

*На правах рукописи*



**РАЩЕНКО Сергей Владимирович**

**Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10Å ФАЗА) КАК РЕЗЕРВУАР H<sub>2</sub>O  
В МАНТИЙНЫХ УСЛОВИЯХ:  
ОБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ  
ПО ДАННЫМ ЭКСПЕРИМЕНТОВ *IN SITU***

25.00.05 – минералогия, кристаллография

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Новосибирск, 2015 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН).

**Научный руководитель:**

**СЕРЁТКИН Юрий Владимирович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ИГМ СО РАН.

**Официальные оппоненты:**

**ЛИТВИН Юрий Андреевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией Института экспериментальной минералогии РАН.

**ГРОМИЛОВ Сергей Александрович**, доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

**Ведущая организация:**

Геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Защита состоится «28» октября 2015 г. в 13:00 на заседании диссертационного совета Д 003.067.02, созданного на базе ИГМ СО РАН, в конференц-зале.

Адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект академика Коптюга 3.

Факс: (383) 333-27-92; e-mail: [gaskova@igm.nsc.ru](mailto:gaskova@igm.nsc.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГМ СО РАН. Автореферат разослан «16» сентября 2015 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,



д. г.-м. н. О.Л. Гаськова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### *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. 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. 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. Долгое время основным резервуаром  $H_2O$  в субдуцирующей океанической литосфере считались осадочные породы, насыщенные водой как физически, так и в составе водосодержащих минералов. 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 ОН-содержащих номинально безводных минералов) являются так называемые высокобарические водосодержащие магнезиальные силикаты (DHMS), получившие в экспериментах названия, соответствующие буквам А–Н 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 А» ( $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$ ) и затем фазы А в более высокобарические DHMS. Подобная модель реализуема в случае субдукционной геотермы, проходящей ниже точки пересечения кривых дегидратации

серпентина и фазы А (600°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<sub>2</sub>O.

Менее распространённая модель, рассматривая в данной работе, учитывает участие в транспорте воды в мантию ещё одного высокобарического силиката – «10Å фазы» (номинально Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), поле стабильности которого «заполняет» низкотемпературную область пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А, а по температуре доходит до 700°C [Pawley *et al.*, 2011]. Таким образом, в случае учёта 10Å фазы как промежуточного между серпентином и фазой А резервуара H<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub>O.

Несмотря на важность 10Å фазы как резервуара H<sub>2</sub>O 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 10Å фазы и пределы её стабильности при давлении выше 7 ГПа; загадочным явлением остаётся зависимость свойств 10Å фазы от длительности синтеза. Мало известно и о природе не так давно обнаруженных в 10Å фазе Si вакансий [Welch *et al.*, 2006]. Рядом авторов высказывались предположения о метастабильности либо незакаливаемости этой фазы [Wunder & Schreyer, 1992].

Поскольку предшествующие исследования 10Å фазы проводились на закалённых образцах, в свете вышесказанного крайне перспективным видится проведение экспериментов по изучению 10Å фазы *in situ* при высоком давлении и температуре. Последнее позволит исключить возможное влияние эффектов закалки, а также изучить как процесс образования 10Å фазы при актуальных *P-T* условиях, так и её равновесное структурное состояние при этих параметрах, важное для понимания роли 10Å фазы как резервуара H<sub>2</sub>O в субдуцирующей литосфере.

Таким образом, **целью работы** стало **определение механизма образования, структурных особенностей и пределов стабильности 10Å 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  $10\text{\AA}$  фазы при высоком давлении и температуре методами КР-спектроскопии и дифракции СИ.

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

### ***Научная новизна***

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

### ***Научная значимость работы***

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

2) Проведённое уточнение структуры  $10\text{\AA}$  фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней  $\text{H}_2\text{O}$  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  $10\text{\AA}$  фазы и уточнить положение неинвариантной точки сосуществования  $10\text{\AA}$  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:SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>).

#### ***Основные защищаемые положения***

1) Для оценки давления в высокотемпературной ячейке с алмазными наковальнями оптимальным является использование сдвига линии флуоресценции <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>0</sub> допированного самарием тетрабората стронция (Sm:SrB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), откалиброванного с привязкой к шкале абсолютного давления.

2) Формирование высокобарического водосодержащего силиката Mg<sub>3</sub>Si<sub>4-x</sub>O<sub>10-4x</sub>(OH)<sub>2+4x</sub>·3xH<sub>2</sub>O (10Å фазы) в ходе гидратации талька происходит в два этапа. На первом этапе длительностью в десятки минут молекулы H<sub>2</sub>O проникают в межслоевое пространство, увеличивая межплоскостное расстояние *d*<sub>001</sub>. 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 OH-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 H<sub>2</sub>O, заселенность которой отвечает 1 молекуле воды на формульную единицу, характерной и для закалённых образцов 10Å фазы.

