

5<sup>ая</sup> Международная конференция

«Триггерные эффекты в геосистемах»

4-7 июня 2019, Москва, Россия



Структурные превращения нано-  
защемленной воды при высоких  
давлениях: потенциальный механизм  
триггерных эффектов в зонах субдукции

**А.А. Цуканов\***, Е.В. Шилько, **С.Г. Псахье**

Институт физики прочности и материаловедения  
СО РАН, Томск, Россия

# Сергей Григорьевич Псахье



ВЕЧНАЯ ПАМЯТЬ

# Структура доклада

## I. Глубинный цикл воды

- Супер-гидратированное состояние минералов
- ТД условия в зоне холодной субдукции
- Нано-ограниченная океаническая вода

## II. Описание модели

- Структура слоистых гидроксидов металлов
- Модельная система, граничные условия
- Молекулярная динамика, силовое поле
- Допущения и недостатки модели

## III. Результаты и обсуждение

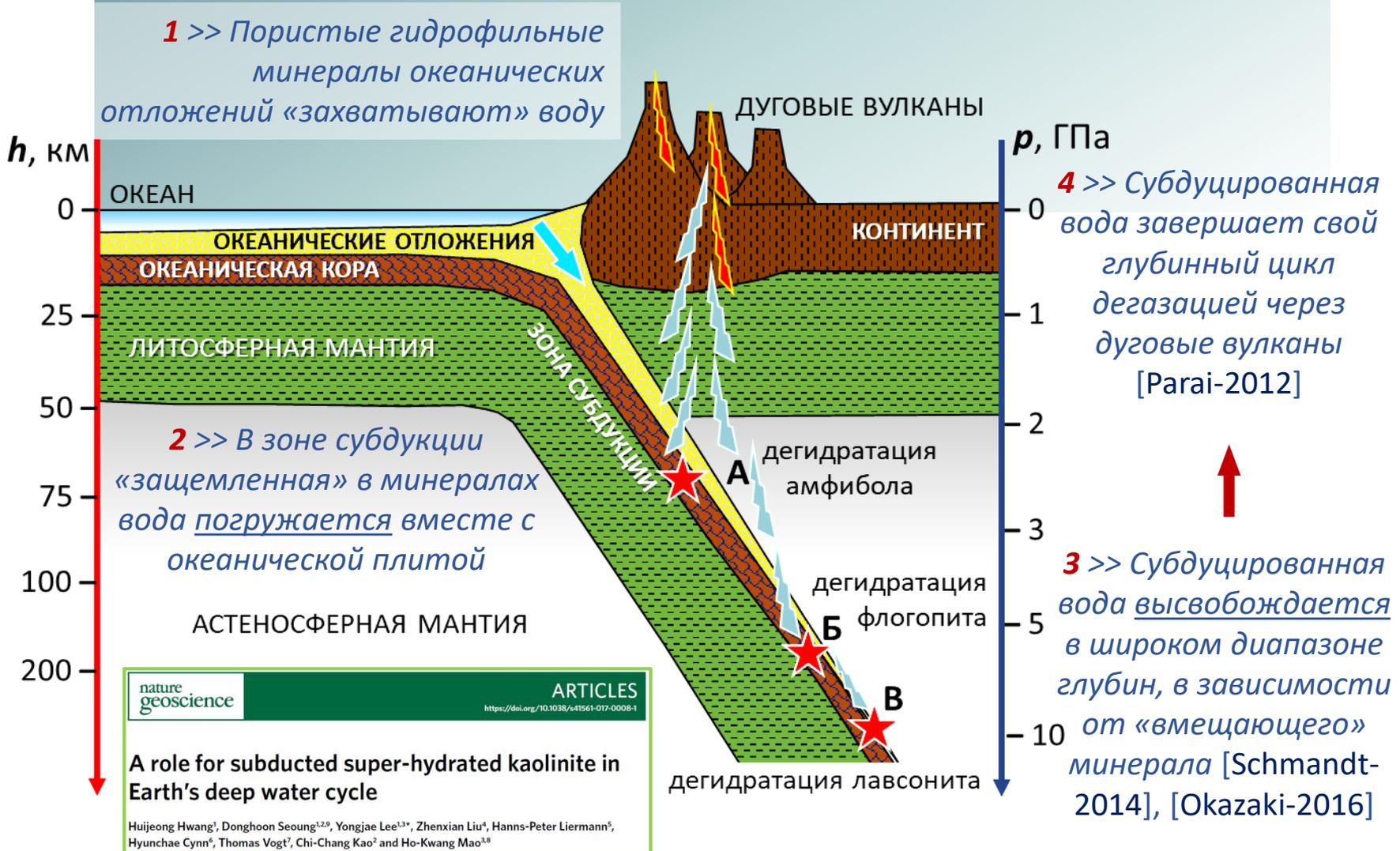
- Кристаллизация нано-ограниченной воды под давлением
- Фазовые переходы, структура, свойства
- $\delta$ -образное увеличение (скачки) сжимаемости воды
- Потенциальный механизм триггерных эффектов

## IV. Заключение

# Глубинный цикл воды

- Вода является одним из самых распространенных соединений верхних геосфер Земли – не только гидросферы и атмосферы, но и земной коры.
- Вода участвует в различных геодинамических процессах, происходящих в широком диапазоне глубин:
- Водные массы, захваченные пористыми минералами океанических отложений и океанической плиты, в процессе субдукции могут погружаться под край континентальной коры на большие глубины, достигая верхней мантии и переходной зоны (например, [Ohtani-2009]).

