадии эксперимента по синтезу 10\AA фазы.

Таблица 2. Данные КР-спектроскопии талька и 10Å фазы при высоком давлении и температуре

Тальк		10Å фаза				Интерпретация
0 ГПа, 25°C	8 ГПа, 500°C	8 ГПа, 500°C	0 ГПа, 25°C	dv/dP ($\text{cm}^{-1}/\text{ГПа}$) при 500°C	dv/dT ($\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C}$) при 8 ГПа	
109*		110*	109*	0.17	0.000	MgOH
	119					
	146					
	182*					
195*	228*	229*	188*	4.14	0.016	MgOH
	242*					
292			289			
363*	376*	364*	357*			
433	449	434	432			Si-O-Si
452	476		451			
469	490	479	466			MgOH
		542				
676*	702*	700*	676*	2.24	0.007	Si-O-Si
790	811	817	785			
1017	1030	1034	1000			Si-O-Si
1052	1050	1094	1058			Si-O
		3590*	3592*	-0.49	0.004	
		3631*	3621*	1.07	0.004	
			3646			
			3667			
3677*	3681*					Структ. OH

Вскоре после достижения условий в 8 ГПа / 500°C появились первые свидетельства формирования 10 Å фазы (Рис. 24). Поскольку основным различием талька и 10Å фазы является присутствие межслоевых молекул воды, наиболее явно ход реакции отслеживался в области О-Н колебаний, где пики на 3590 и 3631 см⁻¹ 10Å фазы постепенно заместили основную полосу талька на 3681 см⁻¹ (Рис. 24b). Несмотря на подобие КР-спектров талька и 10Å фазы в области колебаний решетки, соответствующее преобразование могло наблюдаться и в этой области, например как замещение полосы талька на 376 см⁻¹ полосой 10Å фазы на 364 см⁻¹. Согласно описанным изменениям в КР-спектрах, реакция протекала в течение 120 минут при 8 ГПа / 500°C. Переход талька в 10Å фазу также сопровождался изменением внешнего вида образца: хлопья талька заместились мелкозернистой массой 10Å фазы (Рис. 25).

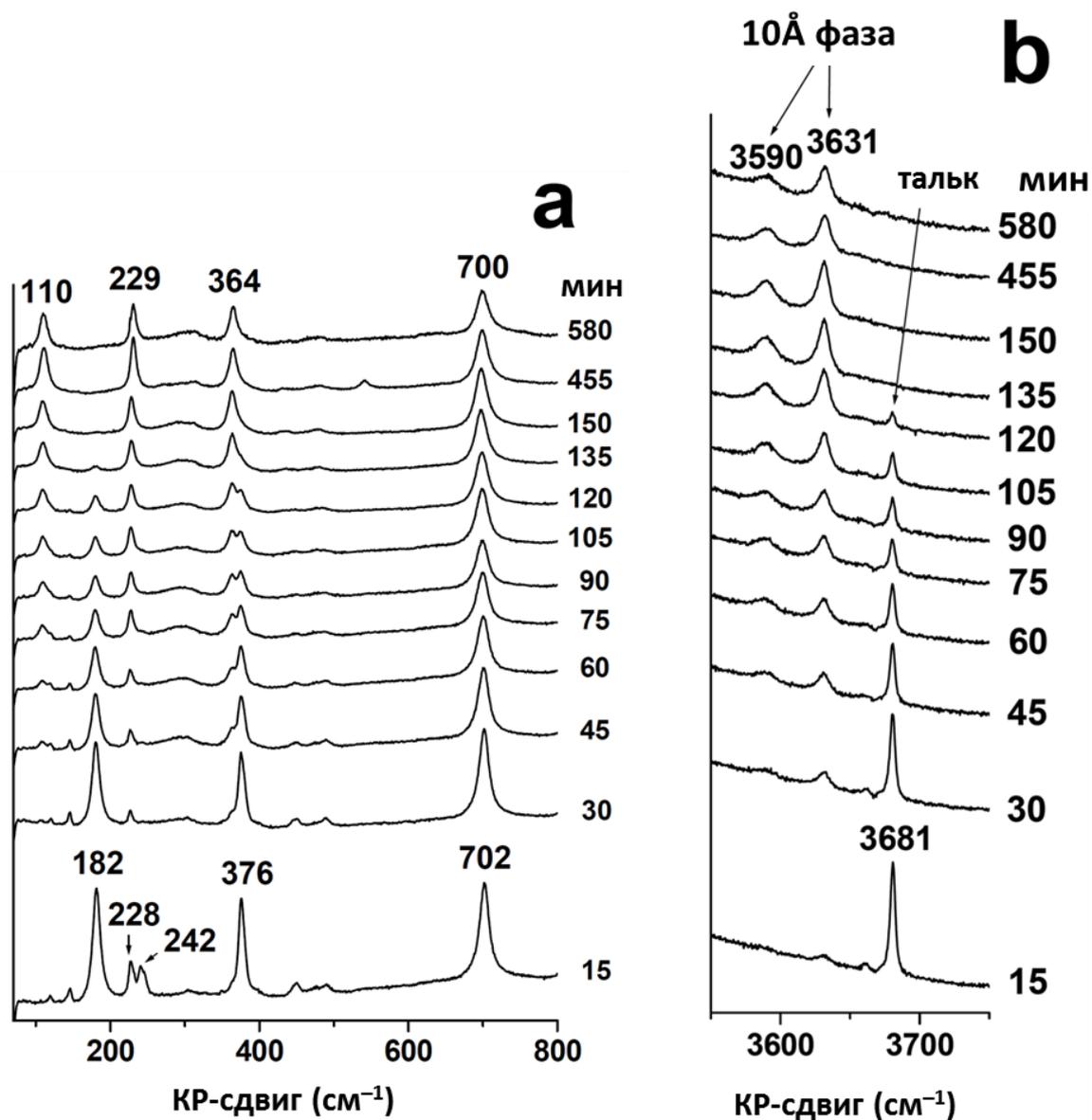


Рисунок 24. Формирование 10Å фазы из талька, наблюдавшееся по изменениям КР-спектров.

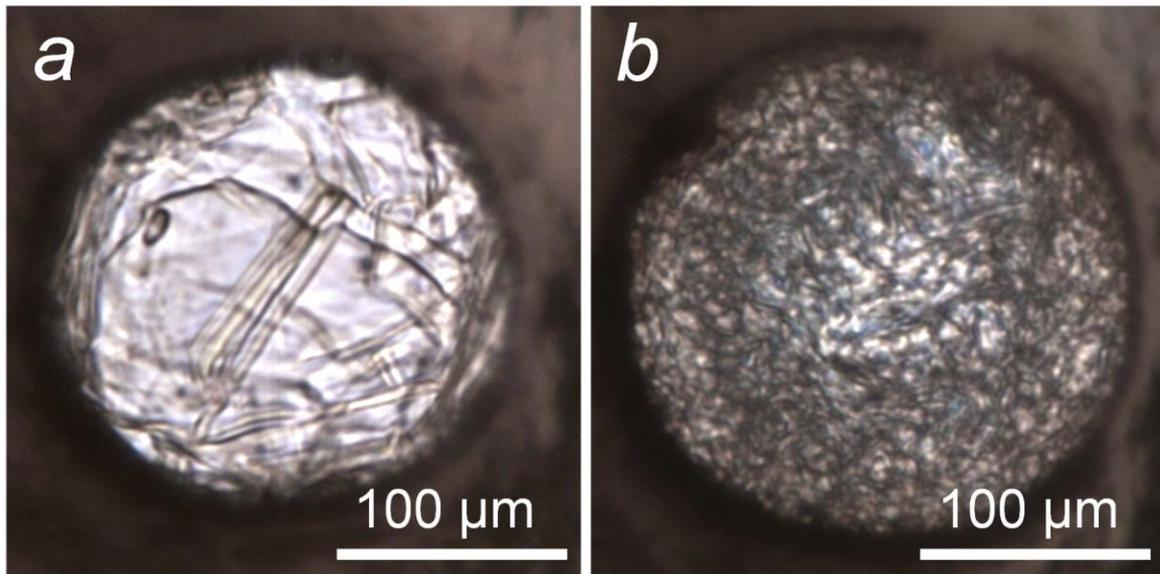


Рисунок 25. Превращение хлопьев талька (а) в мелкозернистую массу 10\AA фазы (b).

Дальнейшее выдерживание новообразованной 10\AA фазы при 8 ГПа / 500°C в течение 7 часов не вызвало изменений в положении, интенсивности или ширине линий колебаний решётки (Рис. 26-27). Однако, прогрессирующие уширение и медленное уменьшение интенсивности наблюдались в области О-Н колебаний для полосы 3590 см^{-1} (Рис. 27), указывая на медленный непрерывный процесс, затрагивающий расположение межслоевых молекул воды новообразованной 10\AA фазы.

После сброса температуры небольшое сдвиги в сторону низких частот наблюдались для линий 700 и 229 см^{-1} в области колебаний решётки и для линий 3590 и 3631 см^{-1} в области О-Н колебаний (Рис. 26-27). Последующий сброс давления вызвал сильный сдвиг в сторону низких частот линий 700 , 364 и 229 см^{-1} , тогда как линия 110 см^{-1} оказалась нечувствительна к изменениям температуры и давления. В области О-Н колебаний наблюдались противоположные сдвиги для линий 3590 и 3631 см^{-1} (в сторону высоких и низких частот, соответственно) (Таблица 2).

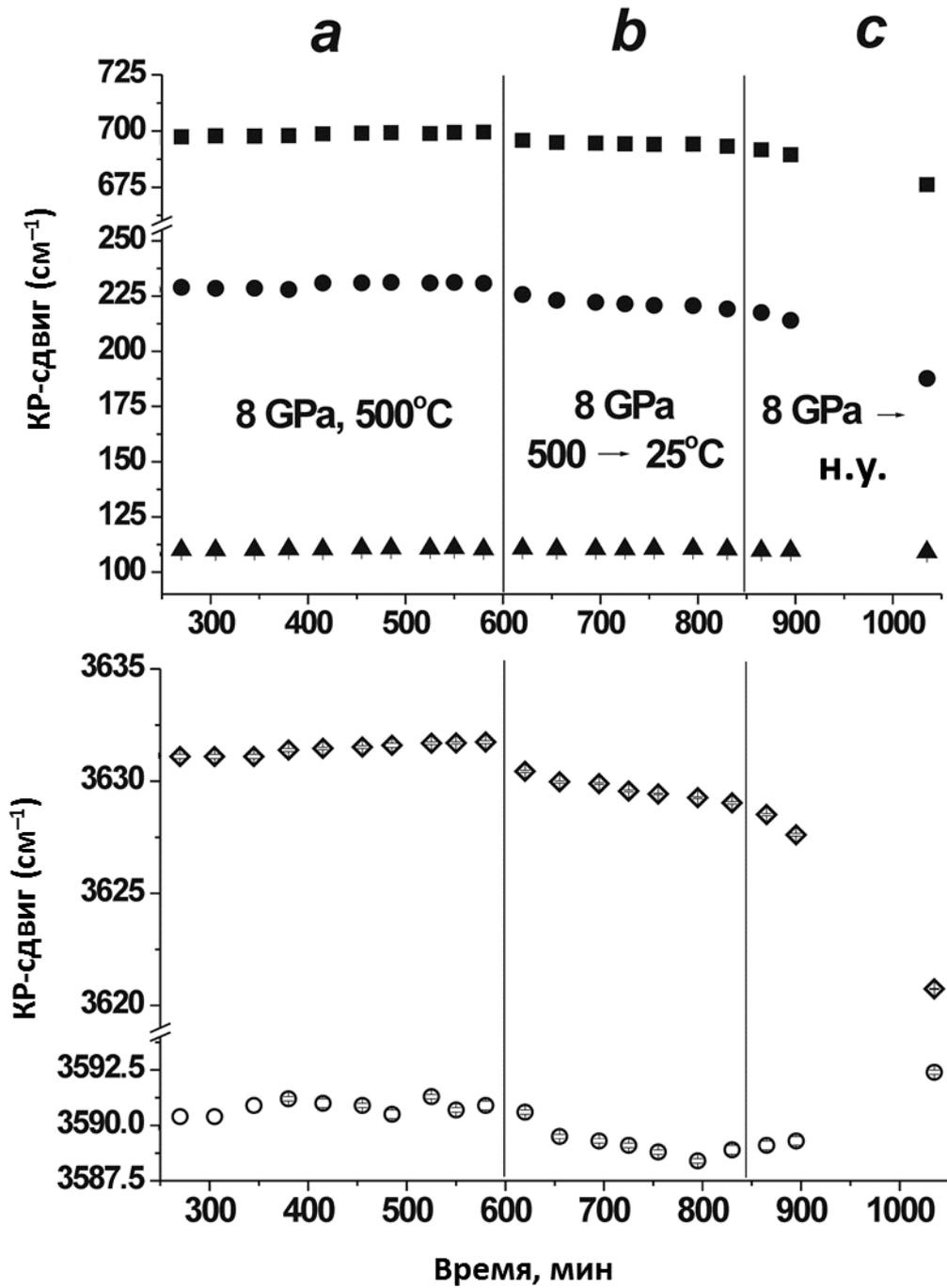


Рисунок 26. Положение линий в КР-спектре 10\AA фазы в ходе выдержки при 8 ГПа / 500°C и последующей закалке.