4) Высокобарическим пределом стабильности 10Å фазы при *a*[H<sub>2</sub>O] = 1 является давление 11±1 ГПа, выше которого стабилен гидроксоперовскит MgSi(OH)<sub>6</sub> (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 эклогитовой 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

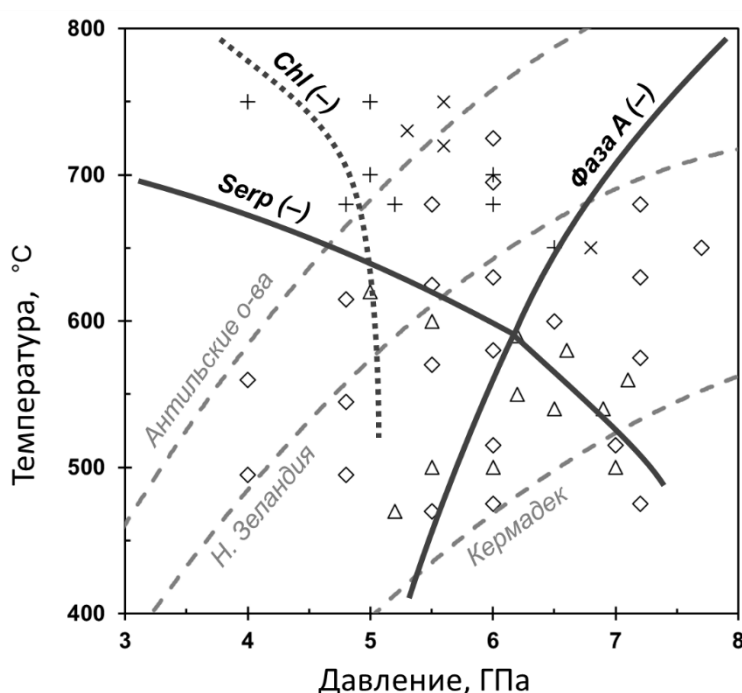
### 1. Проблема транспорта воды в мантию (литературный обзор)

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. Степень серпентинизации этих пород, однако, оценить трудно из-за сильной изменчивости этого параметра как в региональном, так и в локальном масштабе. По оценкам Шмидта и Поли [Schmidt & Poli, 1998], первые километры перидотитов ниже границы Мохоровичича могут быть серпентинизированы на 20 масс. %. По отношению к дегидратации субдуцированных серпентинизированных перидотитов можно выделить три сценария в зависимости от положения субдукционной геотермы (Рис. 1):

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  $H_2O$  может транспортироваться вплоть до нижней мантии через последовательность «фаза А → фаза Е → сверхгидратированная фаза В → фаза D (G) → фаза Н» [Ohtani *et al.*, 2004; Ohira *et al.*, 2014].

3) Поскольку геотерма «нормальной» субдукции находится выше пересечения кривых дегидратации серпентина и фазы А (Рис. 1), в ходе такой субдукции серпентин разлагается раньше, чем может быть сформирована фаза А.



**Рисунок 1.** 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 [Sygacuse *et al.*, 2010]. Условия экспериментов, в которых  $10\text{\AA}$  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), × (Pawley & Wood, 1995; Pawley *et al.*, 2011 – синтезы из природного талька) и + (Fumagalli & Poli, 2005; Dvir *et al.*, 2011 – синтезы из геля перидотитового состава).

Однако экспериментальные исследования показали, что так называемая  $10\text{\AA}$  фаза может существовать в указанном низкотемпературном промежутке, сохраняя воду в субдуцирующей литосфере за счёт последовательности превращений «серпентин →  $10\text{\AA}$  фаза → фаза A».

Несмотря на многочисленные эксперименты, в продуктах которых была выявлена  $10\text{\AA}$  фаза, область её стабильности окончательно не установлена. Тем не менее, положение кривой дегидратации  $10\text{\AA}$  фазы особенно важно, потому что оно ограничивает диапазон субдукционных геотерм, пригодных для транспорта  $\text{H}_2\text{O}$  в мантию через последовательность «серпентин →  $10\text{\AA}$  фаза → фаза A → высокобарические DHMS». Также следует упомянуть, что нановключения  $10\text{\AA}$  фазы были найдены в мантийном оливине [Khisina & Wirth, 2008].

Структура  $10\text{\AA}$  фазы соответствует триоктаэдрическим слюдам с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  в межслоевом пространстве [Comodi, 2005]. Водная стехиометрия  $10\text{\AA}$  фазы известна недостоверно, различные оценки предлагают значения от 0,6 до 2 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Недавние структурные и термодинамические исследования [Comodi, 2005; Pawley *et al.*, 2010, 2011], однако, позволяют предпочесть 1 молекулу  $\text{H}_2\text{O}$  на формульную единицу как наиболее вероятное содержание воды.

Одна из самых загадочных особенностей  $10\text{\AA}$  фазы – зависимость её свойств от продолжительности синтеза, впервые показанная Fumagalli *et al.* (2001). Первая интерпретация предполагала непрерывную гидратацию  $10\text{\AA}$  фазы во время синтеза, но не была подтверждена последующими экспериментами [Pawley *et al.*, 2011]. Затем была предложена модель непрерывного накопления Si вакансий в  $10\text{\AA}$  фазе через гидрогроссуляровое замещение  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$  [Welch *et al.*, 2006; Phillips *et al.*, 2007; Pawley *et al.*, 2010]. В случае синтеза  $10\text{\AA}$  фазы через взаимодействие талька с  $\text{H}_2\text{O}$  (например, Chinnery *et al.*, 1999), эта модель предполагает двухэтапный процесс. На первой стадии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  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  $10\text{\AA}$  фазы. Понимание природы «вызревания»  $10\text{\AA}$  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  $d_{001}$ .