# Глубинный цикл воды



# Глубинный цикл воды

## Супер-гидратированное состояние минералов

1. Высокие давления порядка  $10^9$ - $10^{10}$  Па, типичные для глубин десятков-сотен километров, приводят к уплотнению минералов со значительным уменьшением их пористости.
2. В таких условиях формируются наноразмерные поры.
3. При экстремальных гигапаскальных давлениях может происходить индуцированное давлением проникновение воды в гидрофильные слоистые материалы [Talyzin-2008].

В частности, под воздействием высокого давления молекулы воды интеркалируются в межслоевую область глинистых минералов, таких как каолинит (при ~2.7 ГПа) [Hwang-2017] и гекторит натрия (при ~1.7 ГПа) [You-2013], образуя супер-гидратированные фазы этих минералов.

Angewandte  
125  
Chemie

DOI: 10.1002/ange.201210060

High-Pressure Chemistry

Pressure-Induced Water Insertion in Synthetic Clays\*\*

Shujie You, Daniel Kunz, Matthias Stöter, Hussein Kalo, Bernd Putz, Josef Brey, \* and Alexandr V. Talyzin\*

Graphite Oxide

DOI: 10.1002/anie.200802860

Colossal Pressure-Induced Lattice Expansion of Graphite Oxide in the Presence of Water\*\*

Alexandr V. Talyzin, \* Vladimir L. Solozhenko, Oleksandr O. Kurakevych, Tamás Szabó, Imre Dékány, Alexandr Kurnosov, and Vladimir Dmitriev

nature  
geoscience

ARTICLES

<https://doi.org/10.1038/41561-017-0008-1>

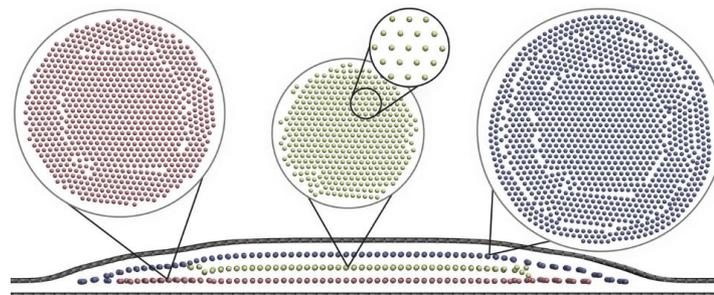
A role for subducted super-hydrated kaolinite in Earth's deep water cycle

Huijeong Hwang<sup>1</sup>, Donghoon Seoung<sup>1,2\*</sup>, Yongjae Lee<sup>1,3\*</sup>, Zhenxian Liu<sup>4</sup>, Hanns-Peter Liermann<sup>5</sup>, Hyunjae Cynn<sup>6</sup>, Thomas Vogt<sup>7</sup>, Chi-Chang Kao<sup>2</sup> and Ho-Kwang Mao<sup>1,8</sup>

# Постановка задачи

1. Физические (механические) свойства минерала в «супергидратированном» состоянии определяются не только свойствами матрицы (скелета), но и свойствами (нано)защемленной воды.
2. Поведение материи в ограниченном объеме (в частности, в состоянии с уменьшенной «эффективной размерностью» пространства) – не тривиально и значительно отличается от материи в свободном/объемном состоянии.

Пример– **Crystalline structure of nanoconfined Ar**  
[Iakovlev E., Zhilyaev P., & Akhatov I. (2017).  
Atomistic study of the solid state inside graphene  
nanobubbles. Scientific reports, 7(1), 17906.]



- «Структура определяет свойства» ~ Бутлеров А.М. => Свойства (нано)защемленной воды также определяются ее структурой – структурой на молекулярном уровне.

>> Мы исследовали на молекулярном уровне структуру и свойства воды в (нано)стесненном состоянии в модельном гидрофильном слоистом минерале в диапазоне давлений 0.1-10 ГПа.

# Выбор модельного минерала

Группа слоистых гидроксидов металлов с **брусито-подобной** структурой

- Слоистое строение – пачка из параллельных нанолистов (нанослоев)
- Нанослои между собой связаны водородными связями
- На поверхности ОН-группы => гидрофильные
- Межслоевые галереи могут быть гидратированы

Общая химическая формула:

- $Me^{II}(OH)_2$ , где  $Me^{II}$  – двухвалентный металл
- $Me^{II} = \{\mathbf{Mg}$  (брусит),  $\mathbf{Fe}$  (белая ржавчина),  $\mathbf{Ni}$ ,  $\mathbf{Co}$ ,  $\mathbf{Mn}$ ,  $\mathbf{Cd}$  и  $\mathbf{Ca}\}$

[Brindley-1984]

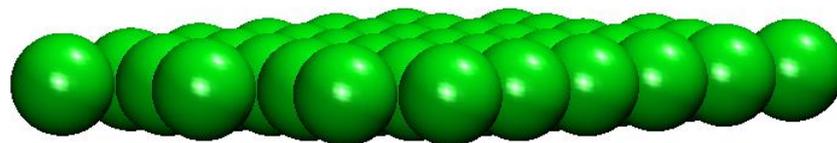
# Описание модели

Строение каждого нанолиста:

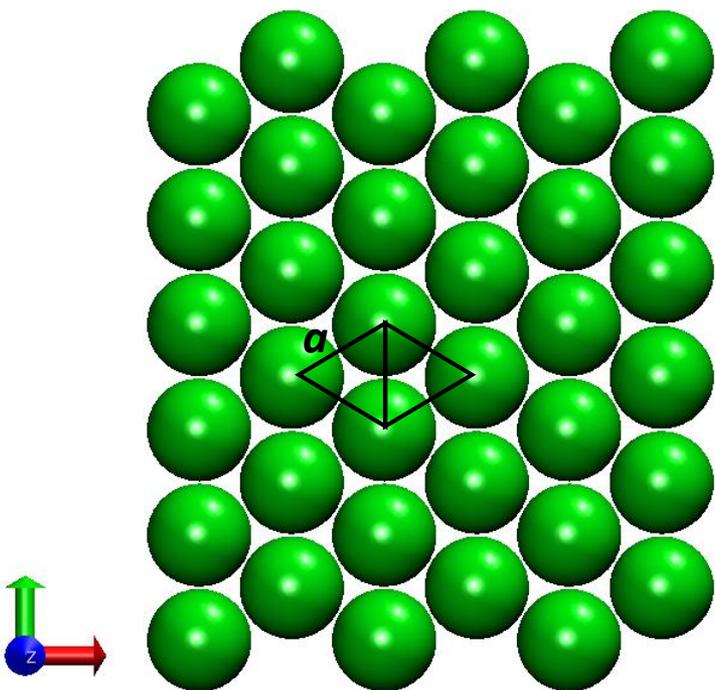
>> центральный атомный слой нанолиста – металл



- Атомы лежат в одной плоскости
- Образуют «треугольную» сетку



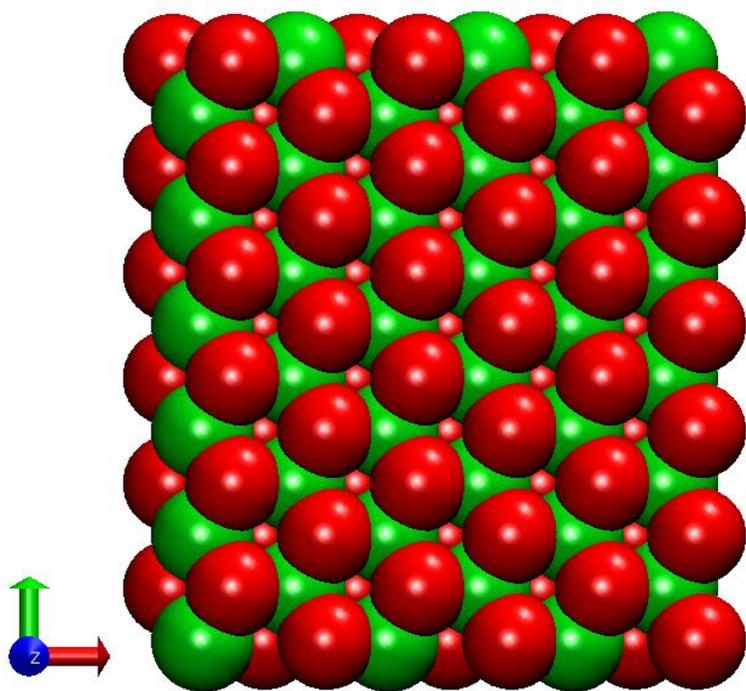
- Параметр решетки  $a$  зависит от элемента  $\text{Me}^{\text{II}}$  (~ от ионного радиуса металла)



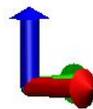
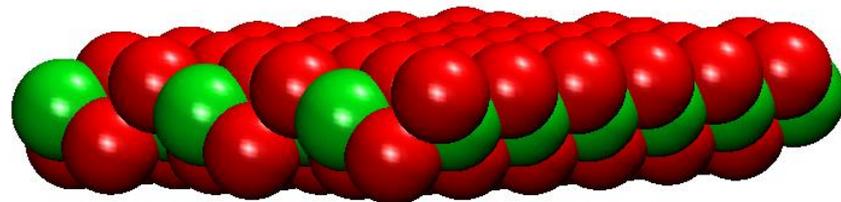
# Описание модели

## Строение каждого нанолиста:

>> атомы O формируют два слоя – по слою с каждой стороны Me



- Координационное число атомов металла 6 (по три кислорода с двух сторон) => формируется октаэдр



- Связи O-Me-O считаются ионными – то есть описываются кулоновским взаимодействием и силами Ван-дер-Ваальса

