

УДК 548.73:539.893:542.49

ДИФРАКТОМЕТРИЯ *IN SITU* ОБРАЗОВАНИЯ ВЫСОКОБАРИЧЕСКОЙ ГИДРАТИРОВАННОЙ МОДИФИКАЦИИ ТАЛЬКА ПРИ 450 °С И 4 ГПа**А.Ю. Лихачёва^{1,2}, С.В. Ращенко^{1,3}**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: alih@igm.nsc.ru

²Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 19 марта 2015 г.

Исследовалась реакция образования высокобарической водосодержащей фазы $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (10 \AA фаза) в ходе гидратации талька при $T = 450 \text{ °C}$ и $P = 4 \text{ ГПа}$ в ячейке с алмазными наковальнями. Дифракционные измерения *in situ*, проведенные в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ), позволили определить параметры элементарной ячейки, уточнить структуру 10 \AA фазы и оценить содержание воды в ней при 450 °C и 4 ГПа . Параметры решетки составляют: $a = 5,234(1)$, $b = 9,053(2)$, $c = 10,87(1) \text{ \AA}$, $\beta = 99,2(1)^\circ$, $V = 508,5(6) \text{ \AA}^3$, простр. гр. $C2/m$. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда показал наилучшее соответствие экспериментальной дифрактограммы структуре триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H_2O , заселенность которой отвечает одной молекуле воды на формульную единицу.

DOI: 10.15372/JSC20160713

Ключевые слова: тальк, 10 \AA фаза, высокая температура, высокое давление, дифрактометрия *in situ*, синхротронное излучение.**ВВЕДЕНИЕ**

Изучение вхождения воды в структуру силикатов при высоких параметрах PT связано с проблемой глобального рециклинга H_2O , в частности, транспорта воды в мантию с субдуцирующей океанической литосферой [1, 2]. В настоящее время наиболее вероятными транспортерами воды признаны высокобарические магнезиальные силикаты (в английской аббревиатуре DHMS), образующиеся в частично гидратированном основании океанической литосферы [3]. При этом особое значение имеет 10 \AA фаза $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, поле стабильности которой позволяет ей сохранять в своем составе воду до появления более глубоких DHMS [4]. 10 \AA фаза также образуется при гидратации талька ($\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$) в области $T = 400\text{—}600 \text{ °C}$ и $P = 3\text{—}7 \text{ ГПа}$ [3—5]. Первоначально предполагалось, что структура 10 \AA фазы имеет тальковую упаковку слоев, что согласовывалось с близостью КР спектра решеточных колебаний спектру талька [6]. По данным монокристалльного анализа, структура уточнена в модели триоктаэдрической слюды (простр. гр. $C2/m$) и состоит из параллельных (001) Т—О—Т слоев, включающих реберно-связанные MgO_6 -октаэдры и примыкающие к ним сетки SiO_4 -тетраэдров [7]. Молекулы H_2O располагаются между слоями Т—О—Т и координируются атомами кислорода шестерных тетраэдрических колец, подобно катиону K^+ в флогопите. Параметры моно-

клинной ячейки при нормальных условиях составляют: $a = 5,323(1)$, $b = 9,203(1)$, $c = 10,216(1)$ Å, $\beta = 99,98(1)^\circ$, $V = 492,9(2)$ Å³ и близки к флогопиту [7, 8].