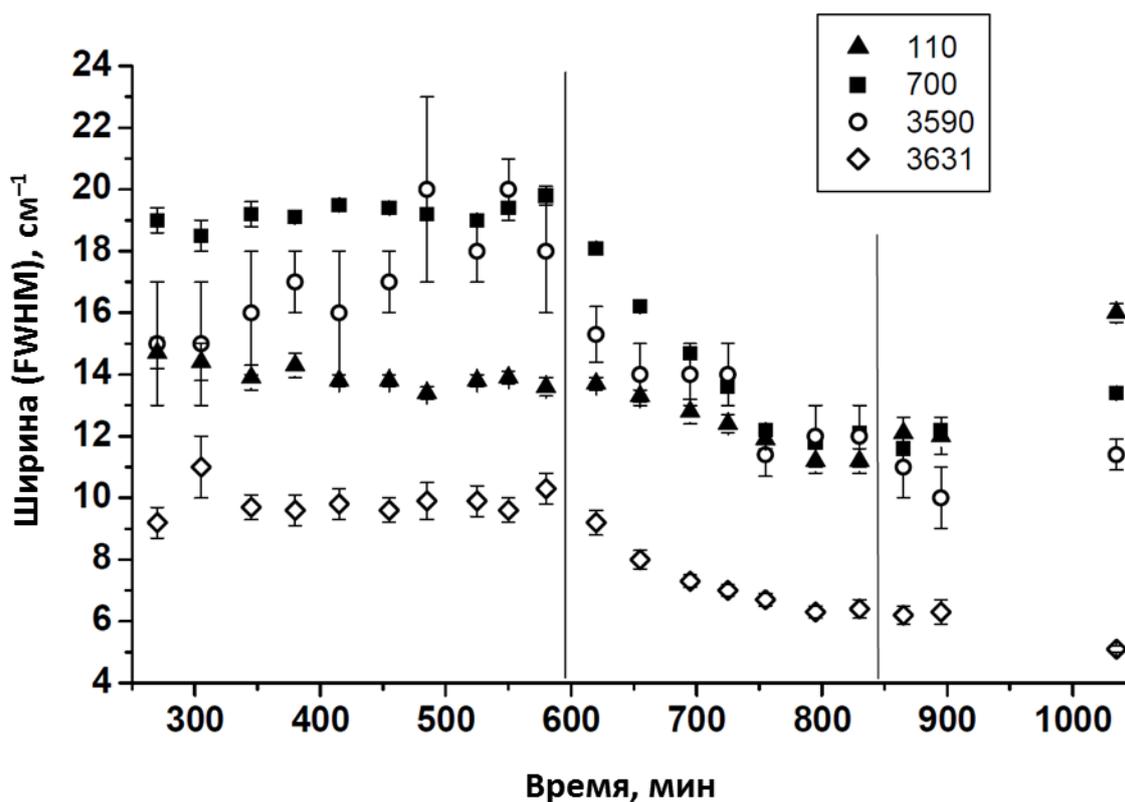


Рисунок 27. Ширина линий в КР-спектре 10\AA фазы в ходе выдержки при 8 ГПа / 500°C и последующей закалке.

Появление пика вблизи 530 см^{-1} в ходе закалки (Рис. 28) наиболее вероятно связано с эффектом ориентировки, так как этот пик не наблюдалась при н.у. после эксперимента. Небольшой сильно уширенный максимум вблизи 3650 см^{-1} , также появившийся в ходе закалки, коррелирует по интенсивности с линией на 530 см^{-1} и поэтому также может являть эффектом ориентировки. Спектр закалённой 10\AA фазы при н.у. (Рис. 28) идентичен спектрам, опубликованным ранее [Fumagalli *et al.*, 2001; Comodi *et al.*, 2006, 2007].

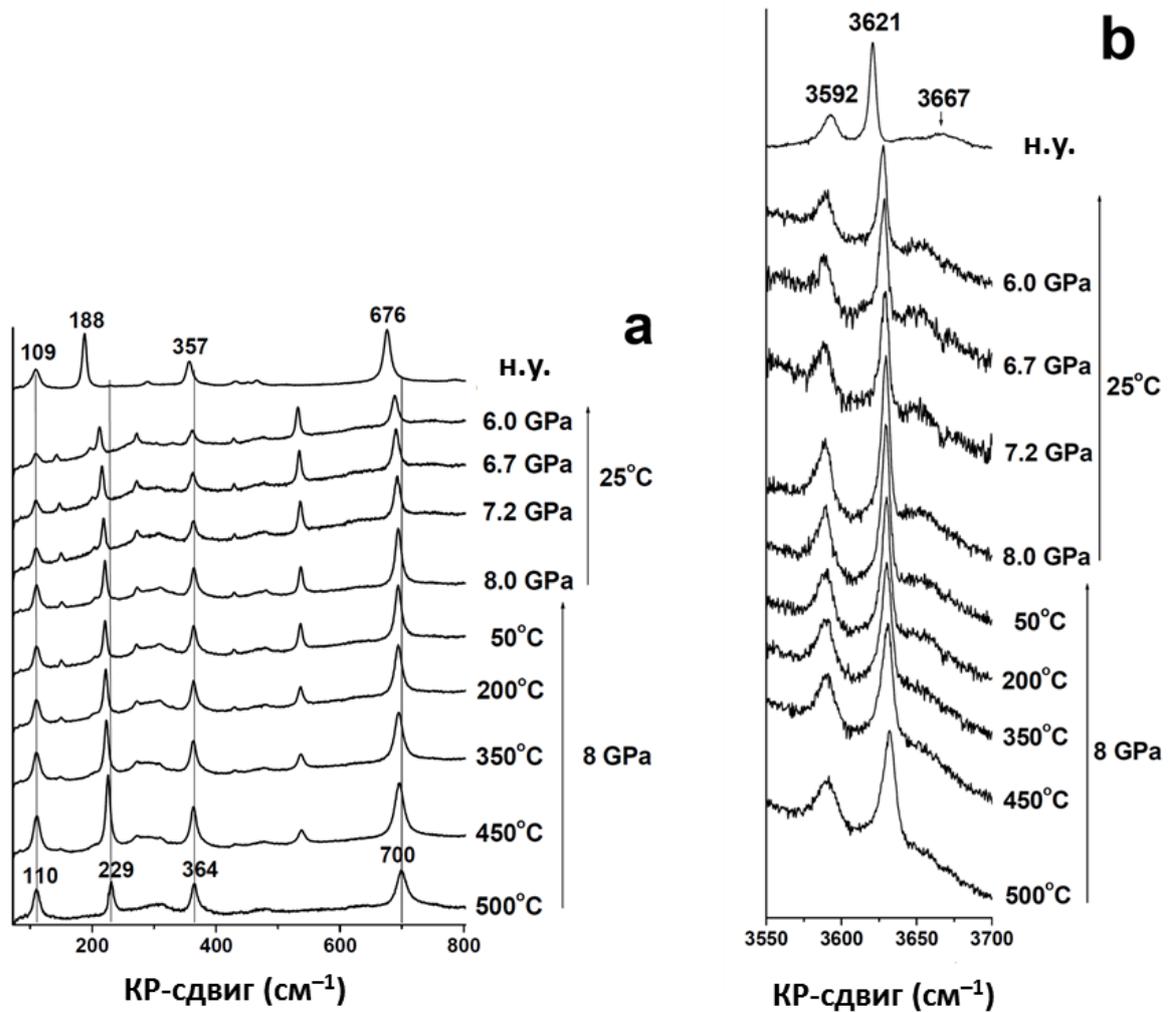


Рисунок 28. Изменение КР-спектров 10Å фазы в ходе закалки.

Линии КР-спектров талька и 10Å фазы при н.у. и при 8 ГПа / 500°C, приведены в Таблице 2 (соотнесение линий с колебаниями решетки для 10Å фазы сделано по аналогии со спектром талька согласно Rosasco & Vlaha (1980) и Fumagalli *et al.* (2001)). Сравнение предшествующих интерпретаций О-Н колебаний с нашими данными (Таблица 3) позволяет предлагать, чтобы самая интенсивная и узкая линия 3621 см⁻¹ связана со структурными гидроксилами. Это подтверждается близкой шириной (около 5 см⁻¹) линий 3621 см⁻¹ 10Å фазы и гидроксильной группы (3677 см⁻¹) талька. Также подобны и их зависимости от давления [Comodi *et al.*, 2007]. Две широкие полосы на 3592 и 3667 см⁻¹ обычно связывают с колебаниями межслоевой H₂O. Это кажется довольно обоснованным, если принять во внимание значительную ширину и относительно низкую интенсивность этих линий, согласующуюся с разупорядочением молекулярной H₂O, показанным структурными исследованиями [Comodi, 2005].

Таблица 3. Сопоставление линий О-Н колебаний в 10Å фазе и их интерпретаций по данным различных исследований.

КР-спектроскопия				ИК-спектроскопия				
Наши данные	Fumagalli <i>et al.</i> (2001)		Comodi <i>et al.</i> (2007)	Kleppe & Jephcoat (2006)	Parry <i>et al.</i> (2007)		Pawley & Welch (2014)	
	3267	Обертон ножничного колебания H ₂ O			3263	Молек. H ₂ O	3268	Молек. H ₂ O
							3577	Структ. OH
3592 dv/dP = -0.49 cm ⁻¹ /GPa	3593	Молек. H ₂ O	3597 dv/dP = -0.81 cm ⁻¹ /GPa		3591	Молек. H ₂ O	3588	Структ. OH
3621 dv/dP = 1.07 cm ⁻¹ /GPa	3622	Структ. OH	3623 dv/dP = 1.91 cm ⁻¹ /GPa		3629	Молек. H ₂ O	3630	Структ. OH
3646				3658	3650		3643	Структ. OH
3667	3668	Молек. H ₂ O		3666	3668	Молек. H ₂ O	3665	
			3673	3676	3675	Структ. OH	3675	Структ. OH + молек. H ₂ O
					3705			

Идентичность спектров закалённой 10\AA фазы из нашего эксперимента (т.е. «короткого синтеза») и 10\AA фазы «долгого синтеза» [Fumagalli *et al.*, 2001; Comodi *et al.*, 2006] демонстрирует, что при н.у. структурное состояние обеих вариаций одинаково. Однако полученные данные позволяют также сравнить состояние 10\AA фазы «короткого» и «долгого» синтеза при высоком давлении и температуре.

Согласно нашим данным, О-Н колебания 3592 и 3621 см^{-1} 10\AA фазы «короткого синтеза» могут наблюдаться в целом диапазоне давлений и температур вплоть до $8\text{ ГПа} / 500^\circ\text{C}$. Напротив, Comodi *et al.* (2007) обнаружили, что в случае сжатия 10\AA фазы «долгого» синтеза линия вблизи 3592 см^{-1} исчезает при давлении около 10 ГПа (при комнатной температуре). Давление этого перехода снижается с повышением температуры до 5 ГПа при 400°C . Такое поведение можно интерпретировать как превращение 10\AA фазы в высокобарическую модификацию, по-видимому, связанное с перестройкой системы водородных связей в межслоевом пространстве.

Так как условия синтеза в нашем эксперименте были заведомо выше границы этого структурного преобразования, можно было ожидать, что в ходе реакции «*тальк* + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{\AA}$ фаза» должна была появиться высокобарическая форма 10\AA фазы без линии на 3590 см^{-1} . Однако, КР-спектр новообразованной 10\AA фазы однозначно отвечает модификации низкого давления, характеризующейся наличием этой линии. При этом, как указывалось выше, в ходе выдержки новообразованной 10\AA фазы при 8 ГПа и 500°C линия на 3590 см^{-1} медленно уширяется и слабеет со временем (Рис. 24, 26). Экстраполируя такое поведение, можно предположить, что в ходе эксперимента продолжительностью свыше 300 часов (например, выполненного Fumagalli *et al.* (2001) для получения 10\AA фазы «долгого синтеза») линия на 3590 см^{-1} должна полностью исчезнуть из КР-спектра, который таким образом превращается в КР-спектр высокобарической модификации 10\AA фазы, стабильной при условиях синтеза.

Подобному поведению отвечает двухэтапная модель формирования 10\AA фазы:

1) На первой стадии молекулы воды входят в межслоевое пространство талька, увеличивая расстояние d_{001} . При этом образуется 10\AA фаза «короткого синтеза». Эта стадия характеризуется довольно быстрой кинетикой и длится десятки минут (120 минут в нашем эксперименте).

2) Вторая стадия («вызревание») состоит в уравнивании 10\AA фазы «короткого синтеза» при высоком давлении и температуре. Эта стадия характеризуется намного более медленной кинетикой и длится сотни часов, приводя к формированию 10\AA фазы «долгого синтеза».

Различие между 10\AA фазой «короткого» и «долгого» синтеза выражается, в частности, в поведении линии на 3590 см^{-1} при высоком давлении: в случае образца «долгого синтеза» эта линия исчезает вследствие вызванного давлением структурного перехода. Образцы же «короткого синтеза» такого перехода не демонстрируют.

