

**ОСОБЕННОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРПЕНТИНА В ГЛУБИННЫХ УСЛОВИЯХ
В ПРИСУТСТВИИ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ:
КР-ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ**

А.Ю. Лихачева,^{1,2} С.В. Горяйнов,¹ С.В. Рашенко,^{1,2,3} О.Г. Сафонов^{4,5}

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева” СО РАН, Новосибирск;

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера” СО РАН, Новосибирск;

³ Новосибирский государственный университет, Новосибирск;

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского” РАН;

⁵ Московский государственный университет, Москва

E-mail: alih@igm.nsc.ru

**THE FEATURES OF DECOMPOSITION OF SERPENTINE IN SUBSURFACE
CONDITIONS IN THE PRESENCE OF ALKALI CHLORIDES: RAMAN STUDY AT HIGH
PRESSURE AND TEMPERATURE**

A.Yu. Likhacheva,^{1,2} S.V. Goryainov,¹ S.V. Rashchenko,^{1,2,3} O.G. Safonov^{4,5}

¹ Federal State Budgetary Institution of Science “Institute of Geology and Mineralogy n.a. V.S. Sobolev” of SB of the RAS, Novosibirsk, Russia;

² Federal State Budgetary Institution of Science “Institute of Nuclear Physics n.a. G.I. Budker” of SB of the RAS, Novosibirsk, Russia;

³ Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia;

⁴ Federal State Budgetary Institution of Science “Institute of Experimental Mineralogy n.a. Academician D.S. Korzhinskiy” of the RAS, Chernogolovka, Russia;

⁵ Moscow State University, Moscow, Russia

E-mail: alih@igm.nsc.ru

Методом *in situ* КР-спектроскопии с использованием нагреваемой алмазной ячейки исследовано поведение серпентина (хризотила) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ в присутствии NaCl при 100-400°C и 10 кбар. Аморфизация, наступающая при 150°C, сопровождается ростом фаз – продуктов дегидратации серпентина при повышении температуры до 390°C. В отличие от ассоциации «талк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ + форстерит Mg_2SiO_4 », характерной для дегидратации серпентина в системе, не содержащей соль, в нашем эксперименте наблюдается образование только безводных фаз – форстерита, энстатита $MgSiO_3$ и SiO_2 . Такая «сухая» ассоциация, как и снижение температуры дегидратации примерно на 200°C по сравнению с системой, не содержащей соль, обусловлены уменьшением активности H_2O во флюиде в присутствии NaCl.

The behaviour of serpentine (chrysotile) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ in the presence of NaCl was studied via *in situ* Raman spectroscopy combined with resistively heated diamond cell at 100-400°C and 10 kbar. Amorphisation, observed at 150°C, is followed by the formation of serpentine dehydration products upon the temperature increase up to 390°C. In contrast to the assemblage of talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ and forsterite Mg_2SiO_4 , which is characteristic of serpentine dehydration in salt-free system, we observe the formation of anhydrous phases, i.e. forsterite, enstatite $MgSiO_3$ and SiO_2 , only. Such dry assemblage, as well as the decrease of the dehydration temperature down to about 200°C compared to salt-free system, is caused by the decrease of H_2O activity of the fluid in the presence of NaCl.

Реакции разложения серпентина важны для моделирования метаморфических процессов в зонах субдукции. С дегидратацией серпентина - основной составляющей основания

океанической плиты - связывают масштабные выделения воды в зоне субдукции, вызывающие плавление пород мантийного клина и островодужный магматизм [1]. Реакции десерпентинизации, обладая большим объемным эффектом, рассматриваются также как одна из причин сейсмической активности в зонах субдукции [2].

При давлении 2-10 кбар граница реакции «серпентин (хризотил) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow$ форстерит Mg_2SiO_4 + тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ » определена в области 450-550°C [3]. Однако температура дегидратации сильно зависит от активности H_2O в сосуществующем флюиде, которая, в свою очередь, регулируется количеством растворенных в водном флюиде солей. На примере реакции «брусит $Mg(OH)_2 \rightarrow$ периклаз $MgO + H_2O$ » показано эффективное уменьшение активности H_2O в присутствии $NaCl$, приводящее к значительному (на сотни градусов) снижению температуры дегидратации в области давлений 2-15 кбар [4]. Поскольку концентрированные водно-солевые флюиды играют значительную роль в процессах метаморфизма в зоне субдукции [5], важно оценить смещение температуры дегидратации серпентина в присутствии щелочного хлорида.

Природный хризотил (м-ние Сэтфорд, Канада) в смеси с $NaCl$ загружался в алмазную ячейку с резистивным нагревом (EasyLab) и подвергался ступенчатому нагреву от 100°C до 400°C при давлении около 10 кбар. КР-спектры хризотила возбуждались неодимовым лазером в линии 532 нм и записывались CCD детектором в области 70-1200 cm^{-1} с разрешением 2.5 cm^{-1} на спектрометре Horiba Jobin Yvon LabRam HR800.