Отличительной чертой 10 Å фазы является разупорядоченность и неопределенная заселенность межслоевых позиций молекул H₂O ($x = 0,6-2$), связываемая с разной длительностью синтеза и изменением гидратированного состояния при закалке [5—7, 9]. Термодинамический подход (комбинация PT -уравнения состояния 10 Å фазы с наклоном Клапейрона линии ее дегидратации) в качестве наиболее подходящего значения дает $x \sim 1,0$ [10], что совпадает с оценкой содержания H₂O по данным монокристаллической дифрактометрии [7]. Подчеркнем, что все предыдущие определения содержания H₂O в 10 Å 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 °С. Полученные данные позволили уточнить параметры решетки и структуру равновесной 10 Å фазы, а также оценить содержание H₂O.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический тальк (Шабровское м-ние, Урал) состава Mg_{2,94}Fe_{0,05}Al_{0,05}Si_{3,97}O₁₀(OH)₂ (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) загружали вместе с дистиллированной водой в ячейку высокого давления с алмазными наковальнями резистивного нагрева Diacell HeliosDAC. Нагрузку на наковальни передавали газовой мембраной — полым металлическим кольцом, расширяющимся при наполнении сжатым гелием. Давление в ячейке прокалибровано по дифракционным пикам золота, также помещенного в ячейку. Температуру в ячейке измеряли с помощью термодпары, соприкасающейся с одной из наковален вблизи рабочей площадки. Дифракционные измерения проводили на 4-м канале ускорителя ВЭПП-3 СЦСТИ при Институте ядерной физики СО РАН [11]. Рентгеновский пучок ($\lambda = 0,3685$ Å), урезанный коллиматором до диаметра 0,2 мм, прецизионно центрировали на образце с помощью рентгенчувствительной видеокамеры. Дифрагированное излучение регистрировали двухкоординатным детектором MAR345 с разрешением 0,1 мм. Съёмку начинали спустя 4 ч после выхода в температурный режим реакции (450 °С, 4 ГПа), в течение 15 ч записаны три дебаеграммы продуктов реакции гидратации талька. Дебаеграммы интегрировали с помощью программы FIT2D [12]. Полученные дифракционные профили анализировали методом Ритвельда с использованием пакета программ GSAS [13] для уточнения параметров решетки, координат атомов и заселенности межслоевой водной позиции в структуре 10 Å фазы. В качестве исходной структуры взяты данные монокристаллического анализа 10 Å фазы при нормальных условиях (простр. гр. $C2/m$ [7]). Расстояния Si—O и Mg—O были ограничены в пределах 1,60—1,63 и 2,09—2,12 Å соответственно. Изотропные тепловые параметры и координаты атомов уточнялись попеременно в течение нескольких циклов, далее уточнялись только координаты. Данные уточнения структуры 10 Å фазы при 450 °С и 4 ГПа и межатомные расстояния приведены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1

Данные уточнения структуры 10 Å фазы при 450 °С и 4 ГПа

Длина волны λ	Интервал 2θ , град.	Число переменных	Число пиков	R_p	R_F^2	χ^2
0,3685 Å	4—22	20	313	0,01	0,06	0,53
Простр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å	β , град.	V , Å ³	
$C2/m$	5,234(1)	9,053(2)	10,87(1)	99,2(1)	508,5(6)	

О к о н ч а н и е т а б л . 1

Атом	x/a	y/b	z/c	Заселен- ность	U_{iso}	Атом	x/a	y/b	z/c	Заселен- ность	U_{iso}
Si	0,587(2)	0,168(1)	0,243(1)	1,0	0,03	O2	0,544(2)	0,0	0,193(1)	1,0	0,05
Mg1	0,0	0,5	0,5	1,0	0,01	O3	0,627(2)	0,172(1)	0,392(1)	1,0	0,02
Mg2	0,0	0,841(1)	0,5	1,0	0,01	O4	0,132(2)	0,0	0,384(1)	1,0	0,02
O1	0,851(2)	0,223(1)	0,192(1)	1,0	0,05	Ow	0,08(1)	0,0	0,10(1)	0,49(1)	0,15

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в структуре 10 \AA фазы при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и 4 ГПа (\AA)
и некоторые геометрические параметры T—O—T слоев