Природа «вызревания» 10\AA фазы не ясна из наших данных, и для её выяснения необходимы дальнейшие многочисленные эксперименты. Однако, структурная модель двухэтапного формирования 10\AA фазы была предложена ранее Pawley *et al.* (2010) на основании исследований методом ЯМР-спектроскопии, выявившей наличие вакансий Si в 10\AA фазе «долгого синтеза» [Welch *et al.*, 2006; Phillips *et al.*, 2007]. Данная модель предполагает, что «вызревание» 10\AA фазы заключается в накоплении вакансий Si в её структуре до состава $\text{Mg}_3[(\text{Si}_{3,83}\text{H}_{0,17})\text{O}_{10}](\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Каждая вакансия Si компенсируется четырьмя гидроксильными (замещение гидрогранатового типа): одной Mg-OH группой и тремя Si-OH (силанольными). Каждая силанольная группа немного переориентирует соседствующую молекулу межслоевой H_2O , нарушая некоторые водородные связи, а также формируя новые. Наблюдавшееся подавление O-H колебания на 3592 см^{-1} групп может быть приписано именно такому процессу.

3.2. Структура и водная стехиометрия 10\AA фазы *in situ* по данным дифракции СИ

Первоначально предполагалось, что структура 10\AA фазы имеет тальковую упаковку слоев, что согласовывалось с близостью КР-спектра решеточных колебаний спектру талька [Baier & Sclar, 1981]. Данные монокристалльного анализа однако показали, что структура 10\AA фазы соответствует триоктаэдрической слюде (пространственная группа $C2/m$) и состоит из параллельных (001) Т-О-Т пакетов, включающих реберно-связанные MgO_6 -октаэдры и примыкающие к ним сетки SiO_4 -тетраэдров [Comodi, 2005]. Молекулы H_2O располагаются между Т-О-Т пакетами и координируются О атомами шестерных тетраэдрических колец, подобно катиону K^+ в флогопите. Параметры моноклинной ячейки при нормальных условиях составляют $a = 5,323(1)$, $b = 9,203(1)$, $c = 10,216(1)\text{ \AA}$, $\beta = 99,98(1)^\circ$, $V = 492,9(2)\text{ \AA}^3$ и близки к флогопиту [Comodi, 2005; Brigatti & Guggenheim, 2002].

Отличительной чертой 10\AA фазы является разупорядоченность и неопределенная заселенность межслоевых позиций молекул H_2O ($x = 0,6-2$), связываемая с разной длительностью синтеза и изменением гидратированного состояния при закалке. Термодинамический подход (комбинация PT -уравнения состояния 10\AA фазы с наклоном Клапейрона линии её дегидратации) в качестве наиболее подходящего значения даёт $x \sim 1,0$ [Pawley *et al.*, 2011], что совпадает с оценкой содержания H_2O в закалённой фазе по данным

монокристалльной дифрактометрии [Comodi, 2005]. Подчеркнем, что все предыдущие определения содержания H_2O в 10\AA фазе проводились на закаленных образцах, в то время как петрологически важное значение имеет изучение фазы при P - T параметрах ее синтеза, позволяющее оценить содержание воды, равновесное по отношению к условиям субдукции. В настоящей работе методом порошковой дифрактометрии с использованием синхротронного излучения исследовались продукты реакции гидратации талька при 4 ГПа и 450°C . Полученные данные позволили уточнить параметры решетки и структуру равновесной 10\AA фазы, а также оценить содержание в ней H_2O .

Поликристаллический тальк (Шабровское месторождение, Урал) состава $\text{Mg}_{2,94}\text{Fe}_{0,05}\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{3,97}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) загружался вместе с дистиллированной водой в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями резистивного нагрева Diacell HeliosDAC. Нагрузка на наковальни передавалась газовой мембраной – полым металлическим кольцом, расширяющимся при наполнении сжатым гелием. Давление в ячейке прокалибровано по дифракционным пикам золота, также помещенного в ячейку. Температура в ячейке измерялась с помощью термопары, соприкасающейся с одной из наковален вблизи рабочей площадки. Дифракционные измерения проводились на 4-м канале ускорителя ВЭПП-3 СЦСТИ при Институте ядерной физики СО РАН [Ancharov *et al.*, 2001]. Рентгеновский пучок ($\lambda = 0,3685 \text{ \AA}$), урезанный коллиматором до диаметра 0,2 мм, прецизионно центрировался на образце с помощью рентгенчувствительной видеокамеры. Дифрагированное излучение регистрировалось двухкоординатным детектором MAR345 с разрешением 0,1 мм. Съёмка началась спустя 4 часа после выхода в температурный режим реакции (450°C , 4 ГПа), в течение 15 часов записаны 3 дебаеграммы продуктов реакции гидратации талька. Дебаеграммы интегрировались с помощью программы FIT2D [Hammersley *et al.*, 1996]. Полученные дифракционные профили анализировались методом Ритвельда с использованием пакета программ GSAS [Larson & Von Dreele, 2000] для уточнения параметров решетки, координат атомов и заселенности межслоевой водной позиции в структуре 10\AA фазы. В качестве исходной структуры взяты данные монокристалльного анализа 10\AA фазы при нормальных условиях (пространственная группа $C2/m$). Расстояния Si-O и Mg-O были ограничены в пределах 1,60-1,63 \AA и 2,09-2,12 \AA , соответственно. Данные уточнения структуры 10\AA фазы при 450°C / 4 ГПа и межатомные расстояния приведены в Таблицах 4 и 5.

Однотипность полученных дебаеграмм (Рис. 29) свидетельствует о достижении равновесия в течение первых часов после выхода в режим реакции, что совпадает с данными о скорости протекания реакции гидратации талька [Chinnergy *et al.*, 1999]. Признаками прохождения реакции являются исчезновение базального пика талька на $2,2^\circ$ (Рис. 30), а также

появление мелкозернистого агрегата вместо крупных пластинок талька и отсутствие воды в разгруженной ячейке. Заметное уширение пиков новообразованной 10Å фазы по сравнению с исходным тальком связано с высокой температурой образца, а также, вероятно, с низкой кристалличностью и частичной неупорядоченностью новой фазы.

Таблица 4. Данные уточнения структуры 10Å фазы при 450°C и 4 ГПа.

<i>Длина волны λ</i>	<i>Интервал 2Θ (°)</i>	<i>Число переменных</i>	<i>Число пиков</i>	R_p	R_F^2	χ^2
0.3685 Å	4–22	20	313	0.006	0.06	0.53
<i>Пространственная группа</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	β (°)	<i>V (Å³)</i>	
<i>C 2/m</i>	5.234(1)	9.053(2)	10.87(1)	99.2(1)	508.5(6)	
<i>Атом</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Заселенность</i>	<i>U_{iso}</i>	
Si	0.587(2)	0.168(1)	0.243(1)	1.0	0.03	
Mg1	0.0	0.5	0.5	1.0	0.01	
Mg2	0.0	0.841(1)	0.5	1.0	0.01	
O1	0.851(2)	0.223(1)	0.192(1)	1.0	0.05	
O2	0.544(2)	0.0	0.193(1)	1.0	0.05	
O3	0.627(2)	0.172(1)	0.392(1)	1.0	0.02	
O4	0.132(2)	0.0	0.384(1)	1.0	0.02	
Ow	0.08(1)	0.0	0.10(1)	0.49(1)	0.15	

Таблица 5. Межатомные расстояния в структуре 10\AA фазы при 450°C и 4 ГПа (\AA) и некоторые геометрические параметры Т-О-Т пакетов.

Si-O1	1.65(1)	Mg2-O3 x2	2.11(1)
Si-O1	1.61(1)	Mg2-O3 x2	2.10(1)
Si-O2	1.62(1)	Mg2-O4 x2	2.11(1)
Si-O3	1.60(1)	<Mg2-O>	2.11
<Si-O>	1.62	Ow-O1 x2	2.6(1)
Mg1-O3 x4	2.12(1)	Ow-O1 x2	3.0(1)
Mg1-O4 x2	2.13(1)	Ow-O2	2.5(1)
<Mg1-O>	2.12	Ow-O2	3.1(1)
Угол дитригонального вращения λ			20.7°
Угол уплощения октаэдров ψ			55.5°
Толщина октаэдрического слоя			2.44 \AA
Расстояние между Т-О-Т пакетами			4.20 \AA



Рисунок 29. Дебаеграмма 10\AA фазы при 450°C и 4 ГПа.

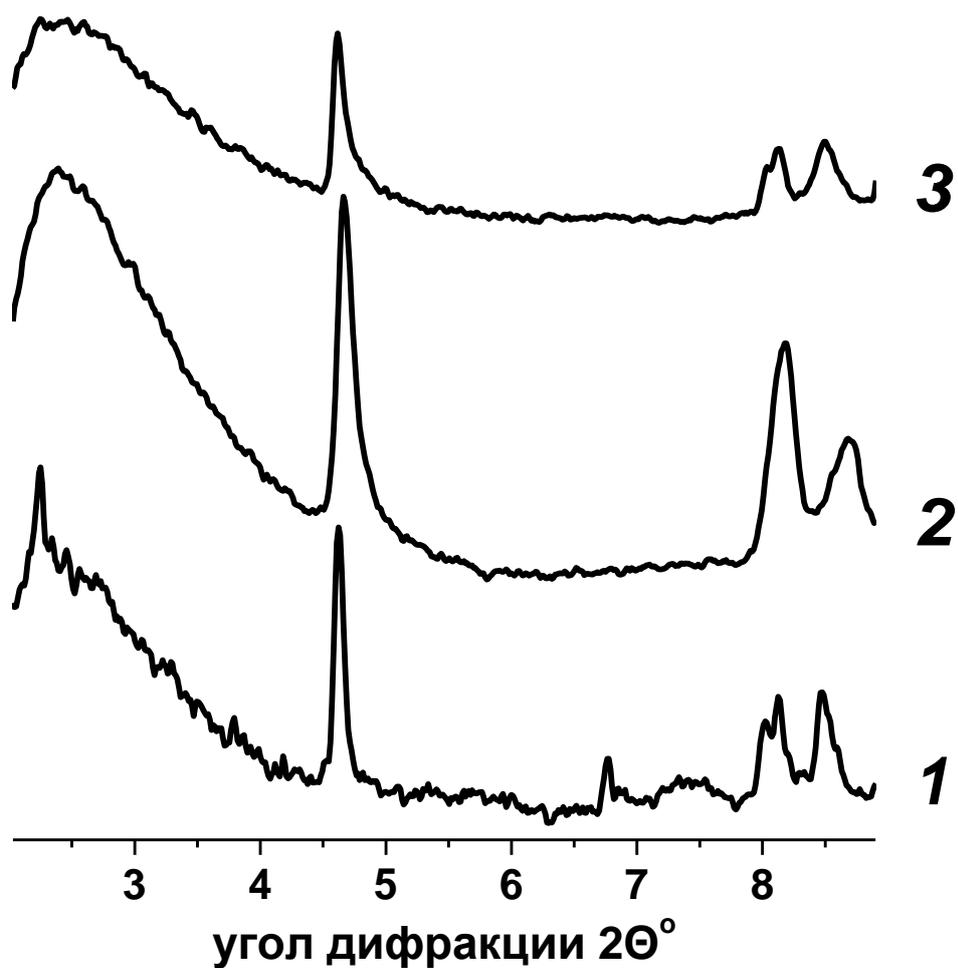


Рисунок 30. Фрагмент дифрактограммы исходного талька при нормальных условиях (1), 10\AA фазы при 450°C и 4 ГПа (2) и разгруженного образца при нормальных условиях, через несколько месяцев после синтеза (3).

Параметры моноклинной ячейки 10\AA фазы a и b (Таблица 4) в целом соответствуют параметрам исходной структуры с учетом их сжимаемости [Pawley *et al.*, 2010], однако параметр c примерно на 10% превышает расчетное значение, а также максимальное значение $10,6\text{\AA}$ (при нормальном давлении), известное для этой фазы [Fumagalli *et al.*, 2001]. Судя по тому, что температурный вклад в объемный эффект незначителен для 10\AA фазы по сравнению с давлением, вряд ли он может сказаться на таком заметном увеличении параметра c . Причина здесь может быть в частичной неупорядоченности упаковки Т-О-Т пакетов вдоль базального направления, на которую указывают особенности подгонки экспериментального профиля с использованием структурной модели 10\AA фазы. Введение в расчет структуры талька

(дополнительно к 10\AA фазе) снижает R_F^2 и другие показатели сходимости на несколько процентов по сравнению с уточнением на основе только одной структуры 10\AA фазы. Поскольку базальный пик исходного талька отсутствует в дифрактограмме продуктов реакции, присутствие талька можно интерпретировать как смешаннослойное чередование тальковой и флогопитовой упаковки Т-О-Т пакетов в рамках одной фазы. По нашей оценке, содержание талькового компонента в 10\AA фазе составляет около 5% мол.; такая смешаннослойность может отражать механизм образования 10\AA фазы, с одной стороны, и с другой – являться следствием недостатка воды в системе и/или относительно малой длительности синтеза.