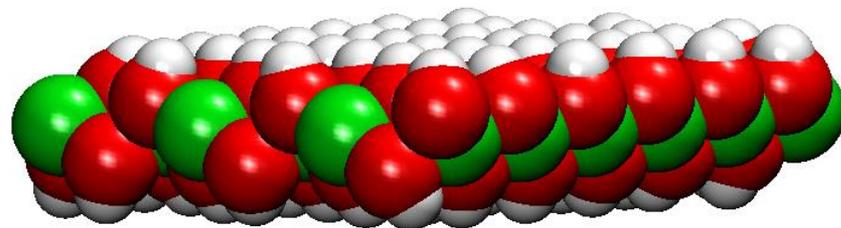
# Описание модели

## Строение каждого нанолиста:

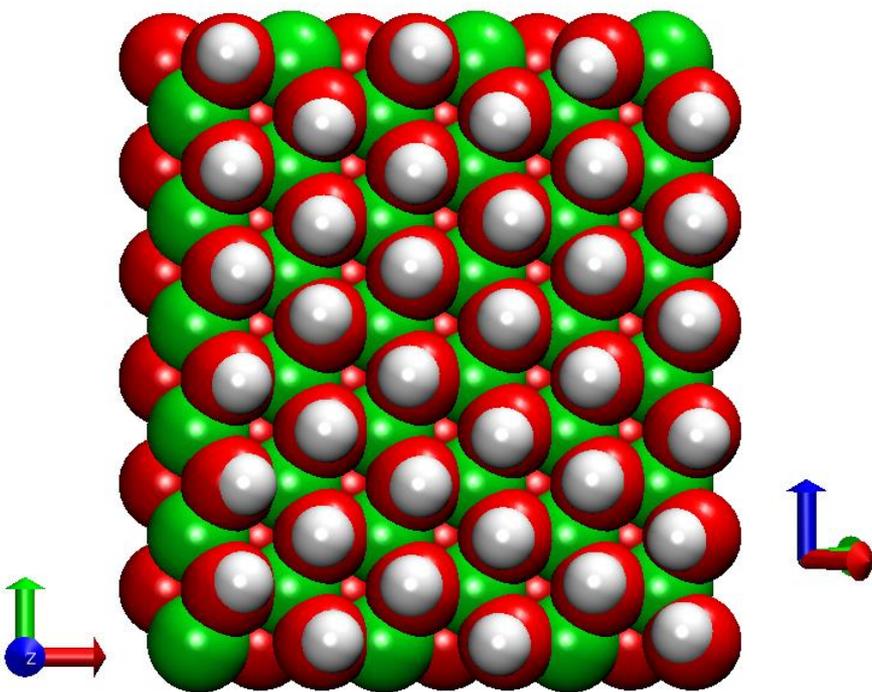
>> внешние слои формируются протонами H, ковалентно связанными с O



- Гидроксидные группы образуют поверхность



- Связь O-H – ковалентная



# Описание модели

>> Зависимость параметров решетки  $a$  и  $c$  от металла  
(данные из [Oswald HR, Asper R (1977) Bivalent metal hydroxides, in Lieth RMA (ed), "Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures," Reidel Pub Co, Holland, pp 77-140]):

Металл	$a$ , Å (expt.)	$\Delta_a$ , %	$c$ , Å
Ni	3.117	-4.4%	4.595
Mg	3.147	-3.5%	4.769
Co	3.173	-2.7%	4.640
Zn	3.194	-2.1%	4.714
Fe	3.262	0	4.596
Mn	3.316	+1.7%	4.732
Cd	3.499	+7.3%	4.701
Ca	3.592*	+10.1%	4.906*

\* = [Busing and Levy, 1957]

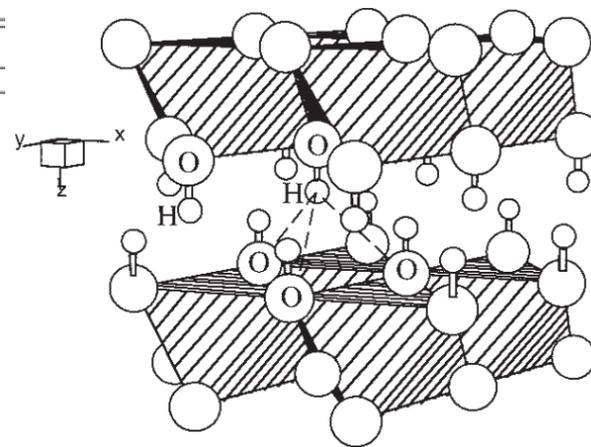
# Описание модели

## Структурная модель

- Структурная модель слоистого гидроксида построена на основе экспериментальных данных, полученных для дейтерированного гидроксида двухвалентного железа Fe(II) [Parise J.B., Marshall W.G., Smith R.I., Lutz H.D. Möller H.: The nuclear and magnetic structure of “white rust” —  $\text{Fe}(\text{OH}_{0.86}\text{D}_{0.14})_2$ . Am. Mineral. 85, 189–193 (2000)]:

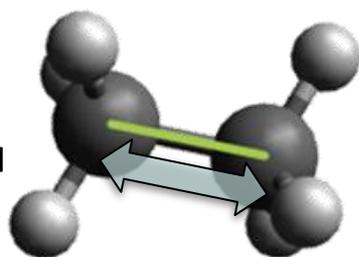
TABLE 1. Selected refined parameters for  $\text{Fe}(\text{OH}_{0.86}\text{OD}_{0.14})_2^*$

	Temperature		
	10 K	150 K	300 K
a (Å)	3.25919(5)	3.26238(5)	3.26515(6)
c (Å)	4.5765(1)	4.5822(1)	4.6013(1)
z(O)	0.2234(1)	0.2226(1)	0.2213(2)
z(H)	0.4202(7)	0.4129(10)	0.4111(13)
Occupancy (H)	0.857(2)	0.863(2)	0.864(2)
$\mu_{\text{Fe}}/\mu_{\text{B}}$	3.50(4)	—	—
$U_{\text{iso}}(\text{Fe})\dagger$	0.22(1)	0.39(1)	0.73(2)
$U_{\text{iso}}(\text{O})\dagger$	0.32(1)	0.45(1)	0.68(2)
$U_{11}(\text{H})\dagger$	4.13(8)	4.37(8)	5.32(11)
$U_{33}(\text{H})\dagger$	2.8(2)	4.0(2)	3.9(3)
$U_{12}(\text{H})\dagger$	2.07(4)	2.18(4)	2.66(6)
$U_{\text{iso}}(\text{H})\dagger$	3.94(7)	4.31(8)	5.0(1)
...			