Si—O1	1,65(1)	Mg2—O3×2	2,11(1)	Угол дитригонального вращения λ	$20,7^\circ$
Si—O1	1,61(1)	Mg2—O3×2	2,10(1)	Угол уплощения октаэдров ψ	$55,5^\circ$
Si—O2	1,62(1)	Mg2—O4×2	2,11(1)	Толщина октаэдрического слоя	$2,44 \text{ \AA}$
Si—O3	1,60(1)	$\langle \text{Mg2—O} \rangle$	2,11	Расстояние между T—O—T слоями	$4,20 \text{ \AA}$
$\langle \text{Si—O} \rangle$	1,62	Ow—O1×2	2,6(1)		
Mg1—O3×4	2,12(1)	Ow—O1×2	3,0(1)		
Mg1—O4×2	2,13(1)	Ow—O2	2,5(1)		
$\langle \text{Mg1—O} \rangle$	2,12	Ow—O2	3,1(1)		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Однотипность полученных дебаграмм (рис. 1) свидетельствует о достижении равновесия в течение первых часов после выхода в режим реакции, что совпадает с данными [14] о скорости протекания реакции гидратации талька. Признаками прохождения реакции являются исчезновение базального пика талька на $2,2^\circ$ (рис. 2), а также появление мелкозернистого агрегата вместо крупных пластинок талька и отсутствие воды в разгруженной ячейке. Заметное уширение пиков новообразованной 10 \AA фазы по сравнению с исходным тальком связано с высокой



Рис. 1. Дебаграмма 10 \AA фазы при 450°C и 4 ГПа

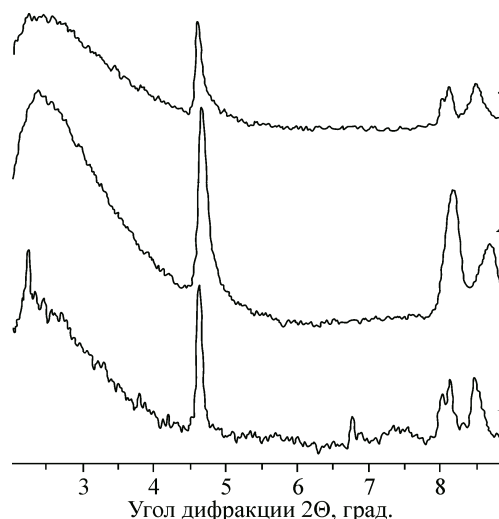


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы исходного талька при нормальных условиях (1), 10 \AA фазы при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и 4 ГПа (2) и разгруженного образца при нормальных условиях, через несколько месяцев после синтеза (3)

температурой образца, а также, вероятно, с низкой кристалличностью и частичной неупорядоченностью новой фазы.

Параметры моноклинной ячейки 10 \AA фазы a и b (см. табл. 1) в целом соответствуют параметрам исходной структуры [7] с учетом их сжимаемости [15], однако параметр c примерно на 10 % превышает расчетное значение, а также максимальное значение $10,6 \text{ \AA}$ (при нормальном давлении), известное для этой фазы [4]. Судя по тому, что температурный вклад в объемный эффект незначителен для 10 \AA фазы по сравнению с давлением [15], вряд ли он может сказаться на таком заметном увеличении параметра c . Причина здесь может быть в частичной неупорядоченности упаковки слоев Т—О—Т 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 неупорядоченное чередование тальковой и флогопитовой упаковки слоев Т—О—Т в рамках одной фазы. По нашей оценке, содержание талькового компонента в 10 \AA фазе составляет около 5 %; такая частичная неупорядоченность 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 (рис. 3, 4) использовали только одну структурную модель 10 \AA фазы. Повторим, что именно флогопитовая модель, предложенная в [7], наиболее соответствует экспериментальной дифрактограмме, полученной при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и 4 ГПа. В этой модели шестерные тетраэдрические кольца соседних слоев Т—О—Т располагаются друг под другом, а не смещены, как в тальке. Геометрия слоев Т—О—Т в уточненной нами структуре (см. табл. 2) в целом соответствует триоктаэдрической слюде, однако по ряду параметров отличается от исходной структуры 10 \AA фазы [7]. Расстояния Mg—O слегка увеличены (2,11 по сравнению с $2,08 \text{ \AA}$ в [7]) и соответственно увеличена толщина октаэдрического слоя (2,44 вместо $2,18 \text{ \AA}$), а также расстояние между слоями Т—О—Т ($4,20$ вместо $3,53 \text{ \AA}$). 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_4 -тетра-