Поскольку присутствие фазы талька существенно не сказывается на структурных параметрах 10\AA фазы, для финального уточнения использовалась только одна структурная модель 10\AA фазы (Рис. 31).

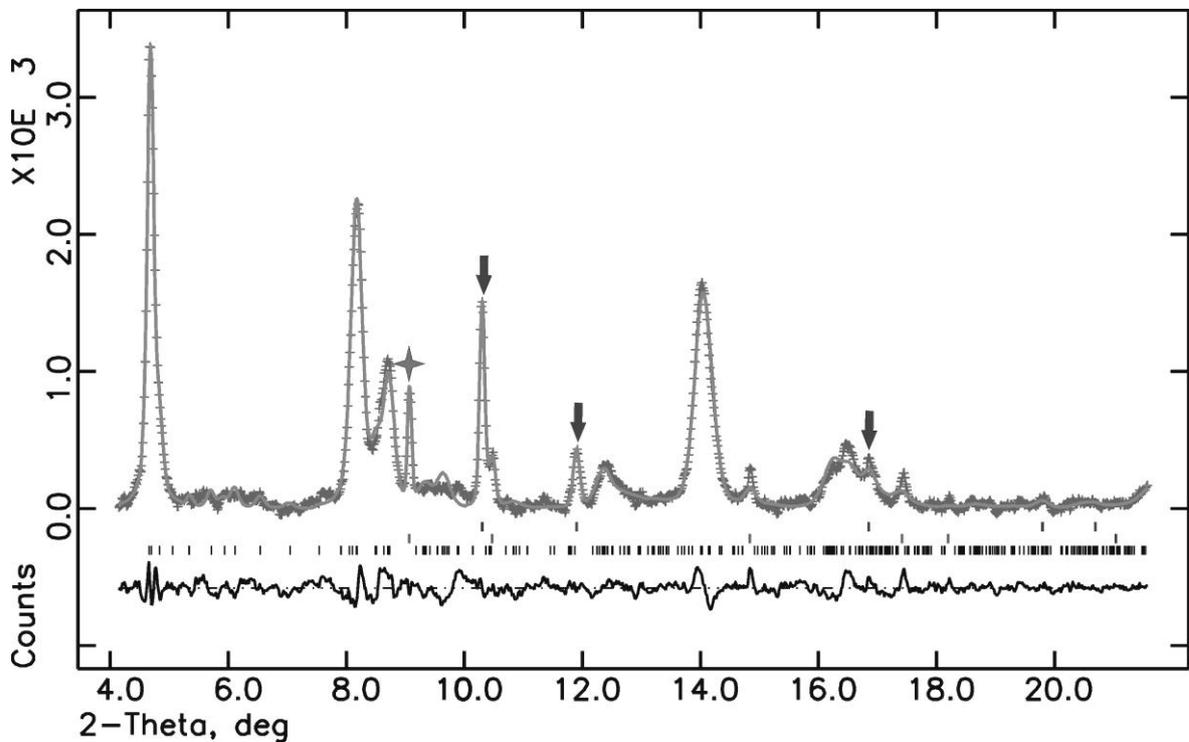


Рисунок 31. Результаты уточнения структуры 10\AA фазы при 450°C и 4 ГПа. Пики золота и никелевого сплава гаскеты отмечены звездочкой и стрелками соответственно. Штрихи под профилем показывают положение рефлексов трех фаз (снизу вверх): 10\AA фаза, Au, Ni. Внизу – разностная кривая. Ось x – градусы 2θ .

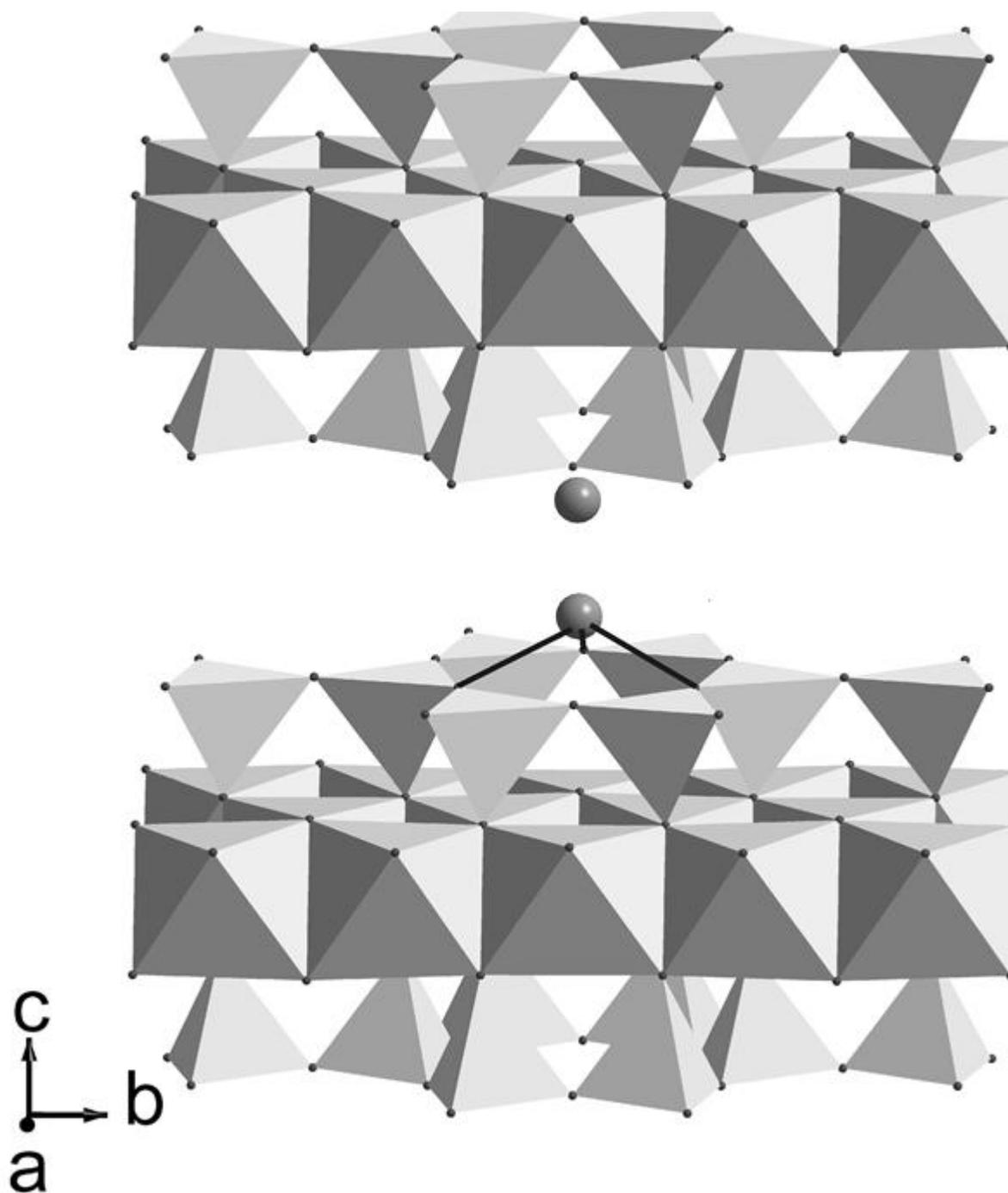


Рисунок 32. Структура 10Å фазы при 450°C и 4 ГПа. Линиями показаны короткие расстояния между молекулой H₂O и атомами кислорода (см. Таблица 5).

Повторим, что именно флогопитовая модель, предложенная Comodi (2005), наиболее соответствует экспериментальной дифрактограмме, полученной при 450°C и 4 ГПа. В этой модели шестерные тетраэдрические кольца соседних Т-О-Т пакетов располагаются друг под другом, а не смещены, как в тальке. Геометрия Т-О-Т пакетов в уточненной нами структуре (Таблица 5) в целом соответствует триоктаэдрической слюде, однако по ряду параметров отличается от исходной структуры 10Å фазы. В частности, увеличена толщина октаэдрического слоя (2,44 вместо 2,18 Å), а также расстояние между Т-О-Т пакетами (4,20 вместо 3,53 Å). Мы полагаем, что в основном это следствие увеличения параметра c , хотя, например, на расстояниях Si-O это увеличение не сказывается. Особого внимания заслуживает сильный разворот SiO₄-тетраэдров в плоскости (001), чему отвечает большой угол дитригонального вращения $\lambda = 20^\circ$ (по сравнению с 0° в идеальном шестерном кольце [Hazen & Wones, 1972]). Такой разворот рассматривается главным образом как способ совмещения октаэдрического и тетраэдрического слоя при несовпадении их латеральных размеров, обусловленном широкими вариациями катионного состава слюд [Brigatti & Guggenheim, 2002]. Однако в случае магний-кремниевого состава Т-О-Т пакета такое несовпадение минимально, и сильный разворот тетраэдров не требуется (в исходной структуре $\lambda = 0,53^\circ$). Наблюдаемая тригонализация шестерных колец, скорее всего, связана с присутствием вблизи них молекул H₂O.

Положение молекул H₂O в структуре 10Å фазы моделируется одной общей позицией в центре между слоями [Comodi, 2005] или слегка смещенной из центра расщепленной позицией [Fumagalli *et al.*, 2001]. Наш полнопрофильный анализ показал лучшее соответствие экспериментальных данных варианту с расщепленной водной позицией, при котором молекула H₂O имеет близкие контакты только с одним шестерным кольцом тетраэдрического слоя (Таблица 5, Рис. 32). Данная позиция Ow характеризуется тремя короткими расстояниями Ow-O_{тетр} 2,5-2,6 Å и соответствующими углами \angle O_{тетр}-Ow-O_{тетр} 101-108°, благоприятными для ориентировки протонов в направлении тетраэдрических атомов кислорода. Такая конфигурация предполагает возможность реориентации молекулы H₂O. Заселенность позиции близка к 0,5, что соответствует одной молекуле воды на формульную единицу и совпадает с оценкой содержания воды в 10Å фазе при нормальных условиях. Расстояние между соседними (расщепленными) позициями Ow составляет 2,2 Å, что исключает одновременное присутствие в них молекул H₂O. Поэтому уточненная нами заселенность 0,49 близка к максимально возможной в данной конфигурации.

Заметим, что оцененные нами значения изотропных тепловых параметров согласуются с наблюдаемым искажением шестерных колец под влиянием молекул H₂O. По сравнению со значениями U_{iso} , установленными в исходной структуре при нормальных условиях, сильнее

всего увеличены U_{iso} мостиковых атомов кислорода O1 и O2 в шестерных кольцах и тетраэдрических атомов кремния (Таблица 4, Рис. 32).

Дифрактограмма образца, снятая при нормальных условиях через несколько месяцев после эксперимента (Рис. 30), характеризуется малоинтенсивными уширенными пиками и отвечает разупорядоченной талькоподобной безводной фазе. Неустойчивость 10\AA фазы, длительность синтеза которой ограничена первыми десятками часов (так называемой фазы короткого синтеза), при нормальных условиях отмечалась и ранее [Chinnery *et al.*, 1999; Pawley *et al.*, 2010]. Обнаруженное нами присутствие талькового компонента в 10\AA фазе, возможно, является одним из факторов такой неустойчивости.

Полнопрофильный анализ дифракционных данных *in situ* позволил уточнить структуру 10\AA фазы при 4 ГПа и 450°C в модели триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H_2O . Заселенность этой позиции отвечает одной молекуле воды на формульную единицу, что совпадает с наиболее надежными оценками содержания H_2O в 10\AA фазе при нормальных условиях и может быть использовано в расчетах минеральных равновесий с участием водных магнезиальных силикатов в субдукционных *PT*-условиях.

3.3. Стабильность 10\AA фазы в области высоких давлений

Учитывая важную роль 10\AA фазы в транспорте воды в мантию, особую значимость приобретают границы её устойчивости. До недавнего времени подробно исследована была только граница дегидратации 10\AA фазы до 7 ГПа (в поле стабильности коэсита), соответствующая температуре 690°C (Рис. 33) [Pawley *et al.*, 2011]. О стабильности 10\AA фазы при более высоких давлениях известно немного; в частности, Pawley *et al.* (2011) упоминают об её разложении при давлениях порядка 10 ГПа с образованием новой фазы, дающей дифракционный пик, соответствующий межплоскостному расстоянию в $3,65\text{\AA}$ ($3,65\text{\AA}$ фаза). В связи с этим нами было проведено исследование границ устойчивости 10\AA фазы *in situ* и в поле стабильности стишовита (выше 7 ГПа).