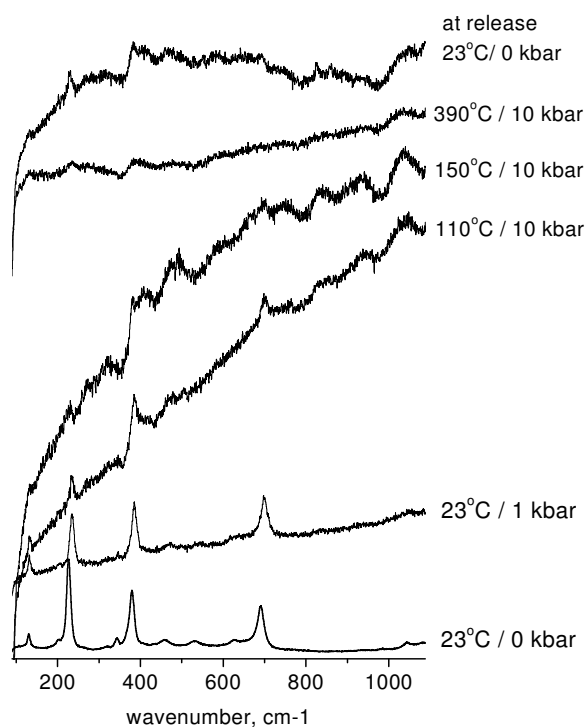


Рис. 1 - КР-спектры хризотила в области колебаний магнезиально-силикатных слоев при повышении давления и температуры

Спектры хризотила, снятые при повышении температуры, приведены на рис.1, детальное сравнение спектров исходного хризотила и продуктов его разложения дано на рис.2. На фоне растущей с повышением температуры люминесценции спектр исходного хризотила сохраняется до 100°C. При 150°C наблюдается практически полная аморфизация с сохранением слабых максимумов основных полос хризотила на 390 и 700 cm^{-1} . Отметим, что характерной особенностью Mg-силикатов является замедленная кинетика их разложения [6], особенно в безводных системах, как в нашем случае. С другой стороны, аморфизация силикатов при высоком давлении часто рассматривается как начальный этап перехода в стабильную фазу [7]. Учитывая это, наблюдаемую при 150°C аморфизацию хризотила следует считать началом его разложения. Для сравнения, в эксперименте в бессолевой системе необратимая аморфизация хризотила наблюдалась при 400°C на давлении 30-40 кбар, т.е. примерно на 100°C ниже границы его разложения.

При дальнейшем повышении температуры до 390°C детали спектра становятся неразличимы, и анализ степени прохождения реакции разложения хризотила и ее продуктов можно провести только по спектру, снятому после снижения температуры и давления до комнатных условий (рис.2). Несмотря на сохранение высокого фона люминесценции, в спектре различаются слабые максимумы, отвечающие как исходному хризотилу, так и новообразованным фазам. Сравнение со спектрами известных минералов показывает, что в образце присутствуют форстерит, энстатит и кварц, а также, вероятно, аморфный кремнезем с широкой полосой в области 400 см⁻¹ [8]. Наблюдаемая ассоциация, включая исходный хризотил, отвечает промежуточной стадии его разложения. Интересно, что смесь форстерита с

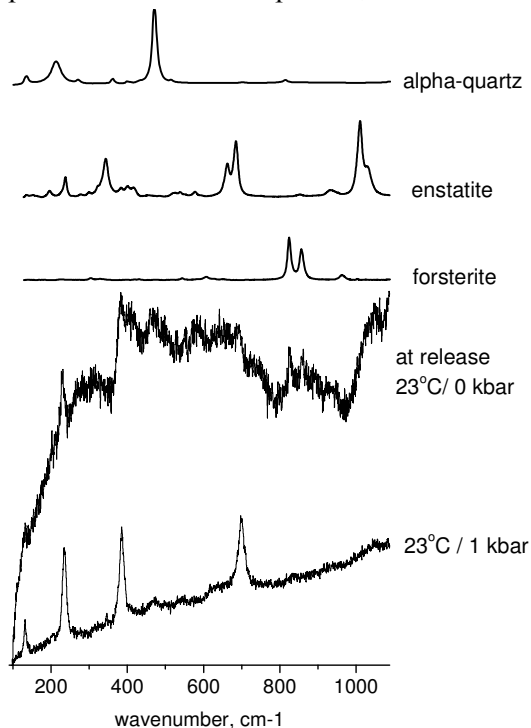


Рис. 2 - КР-спектры хризотила до и после выдержки при 10 кбар /390°C, в сравнении со спектрами форстерита, энстатита и кварца (база данных RRUFF).

кварцем является неравновесной в силу их контрастного состава и, очевидно, отражает общую неравновесность фазового состава образца. Можно предполагать, что образующийся по «нормальной» схеме разложения хризотила тальк, из-за низкой активности воды, созданной NaCl, разлагается на энстатит и SiO₂.

Таким образом, присутствие NaCl сильно влияет как на температуру начала разложения хризотила, так и на состав продуктов реакции. Снижение температуры дегидратации примерно на 200°C по сравнению с системой, не содержащей соль, как и образование только безводных фаз, очевидно, обусловлены резким уменьшением активности H₂O в присутствии NaCl.

Работа поддержана РФФИ (грант 18-05-00312) и Минобрнауки (проект RFMEFI62117X0012).

Список использованных источников:

1. Schmidt M. W., Poli S. // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 1998. - 163(1). - 361.
2. Hyndman R. D., Peacock S. M. // *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2003. - 212(3). - 417.
3. Ulmer P., Trommsdorf V. in: Y.-W. Fei, C. Bertka, B.O. Mysen (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High-Pressure Experimentation*, The Geochemical Society, Special publication, 1999.- No. 6. - p. 259.
4. Aranovich L. Y., Newton R. C. // *Contrib. Mineral. Petrol.*, 1997. - 127(3).- 261.
5. Kendrick M. A., Hémond C., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L., Devey C. W., Rodemann T., Perfit M. R. // *Nature Geosci.*, 2017. - 10(3).- 222.
6. Калинин Д.В., Зубков М.Ю. // *Геол. геофиз.*, 1981. - № 9. - 73.
7. Peral I., Iniguez J. // *Phys Rev. Lett.*, 2006. - 97 225502.
8. Chlignui M., Guimbretiere G., Canizares A., Matzen G., Vaills Y. // <hal-00520823>, 2010.