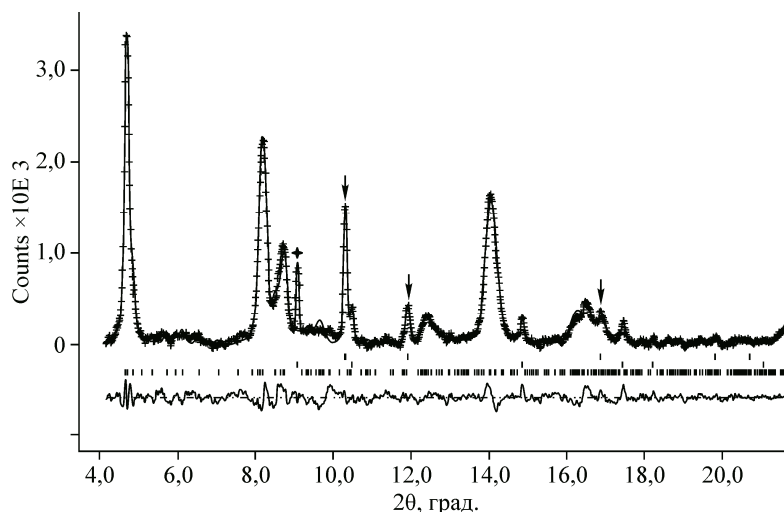


Рис. 3. Результаты уточнения структуры 10 \AA фазы при $450 \text{ }^\circ\text{C}$ и 4 ГПа. Пики золота и никелевого сплава гаскеты отмечены звездочкой и стрелками соответственно. Штрихи под профилем показывают положение рефлексов трех фаз (снизу вверх): 10 \AA фаза, Au^0 , Ni^0 ; внизу — разностная кривая

Рис. 4. Структура 10 Å фазы при 450 °С и 4 ГПа. Линиями показаны короткие расстояния между молекулой H₂O и тетраэдрическими атомами кислорода (см. табл. 2)

эдров в плоскости (001), чему отвечает большой угол дигонального вращения $\lambda = 20^\circ$ (по сравнению с 0° в идеальном шестерном кольце [16]). Такой разворот рассматривается главным образом как способ совмещения октаэдрического и тетраэдрического слоя при несовпадении их латеральных размеров, обусловленном широкими вариациями катионного состава слоев [8]. Однако в случае магний-кремниевого состава слоя Т—О—Т такое несовпадение минимально, и сильный разворот тетраэдров не требуется (в исходной структуре $\lambda = 0,53^\circ$ [7]). Наблюдаемая тригонализация шестерных колец, скорее всего, связана с присутствием вблизи них молекул H₂O.

Положение молекул H₂O в структуре 10 Å фазы моделируется одной общей позицией в центре между слоями [7] или слегка смещенной из центра расщепленной позицией [4]. 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 (см. табл. 2 и рис. 4). 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 10 Å фазе при нормальных условиях [7]. 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.

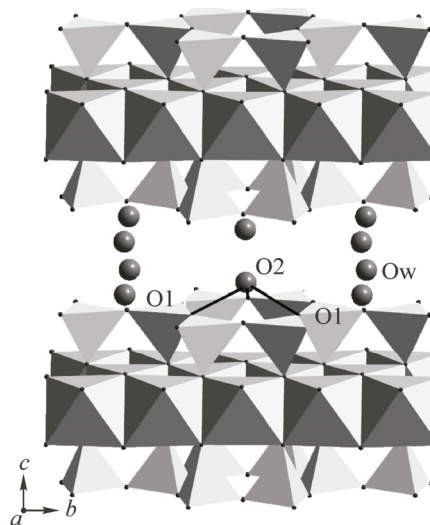
Заметим, что оцененные нами значения изотропных тепловых параметров согласуются с наблюдаемым искажением шестерных колец под влиянием молекул H₂O. По сравнению со значениями U_{iso} , установленными в исходной структуре при нормальных условиях [7], сильнее всего увеличены $U_{изо}$ мостиковых атомов кислорода O1 и O2 в шестерных кольцах и тетраэдрических атомов кремния (см. табл. 1 и рис. 4).