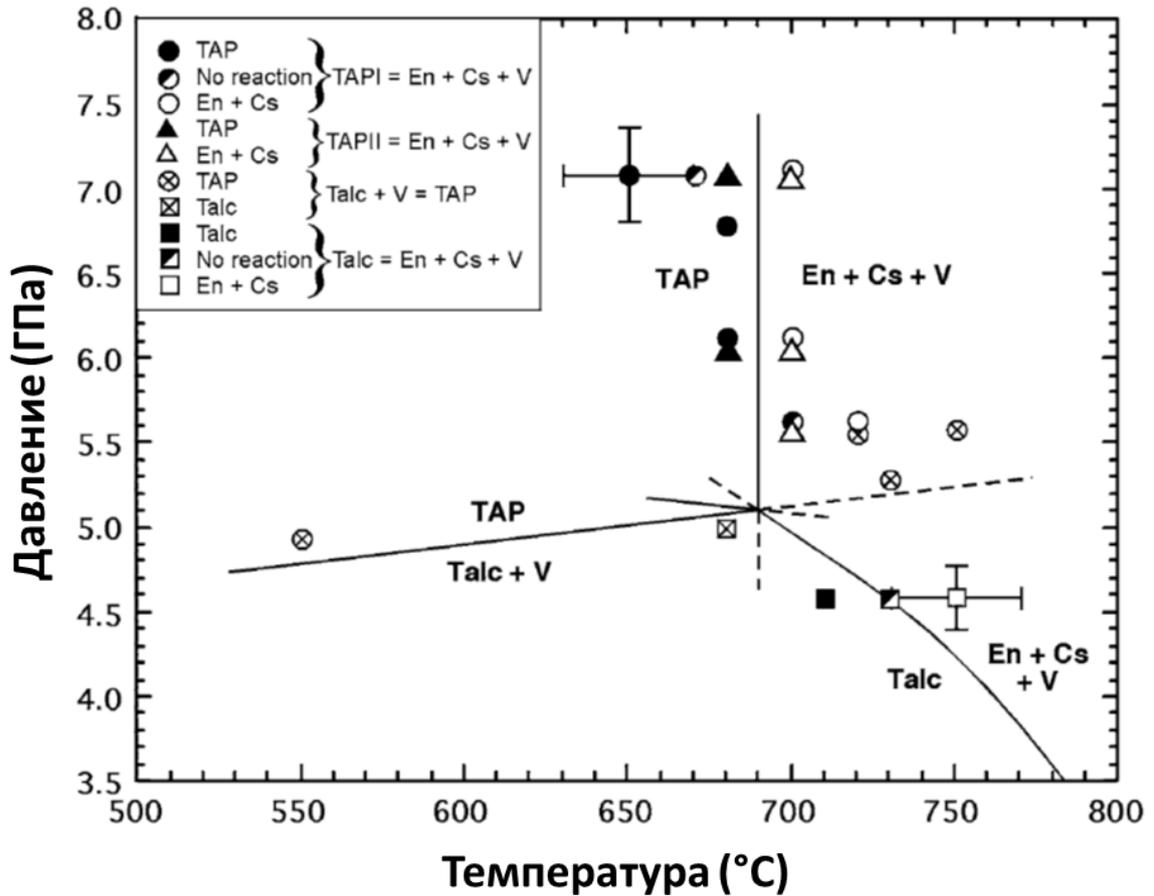


Рисунок 33. Экспериментальные данные по дегидратации 10Å фазы.

По данным Pawley *et al.* (2011).

Эксперименты *in situ* проводились на источнике синхротронного излучения SPRING-8 (Япония) на линии BL10XU с монохроматическим излучением 0,41468 Å. Образец также представлял собой хлопья талька, погружённые в избыток (относительно реакции «тальк + $H_2O \rightarrow 10\text{Å}$ фаза») дистиллированной воды. Для создания высокого давления и температуры использовалась ячейка Бассетта. Дебаеграммы исходного образца имеют характерную черту – сильную текстурированность из-за расположения хлопьев талька параллельно поверхности наковален (Рис. 34).

На первом этапе эксперимента температура увеличивалась до 400°C в течение полутора часов, вызывая увеличение давления с 3,7 до 11,7 ГПа (Рис. 35). Таким образом, уже в начале эксперимента образец находился вблизи высокobarической границы поля стабильности 10Å фазы. Образование последней (по-видимому, метастабильное) было отчётливо зафиксировано при 11,7 ГПа / 400°C по расщеплению дифракционных пиков талька (Рис. 36). Также при этих

условиях было зафиксировано начало появления пиков, соответствующих гидроксоперовскиту $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ (3,65Å фаза). Последующий нагрев образца до 500°C привёл к быстрому (в течение получаса) превращению образца в ассоциацию стишовита и 3,65Å фазы (Рис. 34) в соответствии с реакцией

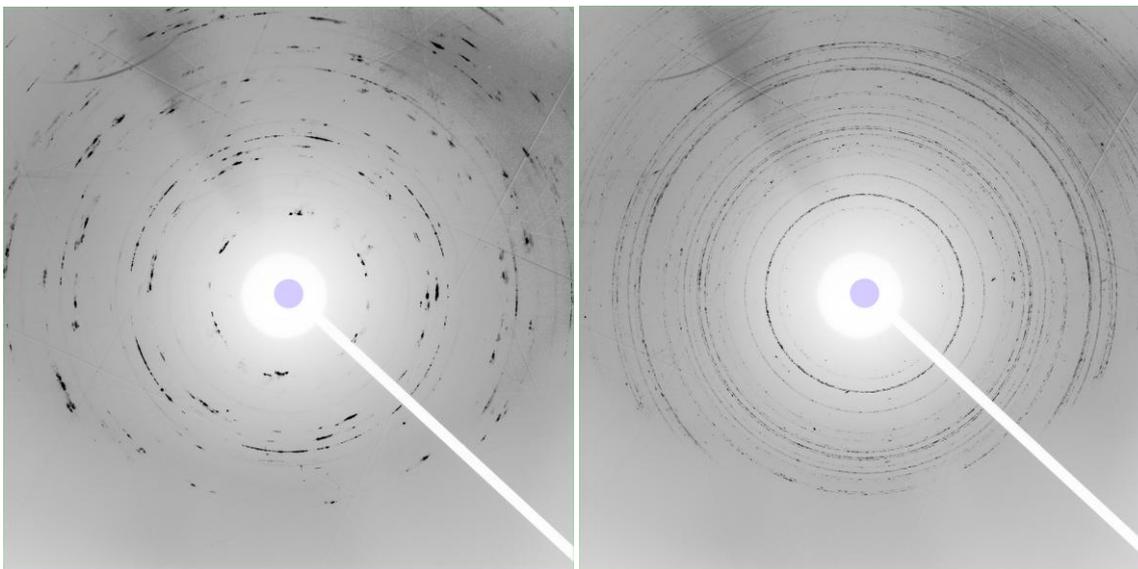


Рисунок 34. Изменение дебаеграммы образца вследствие перехода ассоциации «*тальк* + H_2O » (слева) в «3,65Å фаза + *стишовит*» (справа) при 9,6 ГПа / 500°C.

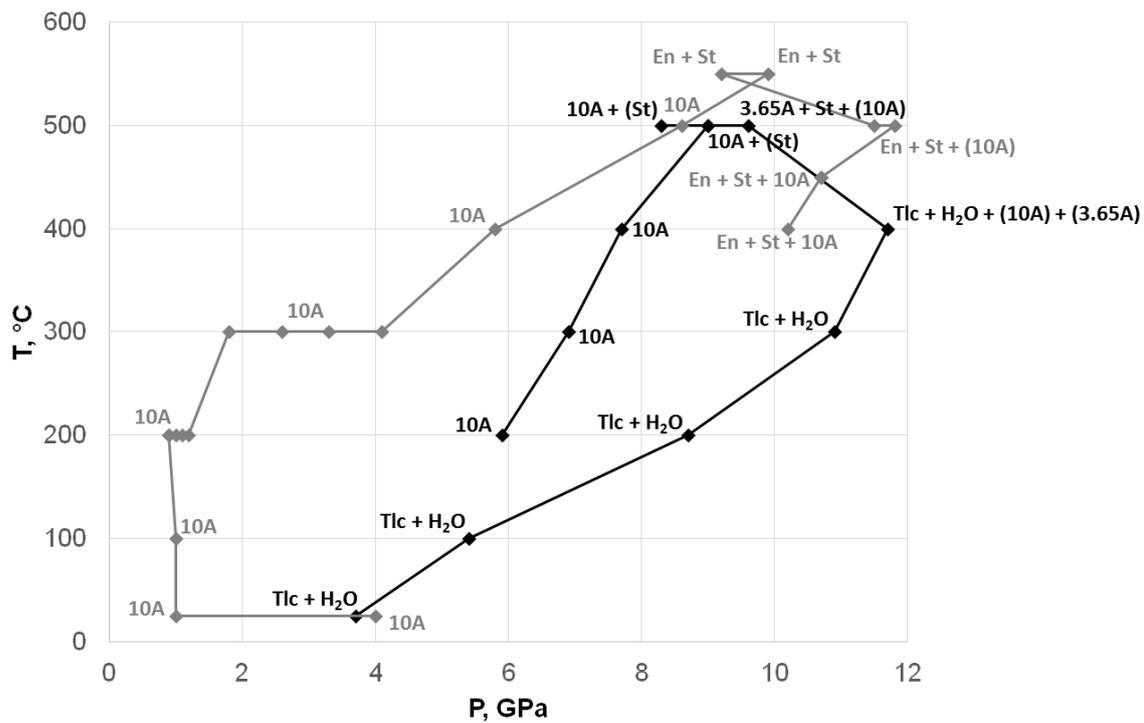


Рисунок 35. *PT*-путь эксперимента *in situ* по исследованию стабильности 10Å фазы в области высоких давлений.

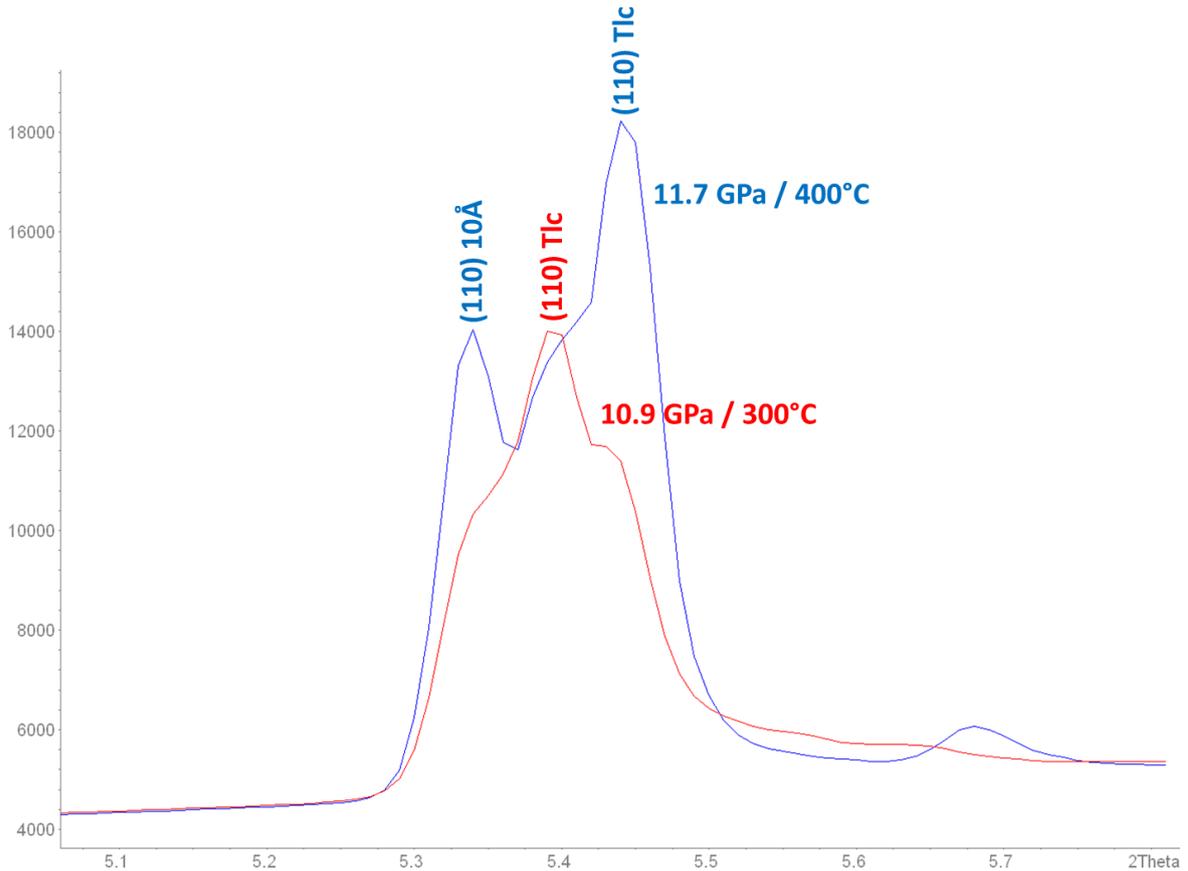


Рисунок 36. Начало гидратации талька с образованием 10\AA фазы при $11,7\text{ ГПа} / 400^\circ\text{C}$, наблюдаемое по расщеплению пика на дифрактограмме. Ось x – градусы 2θ .