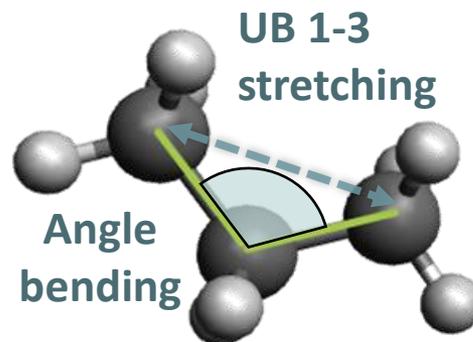


# Описание модели

>> Типичная форма функционала потенциальной энергии в полно-атомных силовых полях для МД:

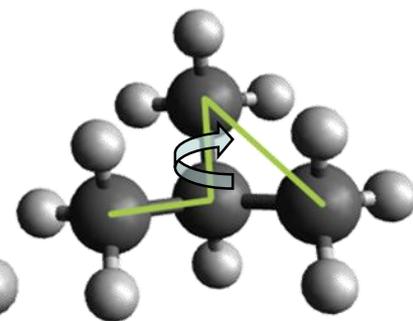


Bond stretching



Angle bending

UB 1-3 stretching

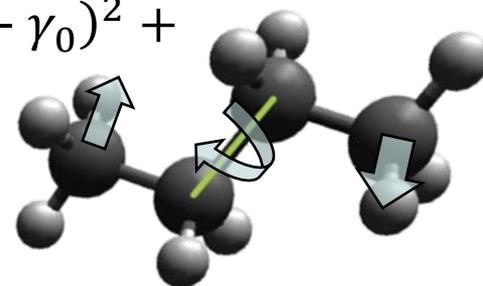


Improper rotation (or inversions)

$$U = \sum_{bonds} k_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} [k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + k_{UB} (s - s_0)^2] +$$

$$+ \sum_{dihedrals} k_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta))^2 + \sum_{impropers} k_\gamma (\gamma - \gamma_0)^2 +$$

$$+ \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{n*n} 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} \right) + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$$



Dihedral (torsion) angle

Lennard-Jones term

Coulombic term

← Unbonded terms

# Описание модели

## Молекулярная динамика, силовое поле

- «Калибровка» МД силовых полей производится из экспериментальных данных, например, по колебательным спектрам молекул и | или фазовым диаграммам, а также по результатам квантово-механических расчетов (DFT или метод Хартри-Фока и др.).
- Для параметризации оксидов и гидроксидов металлов, глинистых минералов и др. существует силовое поле CLAYFF [Cyan-2004].
- Для воды мы использовали трехточечную модель TIP3P [Jorgensen-1983].

# Описание модели

## Молекулярная динамика, силовое поле

- Атомы представляются LJ частицами с парциальными электрическими зарядами
- Использовалась модификация «ClayFF+LJ<sub>H</sub>» для совместимости с TIP3P моделью воды [Tsukanov-2016]

Атом	$\epsilon$ , ккал/моль	$\sigma$ , Å	Q, э
H (вода)	0.046	0.4000135	<b>0.417</b>
O (вода)	0.1521	3.150574	<b>-0.834</b>
Me(II)	9.0298e-07	5.264321	<b>1.05</b>
O (ОН)	0.1554	3.165541	<b>-0.95</b>
H (ОН)	0.046*	0.4000135*	<b>0.425</b>

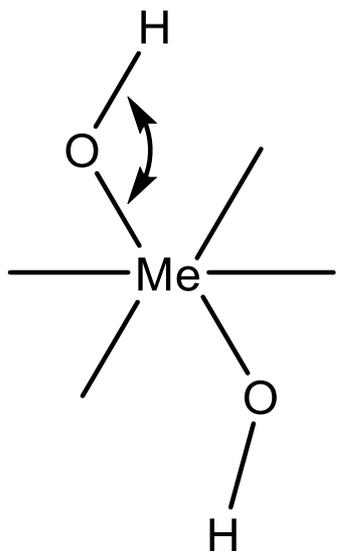
\* были добавлены ненулевые параметры Леннарда-Джонса для гидроксидного водорода