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

Достоинством ячеек высокого давления с алмазными наковальнями является доступность образца для разнообразных исследований за счёт прозрачности алмаза и геометрии ячеек (современные ячейки для монокристалльной 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.

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. 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 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. 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. Резистивный нагрев с кольцевым нагревателем использовался в экспериментах по изучению процесса образования 10Å фазы и равновесного содержания в ней H<sub>2</sub>O.

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 и изолируются от металлического корпуса ячейки теплоизолирующими прокладками из циркониевой керамики. Термопары при этом по-прежнему размещаются на поверхности наковален, однако более однородный 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 10Å фазы в области устойчивости стишовита.

Наиболее широко используемый при работе с ячейками с алмазными наковальнями индикатор давления – это рубин (Cr<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Однако развитие высокотемпературных методов, 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].

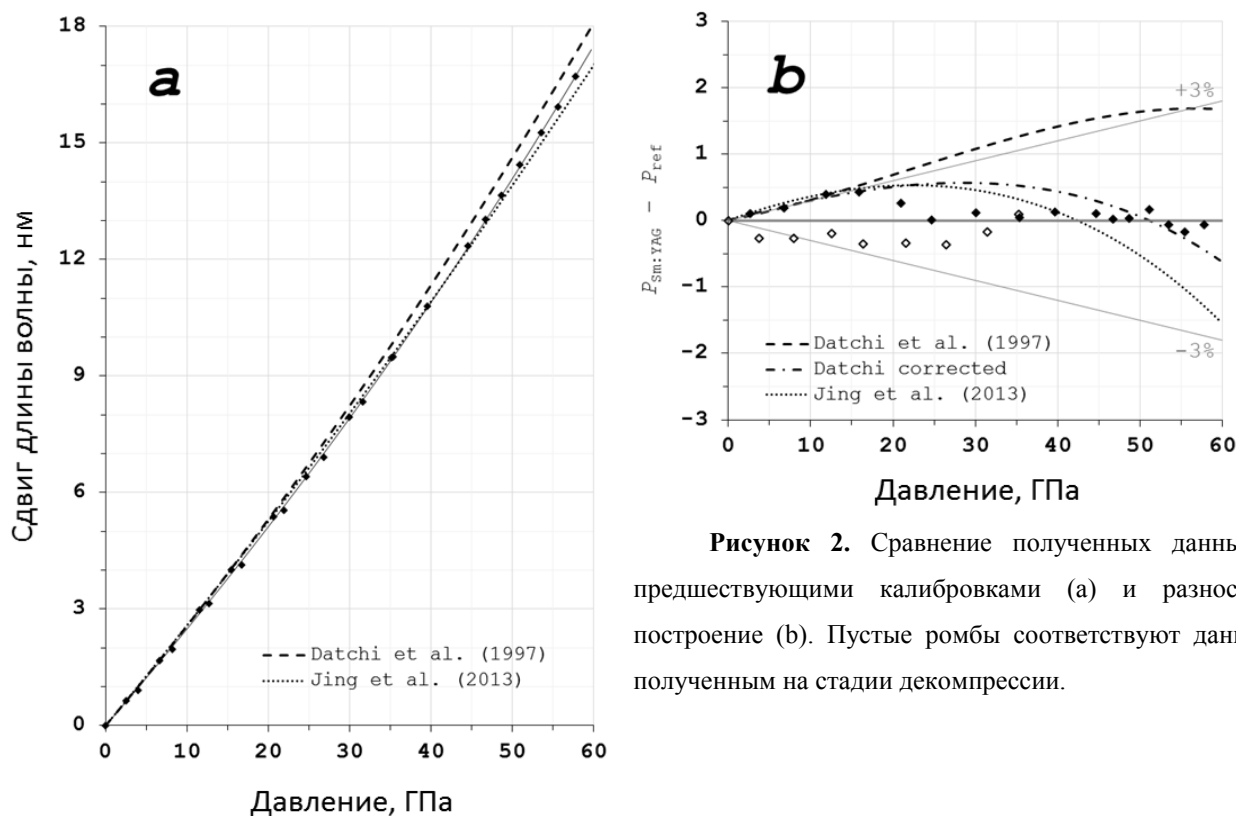
Проблема зависимости положения и ширины спектральных линий флюоресцентных индикаторов давления от температуры была решена, когда для этой цели был предложен допированный самарием тетраборат стронция ( $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$ ) [Lacam & Chateau, 1989]. Данное соединение характеризуется единственной узкой линией флюоресценции  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$ , нечувствительной к температурным изменениям, однако в настоящее время широко не используется из-за трудностей синтеза и несоответствий в существующих калибровках по давлению. Обе эти проблемы были успешно нами решены: первая – путём разработки модифицированной схемы твердофазного синтеза  $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  (патент РФ №124389 на полезную модель «Индикатор высокого давления»), вторая – путём перекалибровки  $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  в квазигидростатических условиях с привязкой к шкале абсолютного давления.

В калибровочном эксперименте, проводившемся в Баварском геологическом институте (Байройт, Германия), кристаллы  $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  и  $\text{Sm}:\text{YAG}$  (индикатор, откалиброванный по шкале абсолютного давления [Trots *et al.*, 2013]), помещённые в ячейку с алмазными наковальнями, сжимались в среде гелия до давления 60 ГПа. Спектры флюоресценции возбуждались 514,5 нм арговым лазером и фиксировались конфокальным КР-спектрометром Jobin-Yvon DILOR XY с CCD-детектором.