Дифрактограмма образца, снятая при нормальных условиях через несколько месяцев после синтеза (см. рис. 2), характеризуется малоинтенсивными уширенными пиками и отвечает разупорядоченной талькоподобной безводной фазе. Неустойчивость 10 Å фазы, длительность синтеза которой ограничена первыми десятками часов (так называемой фазы короткого синтеза), при нормальных условиях отмечалась и ранее [14, 15]. Обнаруженная нами неупорядоченность упаковки Т—О—Т слоев и присутствие талькового компонента в 10 Å фазе, возможно, является одним из факторов такой неустойчивости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полнопрофильный анализ дифракционных данных *in situ* позволил уточнить структуру 10 Å фазы при 4 ГПа и 450 °С в модели триоктаэдрической слюды с расщепленной позицией межслоевой H₂O. Заселенность этой позиции отвечает одной молекуле воды на формульную единицу, что совпадает с наиболее надежными оценками содержания H₂O в 10 Å фазе при нормальных условиях и может быть использовано в расчетах минеральных равновесий с участием водных магниезильных силикатов в субдукционных *P—T* условиях.

Авторы выражают признательность д.х.н. Ю.В. Сереткину и к.ф.-м.н. С.В. Горяйнову за обсуждение результатов.



Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-05-00185), а также Минобрнауки России (проект № 14.В25.31.0032) и РФФ (№ 14-13-00834).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schmidt M.W., Poli S. // Earth Planet. Sci. Lett. – 1998. – **163**. – P. 361.
2. Rupke L.H., Morgan J.P., Hort M. et al. // Earth. Planet. Sci. Lett. – 2004. – **223**. – P. 17.
3. Ohtani E., Litasov K., Hosoya T. et al. // Phys. Earth. Planet. Inter. – 2004. – **143-144**. – P. 255.
4. Fumagalli P., Stixrude L., Poli S. et al. // Earth. Planet. Sci. Lett. – 2001. – **186**. – P. 125.
5. Yamamoto K., Akimoto S. // Am. J. Sci. – 1977. – **277**. – P. 288.
6. Bauer J.F., Sclar C.B. // Am. Miner. – 1981. – **66**. – P. 576.
7. Comodi P. // Am. Miner. – 2005. – **90**. – P. 1012.
8. Brigatti M.F., Guggenheim S. // Rev. Miner. Geochem. – 2002. – **46**. – P. 1.
9. Wunder B., Schreyer W. // J. Petrol. – 1992. – **33**. – P. 877.
10. Pawley A.R., Chinnery N.J., Clark S.M. et al. // Contrib. Miner. Petrol. – 2011. – **162**. – P. 1279.
11. Ancharov A.I., Manakov A.Yu., Mezentsev N.A. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. – 2001. – **470**. – P. 80.
12. Hammersley A.P., Svensson S.O., Hanfland M. et al. // High Pressure Res. – 1996. – **14**. – P. 235.
13. Larson A.C., Von Dreele R.B. General structure analysis system (GSAS). Report LAUR, Los Alamos National Lab, New Mexico, 2000.
14. Chinnery N.J., Pawley A.R., Clark S.M. // Science. – 1999. – **286**. – P. 940.
15. Pawley A.R., Welch M.D., Lennie A.R. et al. // Am. Miner. – 2010. – **95**. – P. 1671.
16. Hazen R.M., Wones D.R. // Am. Miner. – 1972. – **57**. – P. 103.