# Описание модели

## Молекулярная динамика, силовое поле



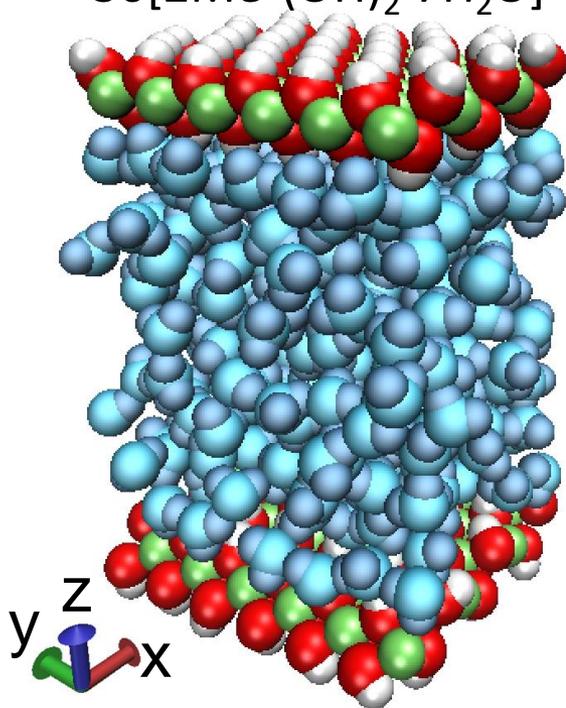
Связь	$k_b$ , ккал/(моль·Å <sup>2</sup> )	$b_0$ , Å
O-H (вода)	450.0	0.9572
O-H (ОН)	554.1349	0.9630



Угол	$k_\gamma$ , ккал/(моль·градус <sup>2</sup> )	$\gamma_0$ , °
H-O-H	30	104.52
Me-O-H	55	109.47

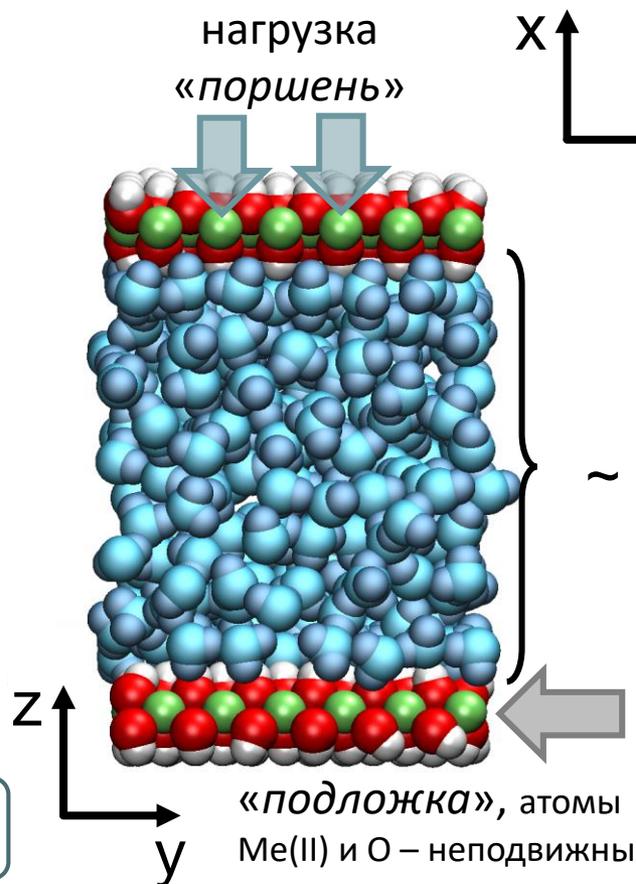
# Модельная система и ГУ

- Слой воды ограничен с двух сторон нанолистами



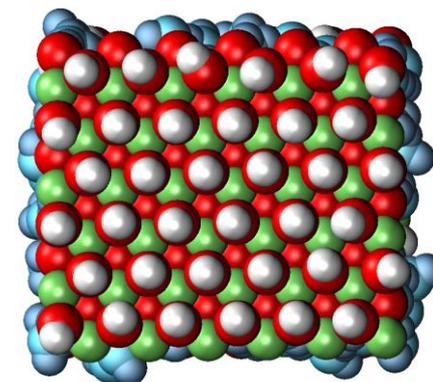
ПГУ вдоль x и y осей

нагрузка  
«поршень»