Структура $3,65\text{\AA}$ фазы (гидроксоперовскита с вакантными А-позициями состава $\text{MgSi}(\text{OH})_6$), впервые экспериментально обнаруженной в системе $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в 1971 г. [Sclar & Morzenti, 1971], была расшифрована только спустя несколько десятилетий (Рис. 37) [Welch & Wunder, 2012]. Несмотря на неочевидное пока петрологическое значение этой фазы, она представляет большой кристаллохимический интерес как (1) одно из соединений шестикоординированного кремния, (2) соединение, где атомы кремния полностью координированы ОН-группами, (3) DHMS с максимальным содержанием H_2O , и (4) соединение, структурно родственное семейству «фаза Н» ($\text{MgSiO}_2(\text{OH})_2$) – $\delta\text{-AlOOH}$, в последнее время рассматриваемому как потенциальный резервуар H_2O , стабильный вплоть до границы «ядромантия» [Ohira *et al.*, 2014].

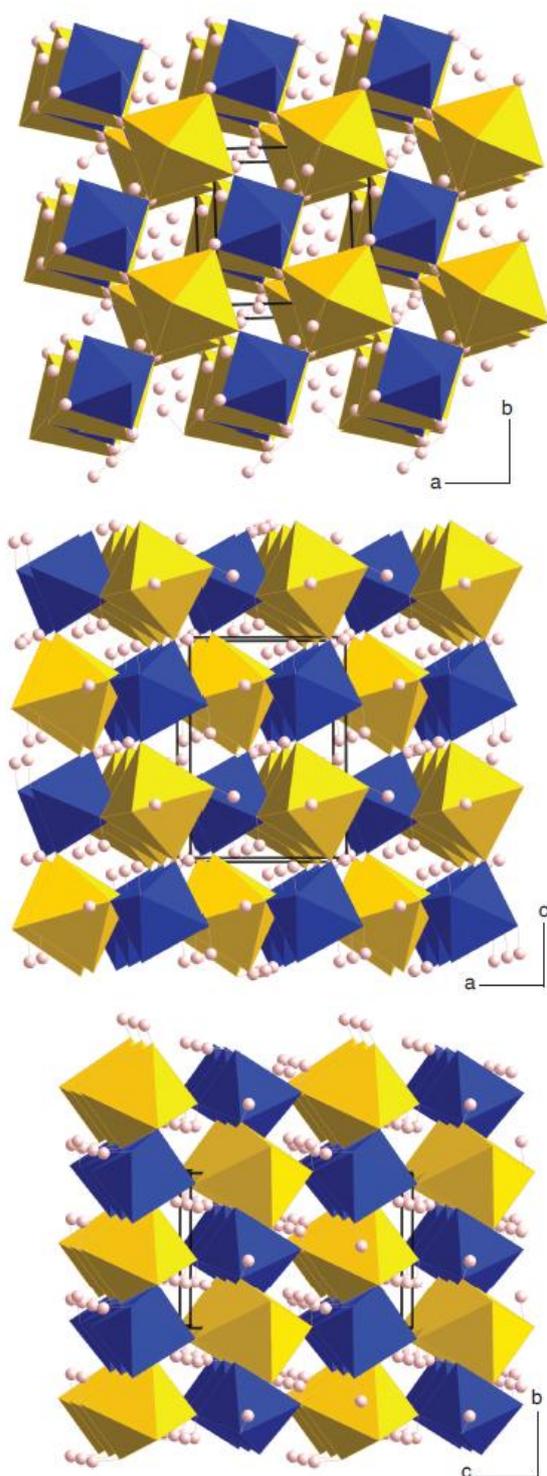


Рисунок 37. Кристаллическая структура 3,65Å фазы (пространственная группа $P2_1$). Розовым показаны атомы водорода, жёлтым и синим – октаэдры MgO_6 и SiO_6 соответственно.

По Wunder *et al.* (2012).

Для уточнения положения границы устойчивости 10\AA фазы было исследовано поведение образца при снижении температуры и давления. После понижения давления с 9,6 до 8,3 ГПа при 500°C было зафиксировано исчезновение $3,65\text{\AA}$ фазы со стишовитом с образованием 10\AA фазы (Рис. 35, 38). В отличие от $3,65\text{\AA}$ фазы, демонстрирующей отчётливо поликристаллический характер на дебаеграмме, новообразованная 10\AA фаза образуется в виде более крупных кристаллитов, что отчётливо отражается на дебаеграмме. При этом в отличие от исходного талька (Рис. 34), новообразованная 10\AA фаза не проявляет заметного текстурирования.

Также следует отметить, что в ходе реакции « $3,65\text{\AA}$ фаза + стишовит \rightarrow 10\AA фаза + H_2O » было зафиксировано присутствие стишовита и среди продуктов реакции (Рис. 39). Это является косвенным подтверждением рассмотренного выше тезиса о дефектности по кремнию 10\AA фазы, равновесной при высоком давлении и температуре. При этом стехиометрическое соотношение Mg/Si в исходном тальке приводит к выделению избыточного SiO_2 в виде стишовита.

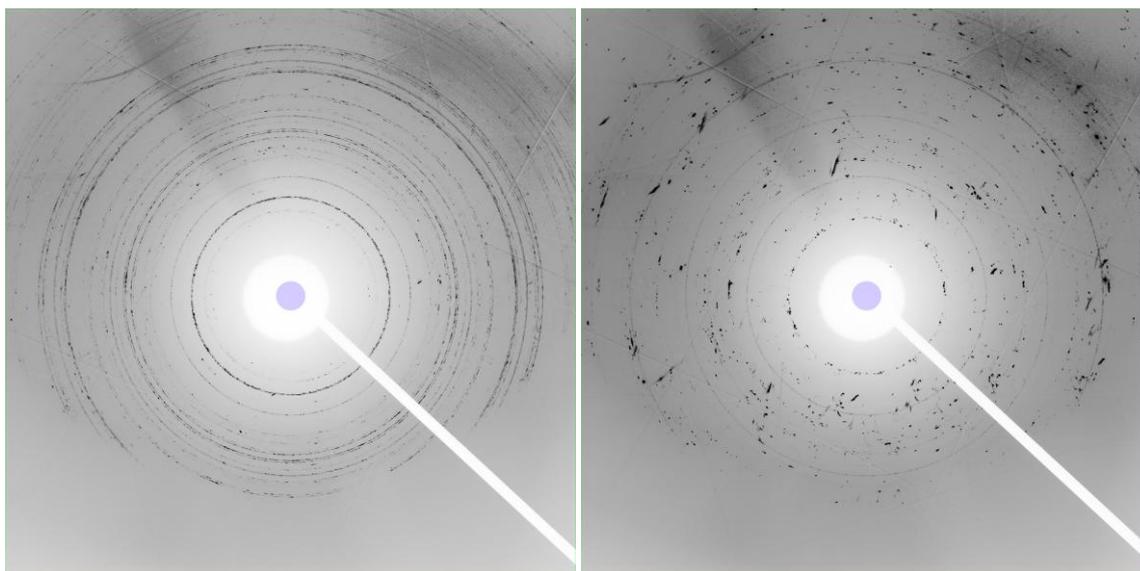


Рисунок 38. Изменение дебаеграммы образца вследствие перехода ассоциации « $3,65\text{\AA}$ фаза + стишовит» (слева) в « 10\AA фаза + H_2O » (справа) при 8,3 ГПа / 500°C .

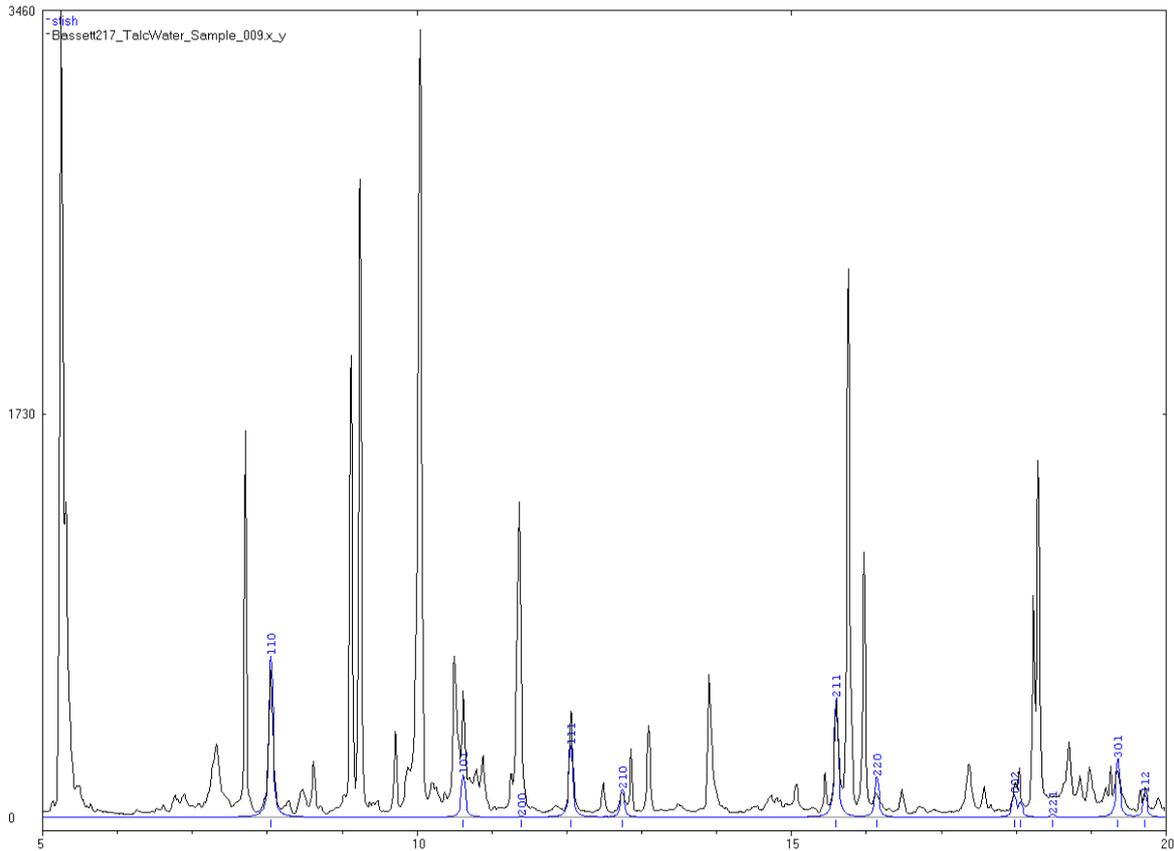


Рисунок 39. Пики остаточного стишовита (проиндексированы) после прохождения реакции « $3,65\text{\AA}$ фаза + стишовит \rightarrow 10\AA фаза + H_2O » (9 ГПа / 500°C). Неподписанные пики – 10\AA фаза. Ось x – градусы 2θ .

Для изучения температурной стабильности 10\AA фазы выше 7 ГПа образец, синтезированный в описанном выше эксперименте, был подвергнут повторному нагреванию (серая ломаная на Рис. 35). Для уточнения положения тройной точки сосуществования 10\AA фазы, гидроксоперовскита $MgSi(OH)_6$ ($3,65\text{\AA}$ фазы) и энстатита в присутствии водного флюида ($a[H_2O] = 1$) максимальные температуры создавались при давлении, близком к давлению перехода « 10\AA фаза \leftrightarrow $3,65\text{\AA}$ фаза + стишовит» (~ 10 ГПа). В результате разложение 10\AA фазы с образованием энстатита и стишовита наблюдалось при подъёме температуры с 500 до 550°C (Рис. 40-41). При снижении температуры до 500°C вновь наблюдался рост 10\AA фазы (Рис. 41), что свидетельствует о том, что в пределах тройной точки температура разложения 10\AA фазы составляет $525 \pm 25^\circ\text{C}$. Давление тройной точки составляет 11 ± 1 ГПа, что несколько выше значения в 9,5 ГПа, предположенного Pawley *et al.* (2011) (Рис. 42).

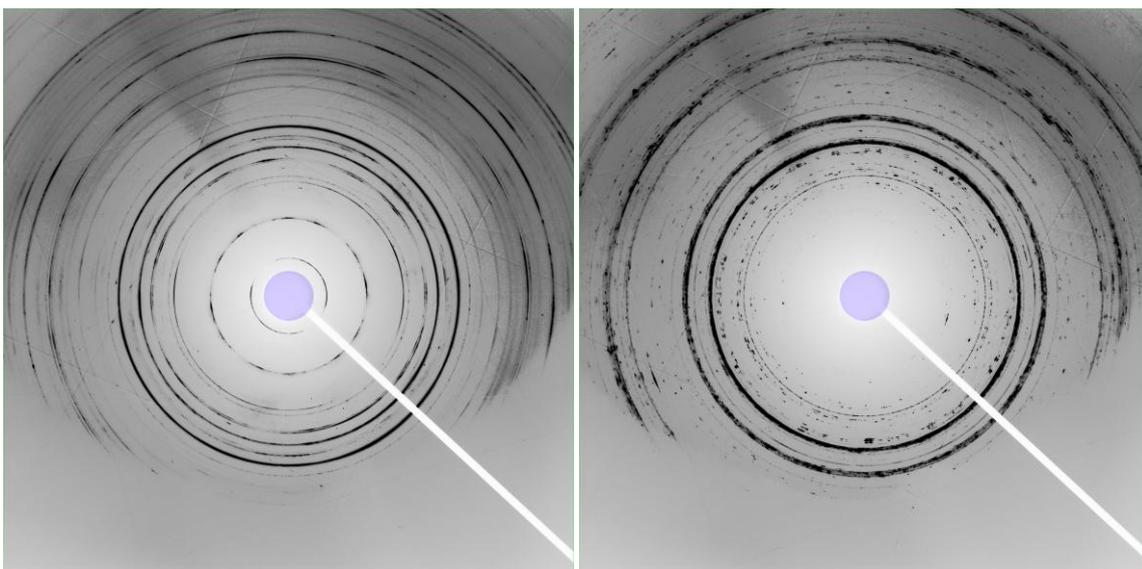


Рисунок 40. Изменение дебаеграммы образца вследствие разложения 10\AA фазы на энстатит, стишовит и водный флюид при $9,5\text{ ГПа} / 550^\circ\text{C}$. Тёмные уширенные кольца – дифракция от рениевой гasketы.