Получившаяся зависимость давления от положения спектральной линии  $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_0$   $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  может быть приближена уравнением Мурнагана с двумя параметрами (Рис. 2):

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

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



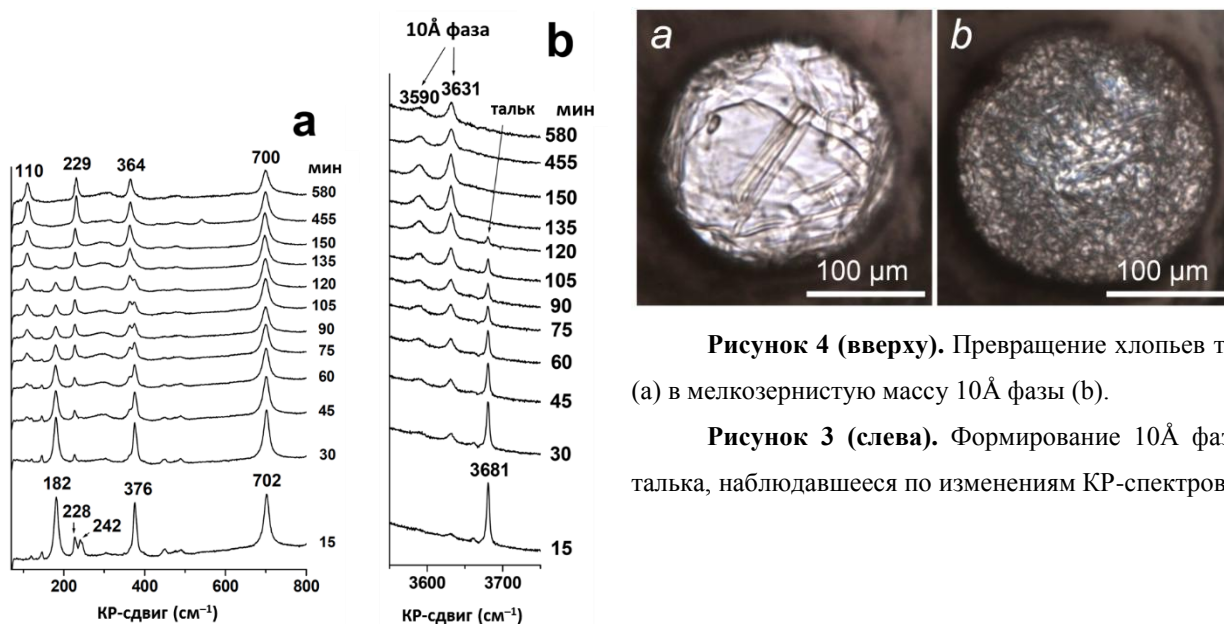
**Рисунок 2.** Сравнение полученных данных с предшествующими калибровками (а) и разностное построение (б). Пустые ромбы соответствуют данным, полученным на стадии декомпрессии.

### 3. Исследование структурных особенностей 10Å фазы и поля её стабильности

#### 3.1. Исследование образования 10Å фазы методом КР-спектроскопии

Для синтеза чистой 10Å фазы в ходе реакции гидратации талька [Chinnery *et al.*, 1999] использовался природный образец талька с Шабровского меторождения (Центральный Урал) со стехиометрией  $Mg_{2,94}Fe_{0,05}Al_{0,05}Si_{3,97}O_{10}(OH)_2$ . Ячейка с алмазными наковальнями  $\mu$ Score (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 и аргоновым лазером (514,5 нм).

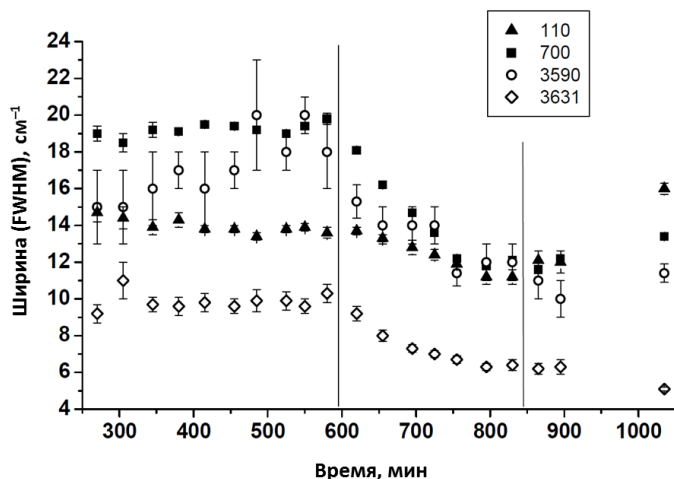
Несколько хлопьев талька, до 100 мкм в диаметре были помещены в отверстие диаметром 200 мкм, просверленное в гаскете из сплава Inconel, обдавленной до толщины 100 мкм и затем заполненное дистиллированной водой. Вскоре после достижения условий в 8 ГПа / 500°C появились первые свидетельства формирования 10 Å фазы (Рис. 3). 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  $cm^{-1}$  10Å фазы постепенно заместили основную полосу талька на 3681  $cm^{-1}$ . Переход талька в 10Å фазу также сопровождался изменением внешнего вида образца: хлопья талька заместились мелкозернистой массой 10Å фазы (Рис. 4).