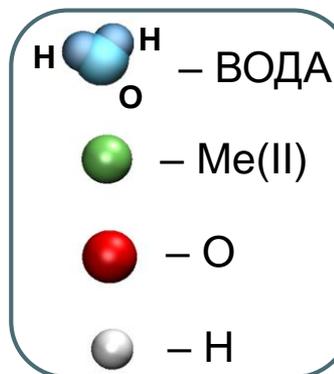


X  
y

$16.965 \times 19.59 \text{ \AA}$



~ 2 нм



# Описание модели

- **Недостатки модели**

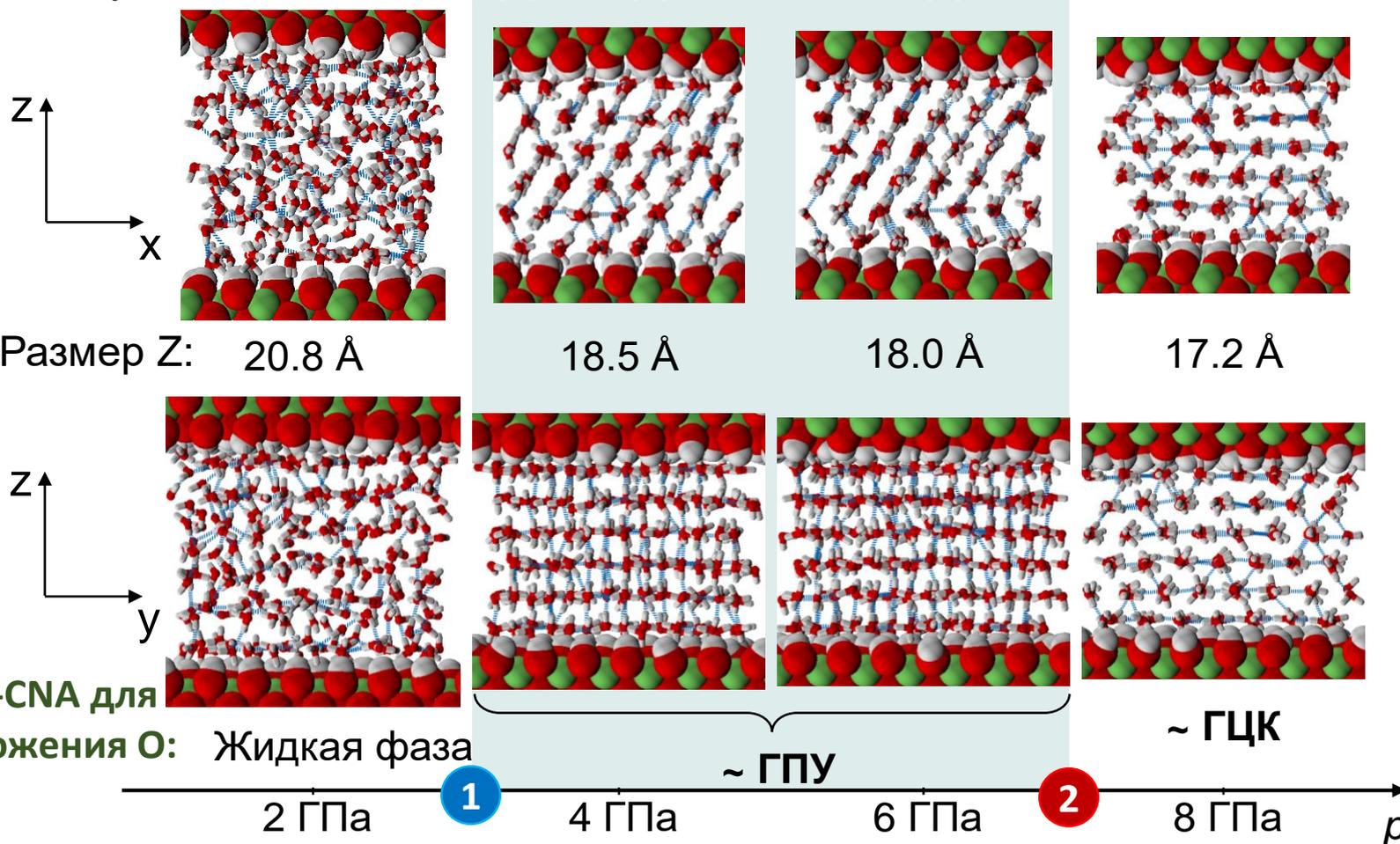
- Модель не учитывает деформацию минерала под давлением (кроме атомов водорода).
- Фиксированное количество молекул воды ( $N = 3.5$ ) на элементарную ячейку минерала.
- Система рассмотрена только при температуре  $T = 310$  К.
- Рассмотрено только одноосное нагружение (вдоль нормали).

- **Допущения модели**

- Параметры TIP3P удовлетворительны для описания воды вплоть до давления 10 ГПа.
- Параметры силового поля CLAYFF (+ LJ для H) удовлетворительны для описания слоистых гидроксидов металлов при давлении до 10 ГПа.