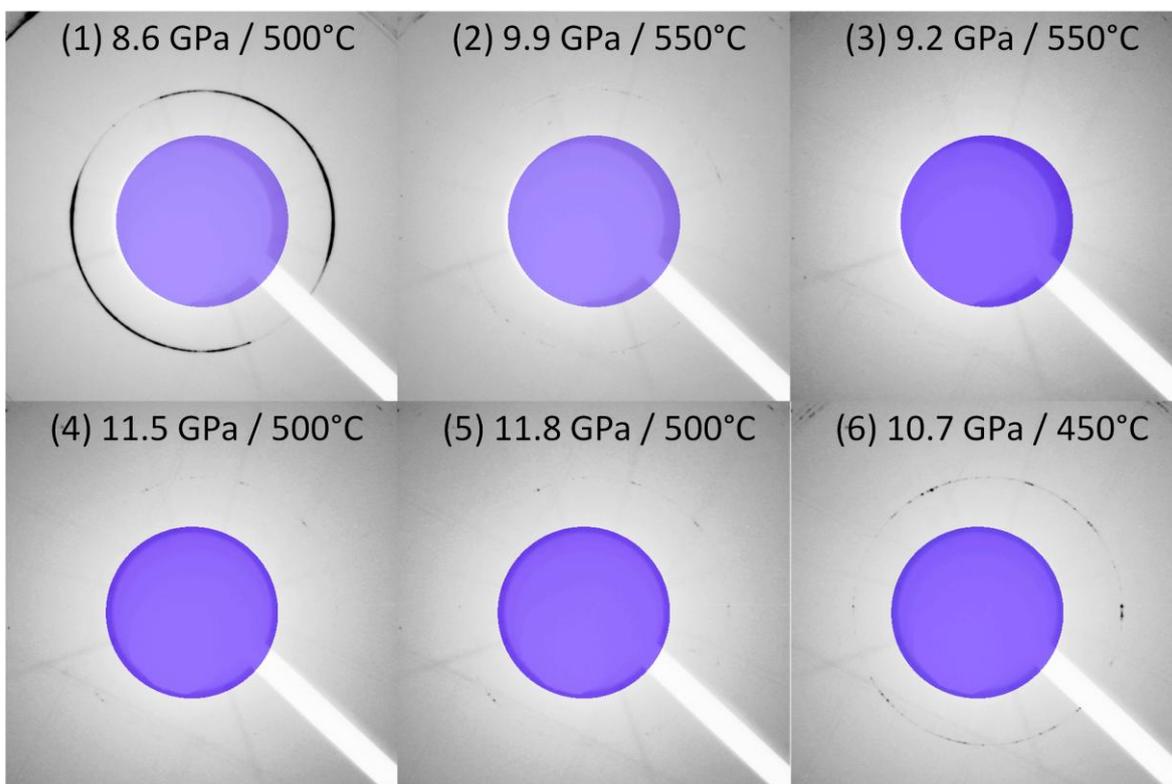


Рисунок 41. Поведение базального рефлекса (001) 10\AA фазы вблизи температурной границы её стабильности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленный двухэтапный механизм образования 10\AA фазы, согласующийся с предложенной Pawley *et al.* (2011) схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить давнюю проблему зависимости свойств 10\AA фазы от длительности синтеза. Проведённое уточнение структуры 10\AA фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней H_2O при актуальных P - T параметрах, ранее определявшееся только для закалённых образцов. Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности 10\AA фазы и уточнить положение нонвариантной точки сосуществования 10\AA фазы, гидроксоперовскита $\text{MgSi}(\text{OH})_6$ и энстатита при $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$.

Таким образом, несмотря на структурное сходство с таким обыкновенным минералом как тальк, 10\AA фаза демонстрирует стабильность при высоких и сверхвысоких (в геологическом понимании) давлениях, позволяющую ей играть важную роль в транспорте воды в глубинные оболочки земли. Находки 10\AA фазы в природных образцах, а также способность её структуры аккумулировать дополнительные количества H_2O за счёт гидрогроссулярового замещения $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$ делают 10\AA фазу крайне перспективным объектом для дальнейших минералого-кристаллографических и петрологических исследований.

Практически самостоятельной частью работы является раздел, посвящённый освоению и развитию методики петрологического эксперимента *in situ* с использованием нагреваемых ячеек с алмазными наковальнями. Внедрение метода на источнике СИ Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения позволило впервые в России провести исследование петрологически важных фазовых превращений *in situ* при высоком давлении и температуре, что ранее было доступно только на зарубежных источниках СИ.

Приведённые в работе результаты ярко демонстрируют возможности экспериментов *in situ* при высоком давлении и температуре не только для изучения состояния фаз при актуальных P - T параметрах, но и для непосредственного наблюдения фазовых превращений с быстрой кинетикой (в частности, в силикатных системах с водным флюидом). При этом один эксперимент с динамическими P - T условиями может заменить десятки «точечных» закалочных экспериментов, делая доступной также и информацию о состоянии фаз при актуальных P - T параметрах, что открывает чрезвычайно широкие перспективы для использования этого подхода в экспериментальной петрологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Литасов, К.Д. Физико-химические условия плавления мантии Земли в присутствии летучих компонентов (по экспериментальным данным): дис. ... д-ра геол.-минерал. наук: 25.00.05. – Новосибирск, 2011.

Отани, Э., Мибе, К., Сакамаки, Т. и др. Скорости звуковых волн, измеренные методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей при высоких давлениях и температурах в алмазной ячейке с резистивным нагревом // Геология и геофизика. – 2015. – **56**. – С. 247.

Соколова, Т.С., Дорогокупец, П.И., Литасов, К.Д. Взаимосогласованные шкалы давлений на основании уравнений состояния рубина, алмаза, MgO, B₂-NaCl, а также Au, Pt и других металлов до 4 Мбар и 3000 К // Геология и геофизика. – 2013. – **54**. – Р. 181.

Хисина, Н.Р., Вирт, Р. Нановключения высокобарного гидросиликата Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O (10Å фаза) в мантийных оливинах: механизмы образования и трансформации // Геохимия. – 2008. – **4**. – С. 355.

Ходырев, О.Ю., Агошков, В.М. Фазовые превращения серпентина в системе MgO-SiO₂-H₂O в интервале давлений 40–80 кбар // Геохимия. – 1986. – **2**. – С. 264.

Alt, J.C. Alteration of the upper oceanic crust: mineralogy, chemistry, and process // In: Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere / Eds. E.E. Davis, H. Elderfiels. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – Р. 495.

Ancharov, A.I., Manakov, A.Yu., Mezentssev, N.A. et al. New station at the 4th beamline of the VEPP-3 storage ring // Nuclear Instruments and Methods. – 2001. – **470**. – Р. 80.

Anderson, O.L., Isaak, D.G., Yamamoto S. Anharmonicity and the equation of state for gold // Journal of Applied Physics. – 1989. – **65**. – Р. 1534.

Bassett A., Shen, A.H., Bucknum, M., Ming Chou, I. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from 190 to 1200°C // Review of Scientific Instruments. – 1993. – **64**. – Р. 2340.

Bauer, J.F., Sclar, C.B. The 10Å phase in the system MgO-SiO₂-H₂O // American Mineralogist. – 1981. – **66**. – Р. 576.

Bose, K., Navrotsky, A. Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system MgO-SiO₂-H₂O: Implications for volatile transport to the mantle // *Journal of Geophysical Research* – 1998. – **103**. – P. 9713.

Brigatti, M.F., Guggenheim, S. Mica crystal chemistry and the influence of pressure, temperature, and solid solution on atomistic models // In: *Micas: Crystal Chemistry and Metamorphic Petrology* / Eds. A. Mottana, F.P. Sassi, J.B. Thompson Jr., S. Guggenheim. – Chantilly, VA: Mineralogical Society of America. – 2002. – P. 1.

Chinnery, N.J., Pawley, A.R., Clark, S.M. *In situ* observation of the formation of 10Å phase from talc + H₂O at mantle pressures and temperatures // *Science*. – 1999. – **286**. – P. 940.

Comodi, P. The 10Å phase: Crystal structure from single-crystal X-ray data // *American Mineralogist*. – 2005. – **90**. – P. 1012.

Comodi, P., Cera, F., Dubrovinsky, L., Nazzareni, S. The high-pressure behaviour of the 10Å phase: A spectroscopic and diffractometric study up to 42 GPa // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – **246**. – P. 444.

Comodi, P., Cera, F., Nazzareni, S., Dubrovinsky, L. Raman spectroscopy of the 10Å phase at simultaneously HP-HT // *European Journal of Mineralogy*. – 2007. – **19**. – P. 623.

Datchi F., LeToullec, R., Loubeyre, P. Improved calibration of the SrB₄O₇:Sm²⁺ optical pressure gauge: Advantages at very high pressures and high temperatures // *Journal of Applied Physics*. – 1997. – **81**. – P. 3333.

Datchi F., Dewaele, A., Loubeyre, P. et al. Optical pressure sensors for high-pressure–high-temperature studies in a diamond anvil cell // *High Pressure Research*. – 2007. – **27**. – P. 447.

Dixon, J.E., Leist, L., Langmuir, C., Schilling J.G. Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced midocean-ridge basalt // *Nature*. – 2002. – **420**. – P. 385.

Dorbath, C.C., Gerbault, M., Carlier, G., Guiraud, M. The double seismic zone of the Nazca plate in Northern Chile: High resolution velocity structure, petrological implications and thermo-mechanical modelling // *Geochemistry Geophysics Geosystems*. – 2008. – **9**. – P. 1.

Dorogokupets P.I., Oganov, A.R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, X-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures // *Physical Review B*. – 2007. – **75**. – P. 024115.

Dvir, O., Pettke, T., Fumagalli, P., Kessel, R. Fluids in the peridotite–water system up to 6 GPa and 800°C: New experimental constrains on dehydration reactions // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2011. – **161**. – P. 829.

Evans, B.E., Johannes, W., Oterdoom, H., Trommsdorff, V. Stability of chrysotile and antigorite in the serpentine multisystem // *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. – 1976. – **56**. – P. 79.

Forman, R.A., Piermarini, G.J., Barnett, J.D., Block, S. Pressure measurement made by the utilization of ruby sharp-line luminescence // *Science*. – 1972. – **176**. – P. 284.

Fumagalli, P., Poli, S. Phase relationships in hydrous peridotites at high pressure: Preliminary results of multianvil experiments // *Periodico di Mineralogia*. – 1999. – **68**. – P. 275.

Fumagalli, P., Stixrude, L., Poli, S., Snyder, D. The 10Å phase: A high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2001. – **186**. – P. 125.

Fumagalli, P., Poli, S. Experimentally determined phase relations in hydrous peridotites to 6.5 GPa and their consequences on the dynamics of subduction zones // *Journal of Petrology*. – 2005. – **46**. – P. 555.

Fumagalli, P., Stixrude, L. The 10Å phase at high pressure by first principles calculations and implications for the petrology of subduction zones // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2007. – **260**. – P. 212.

Fumagalli, P., Zanchetta, S., Poli, S. Alkali in phlogopite and amphibole and their effects on phase relations in metasomatized peridotites: A high-pressure study // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2009. – **158**. – P. 723.

Green, D.H. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high-pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1973. – **19**. – P. 37.

Green, D.H., Hibberson, W.O., Kovacs, I., Rosenthal, A. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary // *Nature*. – 2010. – **467**. – P. 448.

Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W. et al. The influence of H₂O on mantle wedge melting // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2006. – **249**. – P. 74.

Hammersley, A.P., Svensson, S.O., Hanfland, M. et al. Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan // *High Pressure Research*. – 1996. – **14**. – P. 235.

Hazen, R.M., Wones, D.R. The effect of cation substitutions on the physical properties of trioctahedral micas // *American Mineralogist*. – 1972. – **57**. – P. 103.

Hazen, R.M., Finger, L.W. High-temperature diamond-anvil pressure cell for single-crystal studies // *Review of Scientific Instruments*. – 1981. – **52**. – P. 75.

Heinz, D.L., Jeanloz, R. The equation of state of the gold calibration standard // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – **55**. – P. 885.

Hess, N.J., Exarhos, G.J. Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in Sm:YAG – a new pressure calibrant // *High Pressure Research*. – 1989. – **2**. – P. 57.