**Рисунок 4 (вверху).** Превращение хлопьев талька (а) в мелкозернистую массу 10Å фазы (б).

**Рисунок 3 (слева).** Формирование 10Å фазы из талька, наблюдавшееся по изменениям КР-спектров.

Дальнейшее выдерживание новообразованной 10Å фазы при 8 ГПа / 500°C в течение 7 часов не вызвало изменений в положении, интенсивности или ширине линий колебаний решётки. Однако, прогрессирующие уширение и медленное уменьшение интенсивности наблюдались в области О-Н колебаний для полосы 3590  $cm^{-1}$  (Рис. 6), указывая на медленный непрерывный процесс, затрагивающий расположение межслоевых молекул воды новообразованной 10Å фазы в ходе её уравнивания при высоком давлении и температуре.



**Рисунок 6.** Ширина линий в КР-спектре 10Å фазы в ходе выдержки при 8 ГПа / 500°C и последующей закалке.

Подобному поведению отвечает двухэтапная модель формирования 10Å фазы:

1) На первой стадии молекулы воды входят в межслоевое пространство талька, увеличивая расстояние  $d_{001}$ . При этом образуется 10Å 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 10Å фазы «короткого синтеза» при высоком давлении и температуре. Эта стадия характеризуется намного более медленной кинетикой и длится сотни часов, приводя к формированию 10Å фазы «долгого синтеза».

Природа «вызревания» 10Å фазы не ясна из наших данных, и для её выяснения необходимы дальнейшие многочисленные эксперименты. Однако, структурная модель двухэтапного формирования 10Å фазы была предложена ранее Rawley *et al.* (2010) на основании исследований методом ЯМР-спектроскопии, выявившей наличие вакансий Si в 10Å фазе «долгого синтеза» [Welch *et al.*, 2006; Phillips *et al.*, 2007]. Данная модель предполагает, что «вызревание» 10Å фазы заключается в накоплении вакансий Si в её структуре до состава  $Mg_3[(Si_{3,83}H_{0,17})O_{10}](OH)_2 \cdot H_2O$ . Каждая вакансия Si компенсируется четырьмя гидроксильными группами (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  $3592 \text{ cm}^{-1}$  групп может быть приписано именно такому процессу.

### 3.2. Структура и водная стехиометрия 10Å фазы *in situ* по данным дифракции СИ

Все предыдущие определения содержания  $H_2O$  в 10Å 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

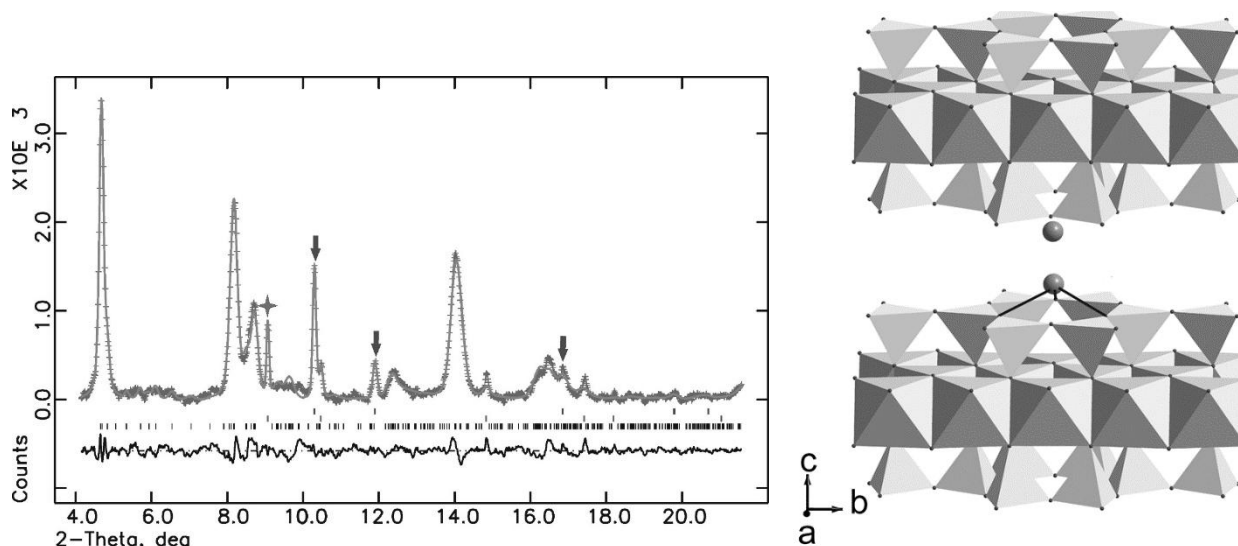
использованием синхротронного излучения исследовались продукты реакции гидратации талька при 4 ГПа и 450°C.

Поликристаллический тальк загружался вместе с дистиллированной водой в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями резистивного нагрева Diacell HeliosDAC. Нагрузка на наковальни передавалась газовой мембраной. Дифракционные измерения проводились на 4 канале ускорителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения [Ancharov *et al.*, 2001]. 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 10Å фазы.

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 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 SiO<sub>4</sub>-тетраэдров в плоскости (001), чему отвечает большой угол дитригонального вращения  $\lambda = 20^\circ$  (по сравнению с  $0^\circ$  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 H<sub>2</sub>O.

Положение молекул H<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O имеет близкие контакты только с одним шестерным кольцом тетраэдрического слоя. Данная позиция Ow характеризуется тремя короткими расстояниями Ow-O<sub>тетр</sub> 2,5-2,6 Å и соответствующими углами  $\angle$  O<sub>тетр</sub>-Ow-O<sub>тетр</sub> 101-108°, благоприятными

для ориентировки протонов в направлении тетраэдрических атомов кислорода (Рис. 8). Такая конфигурация предполагает возможность реориентации молекулы  $H_2O$ . Заселенность позиции близка к 0,5, что соответствует одной молекуле воды на формульную единицу и совпадает с оценкой содержания воды в  $10\text{\AA}$  фазе при нормальных условиях. Расстояние между соседними (расщепленными) позициями  $O_w$  составляет  $2,2\text{ \AA}$ , что исключает одновременное присутствие в них молекул  $H_2O$ . Поэтому уточненная нами заселенность 0,49 близка к максимально возможной в данной конфигурации.



**Рисунок 7 (слева).** Результаты уточнения структуры  $10\text{\AA}$  фазы при  $450^\circ\text{C}$  и 4 ГПа. Пики золота и никелевого сплава гаскетки отмечены звездочкой и стрелками соответственно. Штрихи под профилем показывают положение рефлексов трех фаз (снизу вверх):  $10\text{\AA}$  фаза, Au, Ni. Внизу – разностная кривая. Ось  $x$  – градусы  $2\theta$ .

**Рисунок 8 (справа).** Структура  $10\text{\AA}$  фазы при  $450^\circ\text{C}$  и 4 ГПа. Линиями показаны короткие расстояния между молекулой  $H_2O$  и атомами кислорода.

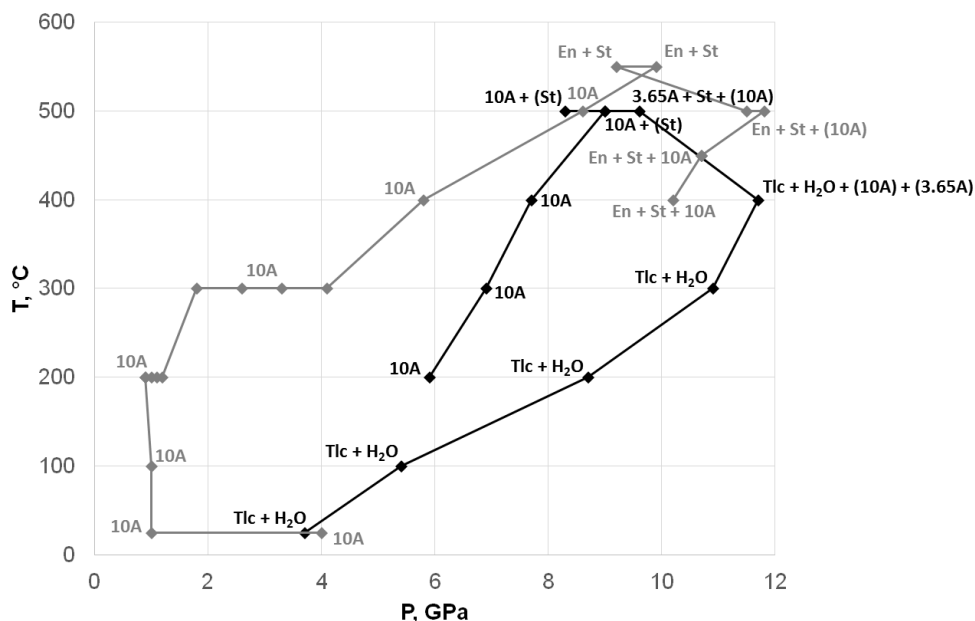
### 3.3. Стабильность $10\text{\AA}$ фазы в области высоких давлений

Учитывая важную роль  $10\text{\AA}$  фазы в транспорте воды в мантию, особую значимость приобретают границы её устойчивости. До недавнего времени подробно исследована была только граница дегидратации  $10\text{\AA}$  фазы до 7 ГПа (в поле стабильности коэсита), соответствующая температуре  $690^\circ\text{C}$  [Pawley *et al.*, 2011]. В связи с этим нами было проведено исследование границ устойчивости  $10\text{\AA}$  фазы *in situ* и в поле стабильности стишовита (выше 7 ГПа). Эксперименты *in situ* проводились на источнике синхротронного излучения SPRING-8 (Япония) на линии BL10XU. Образец также представлял собой хлопья талька, погружённые в избыток (относительно реакции «тальк +  $H_2O \rightarrow 10\text{\AA}$  фаза») дистиллированной воды. Для создания высокого давления и температуры использовалась ячейка Бассетта.