Irifune, T., Kubo, N., Isshiki, M., Yamasaki, Y. Phase transformations in serpentine and transportation of water into the lower mantle // *Geophysical Research Letters*. – 1998. – **25**. – P. 203.

Earth's Deep Water Cycle / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee. – Washington, DC: American Geophysical Union, 2006.

Jing, Q.M., Wu, Q., Liu, L. et al. An experimental study on SrB₄O₇:Sm²⁺ as a pressure sensor // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – **113**. – P. 023507.

Kantor, I., Prakapenka, V., Kantor, A. et al. BX90: a new diamond anvil cell design for X-ray diffraction and optical measurements // *Review of Scientific Instruments*. – 2012. – **83**. – P. 125102.

Kawamoto, T., Leinenweber, K., Hervig, R.L., Holloway, J.R. Stability of hydrous minerals in H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to 15 GPa // In: *Volatiles in the Earth and Solar System / Ed. K.A. Farley.* – College Park: American Institute of Physics, 1995. – P. 229.

Kawamoto, T., Hervig, R.L., Holloway, J.R. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1996. – **142**. – P. 587.

Kawamoto, T., Holloway, J.R. Melting temperature and partial melt chemistry of H₂O-saturated mantle peridotite to 11 GPa // *Science*. – 1997. – **276**. – P. 240.

Kleppe, A.K., Jephcoat, A.P. Raman spectroscopic studies of hydrous and nominally anhydrous deep mantle phases // In: *Earth's Deep Water Cycle / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee.* – Washington, DC: American Geophysical Union, 2006. – P. 69.

Klotz, S., Chervin, J.C., Munsch, P., Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media // *Journal of Physics D – Applied Physics*. – 2009. – **42**. – P. 075413.

Kohlstedt, D.L., Keppler, H., Rubie, D.C. The solubility of water in α , β and γ phases of $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1996. – **123**. – P. 345.

Komabayashi, T. Phase Relations of hydrous peridotite: Implications for water circulation in the Earth's mantle // In: *Earth's Deep Water Cycle* / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee. – Washington, DC: American Geophysical Union, 2006. – P. 29.

Kovacs, I., Green, D.H., Rosenthal, A. et al. An experimental study of water in nominally anhydrous minerals in the upper mantle near the water-saturated solidus // *Journal of Petrology*. – 2012. – **53**. – P. 2067.

Kurnosov, A., Kantor, I., Boffa-Ballaran, T. et al. A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells // *Review of Scientific Instruments*. – 2008. – **79**. – P. 045110.

Kushiro, I., Syono, Y., Akimoto, S. Melting of a peridotite nodule at high pressures and high water pressures // *Journal of Geophysical Research*. – 1968. – **73**. – P. 6023.

Kushiro, I. Stability of amphibole and phlogopite in the upper mantle // *Carnegie Institute of Washington Yearbook*. – 1970. – **68**. – P. 245.

Lacam, A., Chateau, C. High-pressure measurements at moderate temperatures in a diamond anvil cell with a new optical sensor: $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$ // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – **66**. – P. 366.

Larson, A.C., Von Dreele, R.B. General structure analysis system (GSAS) // *Los Alamos National Laboratory Report*. – 2000. – **86**. – P. 748.

Likhacheva, A.Yu., Seryotkin, Yu.V., Manakov, A.Yu. et al. Pressure-induced over-hydration of thomsonite: A synchrotron powder diffraction study // *American Mineralogist*. – 2007. – **92**. – P. 1610.

Luth, R.W. Is phase A relevant to the Earth's mantle? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1995. – **59**. – P. 679.

Ulmer, P., Trommsdorff, V. Phase relations of hydrous mantle subducting to 300 km // In: *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation* / Eds. Y. Fei, C.M. Bertka, B.O. Mysen. – Washington, DC: The Geochemical Society, 1999. – P. 259.

Mao, H.K., Xu, J., Bell, P.M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800-Kbar under quasi-hydrostatic conditions // *Journal of Geophysical Research – Solid Earth and Planets.* – 1986. – **91.** – P. 4673.

Mikhail, P., Hulliger, J., Schnieper, M., Bill, H. SrB₄O₇:Sm²⁺: crystal chemistry, Czochralski growth and optical hole burning // *Journal of Materials Chemistry.* – 2000. – **10.** – P. 987.

Millhollen, G.L., Irving, A.J., Wyllie, P.J. Melting interval of peridotite with 5.7 per cent water to 30 kilobars // *Journal of Geology.* – 1974. – **82.** – P. 575.

Mysen, B.O., Boettcher, A.L. Melting of a hydrous mantle. 1. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen // *Journal of Petrology.* – 1975. – **16.** – P. 520.

Niida, K., Green, D.H. Stability and chemical composition of paragenetic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions // *Contributions to Mineralogy and Petrology.* – 1999. – **135.** – P. 18.

Ohira, I., Ohtani, E., Sakai, T. et al. Stability of a hydrous δ -phase, AlOOH–MgSiO₂(OH)₂, and a mechanism for water transport into the base of lower mantle // *Earth and Planetary Science Letters.* – 2014. – **401.** – P. 12.

Ohtani, E., Litasov, K., Hosoya, T. et al. Water transport into the deep mantle and formation of a hydrous transition zone // *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* – 2004. – **143.** – P. 255.

Pan, F., Shen, G., Wang, R. et al. Growth, characterization and nonlinear optical properties of SrB₄O₇ crystals // *Journal of Crystal Growth.* – 2002. – **241.** – P. 108.

Parry, S.A., Pawley, A.R., Jones, R.L., Clark, S.M. An infrared spectroscopic study of the OH stretching frequencies of talc and 10Å phase to 10 GPa // *American Mineralogist.* – 2007. – **92.** – P. 525.

Parsons, B. Causes and consequences of the relation between area and age of the ocean floor // *Journal of Geophysical Research.* – 1982. – **87.** – P. 289.

Pawley, A.R., Wood, B.J. The high-pressure stability of talc and 10Å phase – potential storage sites for H₂O in subduction zones // *American Mineralogist.* – 1995. – **80.** – P. 998.

Pawley, A.R., Welch, M.D., Lennie, A.R., Jones, R.L. Volume behavior of the 10Å phase at high pressures and temperatures, with implications for H₂O content // *American Mineralogist*. – 2010. – **95**. – P. 1671.

Pawley, A.R., Chinnery, N.J., Clark, S.M., Walter, M.J. Experimental study of the dehydration of 10Å phase, with implications for its H₂O content and stability in subducted lithosphere // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2011. – **162**. – P. 1279.

Pawley, A.R., Welch, M.D. Further complexities of the 10Å phase revealed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction // *American Mineralogist*. – 2014. – **99**. – P. 712.

Pearson, D.G., Brenker, F.E., Nestola, F. et al. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond // *Nature*. – 2014. – **507**. – P. 221.

Pei, Z., Su, Q., Zhang, J. The valence change from RE³⁺ to RE²⁺ (RE = Eu, Sm, Yb) in SrB₄O₇:RE prepared in air and the spectral properties of RE²⁺ // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1993. – **198**. – P. 51.

Phillips, B.L., Mason, H.E., Guggenheim, S. Hydrogen bonded silanols in the 10Å phase: Evidence from NMR spectroscopy // *American Mineralogist*. – 2007. – **92**. – P. 1474.

Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Bekker, T.B. Preparation of a macrocrystalline pressure calibrant SrB₄O₇:Sm²⁺ suitable for the HP-HT powder diffraction // *High Pressure Research*. – 2013. – **33**. – P. 720.

Rashchenko, S.V., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., Litasov, K.D. Revised calibration of the Sm:SrB₄O₇ pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale // *Journal of Applied Physics*. – 2015. – **117**. – P. 145902.

Ringwood, A.E., Major, A. High-pressure reconnaissance investigations in the system Mg₂SiO₄-MgO-H₂O // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1967. – **2**. – P. 130.

Ruoff, A.L., Lincoln, R.C., Chen, Y.C. A new method of absolute high pressure determination // *Journal of Physics D – Applied Physics*. – 1973. – **6**. – P. 1295.

Rüpke, L.H., Morgan, J.P., Hort, M., Connolly, J.A.D. Serpentine and the subduction zone water cycle // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – **223**. – P. 17.

Schmidt, M.W., Poli S. The Stability of lawsonite and zoisite at high pressures – experiments in CASH to 92 Kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1994. – **124**. – P. 105.

Schmidt, M.W. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted ocean crust // *Science*. – 1996. – **272**. – P. 1927.

Schmidt, M.W., Poli, S. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1998. – **163**. – P. 361.

Schmidt, M.W., Poli, S. Devolatilization during subduction // In: *Treatise on Geochemistry* (2nd edition) / Eds. H.D. Holland, K.K. Turekian. – Amsterdam: Elsevier, 2014. – P. 669.

Scar, C.B., Carrison, L.C. High-pressure reactions and shear strength of serpentized dunite // *Science*. – 1966. – 153. P. 1285.

Scar, C.B., Morzenti, S.P. High pressure synthesis and geophysical significance of a new hydrous phase in the system MgO-SiO₂-H₂O // *Geological Society of America Abstract Programs*. – 1971. – **3**. – P. 698.

Sinogeikin, S.V., Bass, J.D., Prakapenka, V. et al. A Brillouin spectrometer interfaced with synchrotron X-radiation for simultaneous X-ray density and acoustic velocity measurements // *Reviews of Scientific Instruments*. – 2006. – **77**. – P. 103905.

Smyth, J.R., Rossman, G.R., Bell, D.R. Incorporation of hydroxyl in upper mantle clinopyroxenes // *Nature*. – 1991. – **351**. – P. 732.

Smyth, J.R., Jacobsen, S.D. Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle // In: *Earth's Deep Water Cycle* / Eds. S.D. Jacobsen, S. van der Lee. – Washington, DC: American Geophysical Union, 2006. – P. 1.

Syassen, K. Ruby under pressure // *High Pressure Research*. – 2008. – **28**. – P. 75.

Syracuse, E.M., van Keken, P.E., Abers, G.A. The global range of subduction zone thermal models // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. – 2010. – **183**. – P. 73.

Till, C.B., Grove, T.L., Withers, A.C. The beginnings of hydrous mantle wedge melting // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 2012. – **163**. – P. 669.

Trommsdorff, V., Lopez Sanchez-Vizcaino, V., Gomez-Pugnaire, M.T., Muntener, O. High pressure breakdown of antigorite to spinifex-textured olivine and orthopyroxene, SE Spain // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1998. – **132**. – P. 139.

Trots, D.M., Kurnosov, A., Boffa-Ballaran, T. et al. The Sm:YAG primary fluorescence pressure scale // *Journal of Geophysical Research – Solid Earth*. – 2013. – **118**. – P. 5805.

Ulmer, P., Trommsdorff, V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*. – 1995. – **268**. – P. 858.

Wang, J.W., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J. Molecular modeling of the 10Å phase at subduction zone conditions // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2004. – **222**. – P. 517.

Welch, M.D., Pawley, A.R., Ashbrook, S.E. et al. Si vacancies in the 10Å phase // *American Mineralogist*. – 2006. – **91**. – P. 1707.

Welch, M.D., Wunder, B. A single-crystal X-ray diffraction study of the 3.65Å phase MgSi(OH)₆, a high-pressure hydroxide perovskite // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2012. – **39**. – P. 693.

Wen, L., Anderson, D.L. The fate of slabs inferred from seismic tomography and 130 million years of subduction // *Earth and Planetary Science Letters*. – 1995. – **133**. – P. 185.

Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – **43**. – P. 1126.

Wunder, B., Schreyer, W. Metastability of the 10Å phase in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH): What about hydrous MSH phases in subduction zones? // *Journal of Petrology*. – 1992. – **33**. – P. 877.

Wunder, B., Schreyer, W. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) // *Lithos*. – 1997. – **41**. – P. 213.

Wunder, B. Equilibrium experiments in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH): stability fields of clinohumite-OH [Mg₉Si₄O₁₆(OH)₂], chondrodite-OH [Mg₅Si₂O₈(OH)₂] and phase A [Mg₇Si₂O₈(OH)₆] // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1998. – **132**. – P. 111.

Wunder, B., Wirth, R., Koch-Müller, M. The 3.65Å phase in the system MgO-SiO₂-H₂O: Synthesis, composition, and structure // *American Mineralogist*. – 2011. – **96**. – P. 1207.

Wunder, B., Jahn, S., Koch-Müller, M., Speziale, S. The 3.65Å phase, MgSi(OH)₆: Structural insights from DFT-calculations and *T*-dependent IR spectroscopy // *American Mineralogist*. – 2012. – **97**. – P. 1043.

Wyllie, P.J., Sekine, T. The formation of mantle phlogopite in subduction zone hybridization // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. – 1982. – **79**. – P. 375.

Yamamoto, K., Akimoto, S. The system MgO-SiO₂-H₂O at high pressures and temperatures – stability field for hydroxylchondrodite, hydroxylclinohumite and 10Å phase // *American Journal of Science*. – 1977. – **277**. – P. 288.

Zhao, Y., Barvosa-Carter, W., Theiss, S.D. *et al.* Pressure measurement at high temperature using ten Sm:YAG fluorescence peaks // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – **84**. – P. 4049.