На первом этапе эксперимента температура увеличивалась до  $400^\circ\text{C}$  в течение полутора часов, вызывая увеличение давления с 3,7 до 11,7 ГПа (Рис. 9). Таким образом, уже в начале



эксперимента образец находился вблизи высокобарической границы поля стабильности 10Å фазы. Образование последней (по-видимому, метастабильное) было отчётливо зафиксировано при 11,7 ГПа / 400°C по расщеплению дифракционных пиков талька. Также при этих условиях было зафиксировано начало появления пиков, соответствующих гидроксоперовскиту MgSi(OH)<sub>6</sub> (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. 10) в соответствии с реакцией



**Рисунок 9.** *PT*-путь эксперимента *in situ* по исследованию стабильности 10Å фазы в области высоких давлений.

Для уточнения положения границы устойчивости 10Å 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 3,65Å фазы со стишовитом с образованием 10Å фазы (Рис. 11). Для изучения температурной стабильности 10Å фазы выше 7 ГПа образец, синтезированный в описанном выше эксперименте, был подвергнут повторному нагреванию (серая ломаная на Рис. 9). Для уточнения положения тройной точки сосуществования 10Å фазы, гидроксоперовскита MgSi(OH)<sub>6</sub> (3,65Å фазы) и энстатита в присутствии водного флюида ( $a[\text{H}_2\text{O}] = 1$ ) максимальные температуры создавались при давлении, близком к давлению перехода «10Å фаза ↔ 3,65Å фаза + стишовит» (~10 ГПа). В результате разложение 10Å фазы с образованием энстатита и стишовита наблюдалось при подъёме температуры с 500 до 550°C (Рис. 12). При снижении температуры до 500°C вновь наблюдался рост 10Å фазы, что свидетельствует о том, что в пределах тройной точки температура разложения 10Å фазы составляет 525±25°C. Давление тройной точки составляет 11±1 ГПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявленный двухэтапный механизм образования  $10\text{\AA}$  фазы, согласующийся с предложенной Pawley *et al.* (2011) схемой накопления в ней Si вакансий позволяет решить давнюю проблему зависимости свойств  $10\text{\AA}$  фазы от длительности синтеза. Проведённое уточнение структуры  $10\text{\AA}$  фазы при высоком давлении и температуре позволило определить содержание в ней  $\text{H}_2\text{O}$  при актуальных  $P$ - $T$  параметрах, ранее определявшееся только для закалённых образцов. Эксперименты при давлениях выше 7 ГПа позволили пронаблюдать фазовые превращения, ограничивающие поле стабильности  $10\text{\AA}$  фазы и уточнить положение нонвариантной точки сосуществования  $10\text{\AA}$  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,  $10\text{\AA}$  фаза демонстрирует стабильность при высоких и сверхвысоких (в геологическом понимании) давлениях, позволяющую ей играть важную роль в транспорте воды в глубинные оболочки земли. Находки  $10\text{\AA}$  фазы в природных образцах, а также способность её структуры аккумулировать дополнительные количества  $\text{H}_2\text{O}$  за счёт гидрогроссулярового замещения  $[\text{SiO}_4]^{4-} \leftrightarrow 4\text{OH}^-$  делают  $10\text{\AA}$  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.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### **Статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК:**

1) *Ращенко, С.В., Лихачёва, А.Ю., Чанышев, А.Д., Анчаров, А.И.* Использование рентгеновской дифракции *in situ* для изучения минеральных превращений: образование лавсонита при 400°C и 25 кбар // Журнал структурной химии. – 2012. – **53**. – С. S46.

2) *Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Bekker, T.B.* Preparation of a macrocrystalline pressure calibrant  $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$  suitable for the HP-HT powder diffraction // High Pressure Research. – 2013. – **33**. – P. 720.

3) *Rashchenko, S.V., Kurnosov, A., Dubrovinsky, L., Litasov, K.D.* Revised calibration of the  $\text{Sm}:\text{SrB}_4\text{O}_7$  pressure sensor using the Sm-doped yttrium-aluminum garnet primary pressure scale // Journal of Applied Physics. – 2015. – **117**. – P. 145902.

### **Тезисы докладов:**

1) *Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Krylov, A.S., Mikhno, A.O.* Diamond anvil cell in high-pressure petrology: studying the metamorphic reactions *in situ* // Тезисы X Международной экологической конференции (Курмайор, Италия, 2013 г.)

2) *Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Goryainov, S.V., Krylov, A.S.* Is the ten-angstrom phase quenchable? // Тезисы LI Международной конференции Европейского сообщества по исследованиям при высоких давлениях (EHPRG) (Лион, Франция, 2014 г.)

3) *Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Yu., Goryainov, S.V., Krylov, A.S., Litasov, K.D.* *In situ* study of 10Å phase formation and quenching // Тезисы Международного симпозиума «Достижения в исследованиях при высоком давлении» (Новосибирск, 2014 г.)

4) *Ращенко, С.В., Лихачева, А.Ю., Горайнов, С.В., Крылов, А.С., Литасов, К.Д.* Исследование «10Å фазы» методом КР-спектроскопии *in situ* // Тезисы VII Сибирской научно-практической конференции молодых учёных по наукам о Земле (Новосибирск, 2014 г.)

*Ращенко, С.В., Беккер, Т.Б., Казанцева, Л.К.* Индикатор высокого давления: пат. 124389 Рос. Федерация. №2012119221/28: заявл. 10.05.2012; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. 1 с.

Подписано к печати 28 августа 2015 г.

Формат 60×84/16. Печать офсетная.

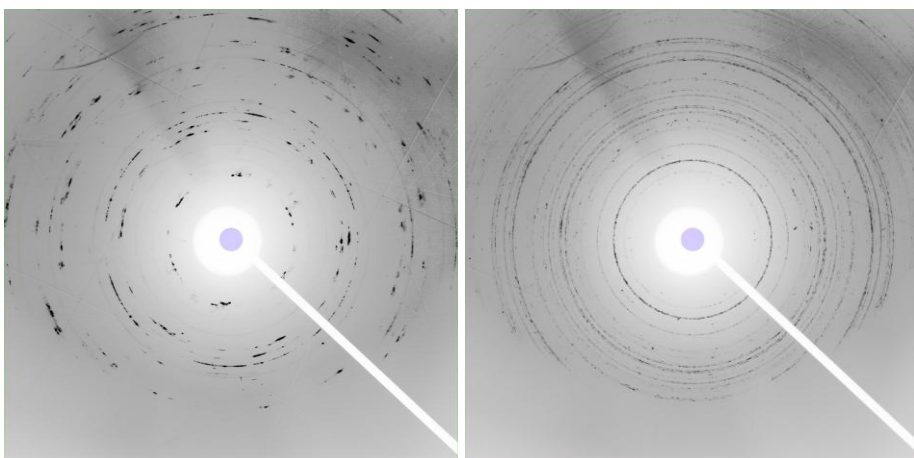
Печ. л. 1,0. Тираж 110. Зак. №\_\_\_

---

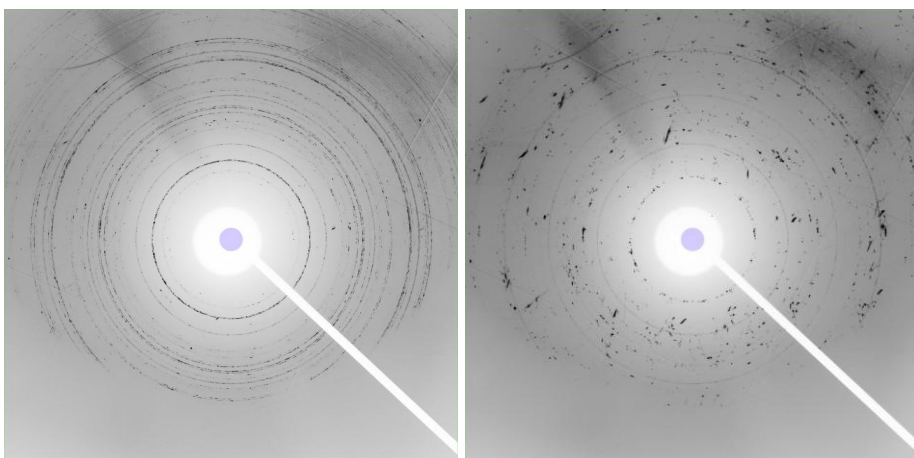
Издательство СО РАН

630090 Новосибирск, Морской проспект 2

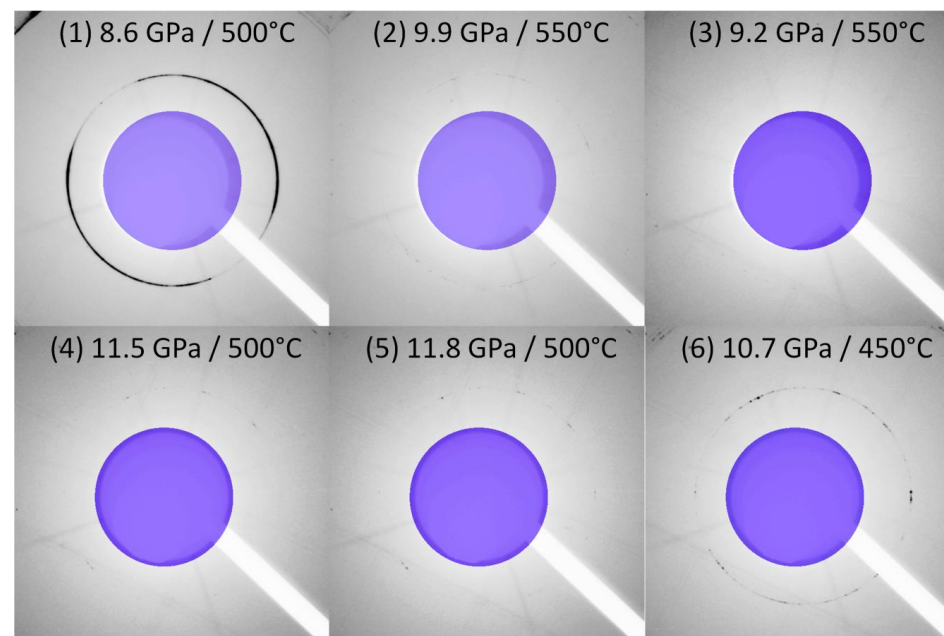
Отпечатано в издательстве СО РАН



**Рисунок 10.** Изменение дебаеграммы образца вследствие перехода ассоциации «*тальк* +  $H_2O$ » (слева) в « $3,65\text{\AA}$  фаза + *штишовит*» (справа) при 9,6 ГПа / 500°C.



**Рисунок 11.** Изменение дебаеграммы образца вследствие перехода ассоциации « $3,65\text{\AA}$  фаза + *штишовит*» (слева) в « $10\text{\AA}$  фаза +  $H_2O$ » (справа) при 8,3 ГПа / 500°C.



**Рисунок 12.** Поведение базального рефлекса (001)  $10\text{\AA}$  фазы вблизи температурной границы её стабильности.