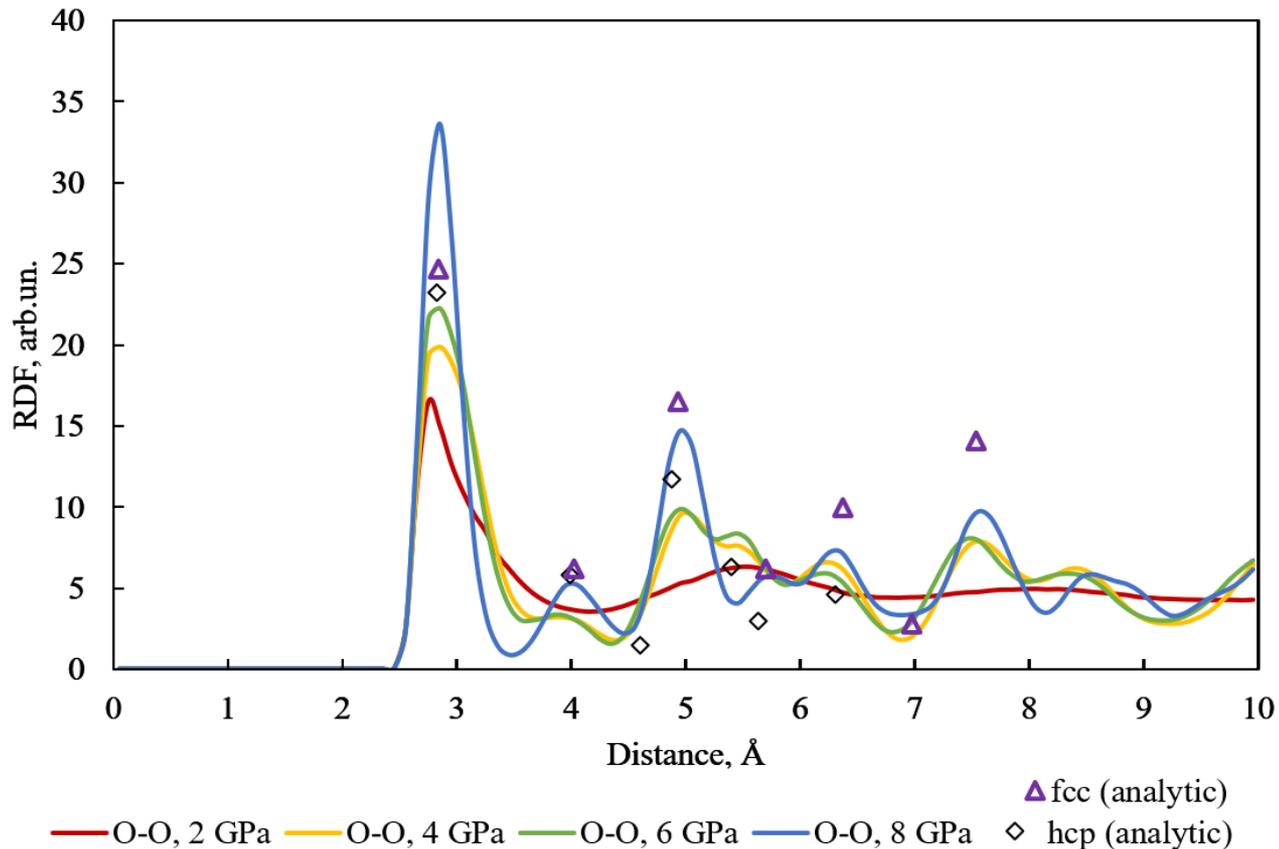
# РЕЗУЛЬТАТЫ

- Исследована структура и физические свойства нанограниченной воды в диапазоне давлений 0.1-10 ГПа



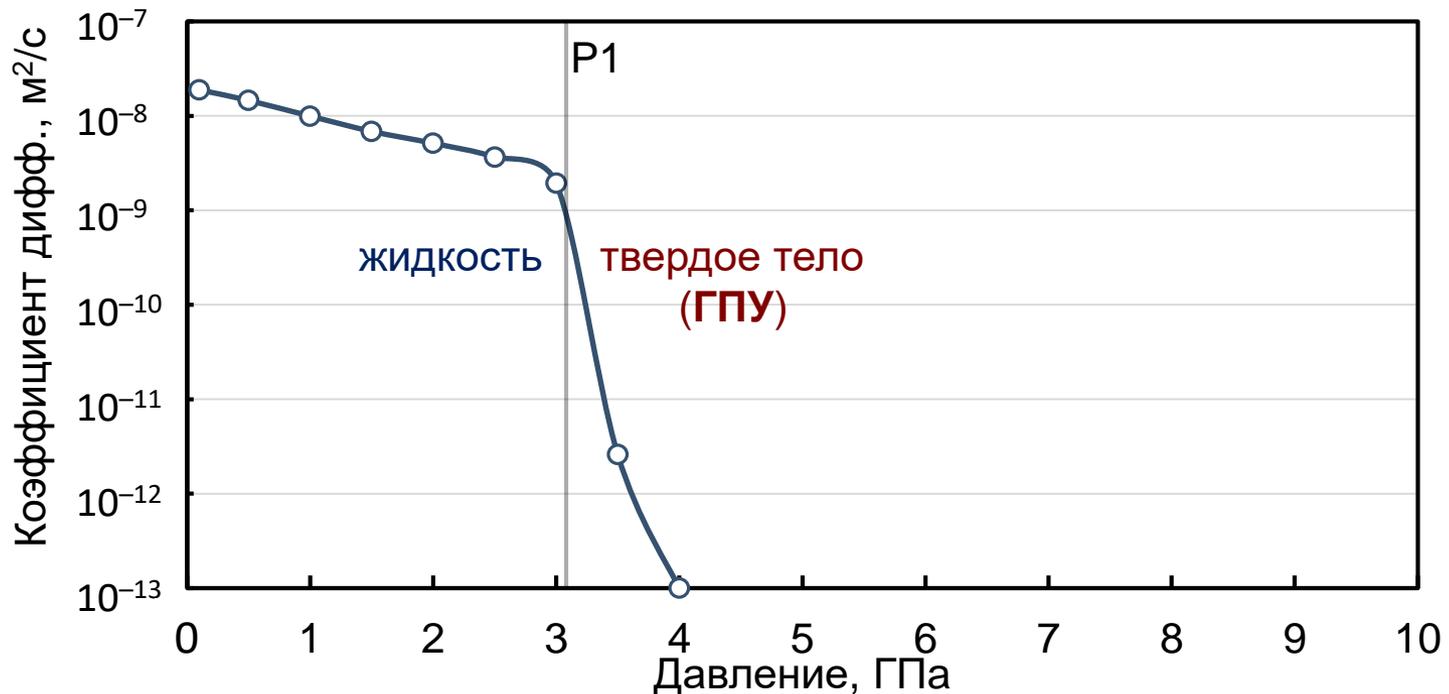
# РЕЗУЛЬТАТЫ

- Изменения структуры прослеживаются и на РФР диаграммах:



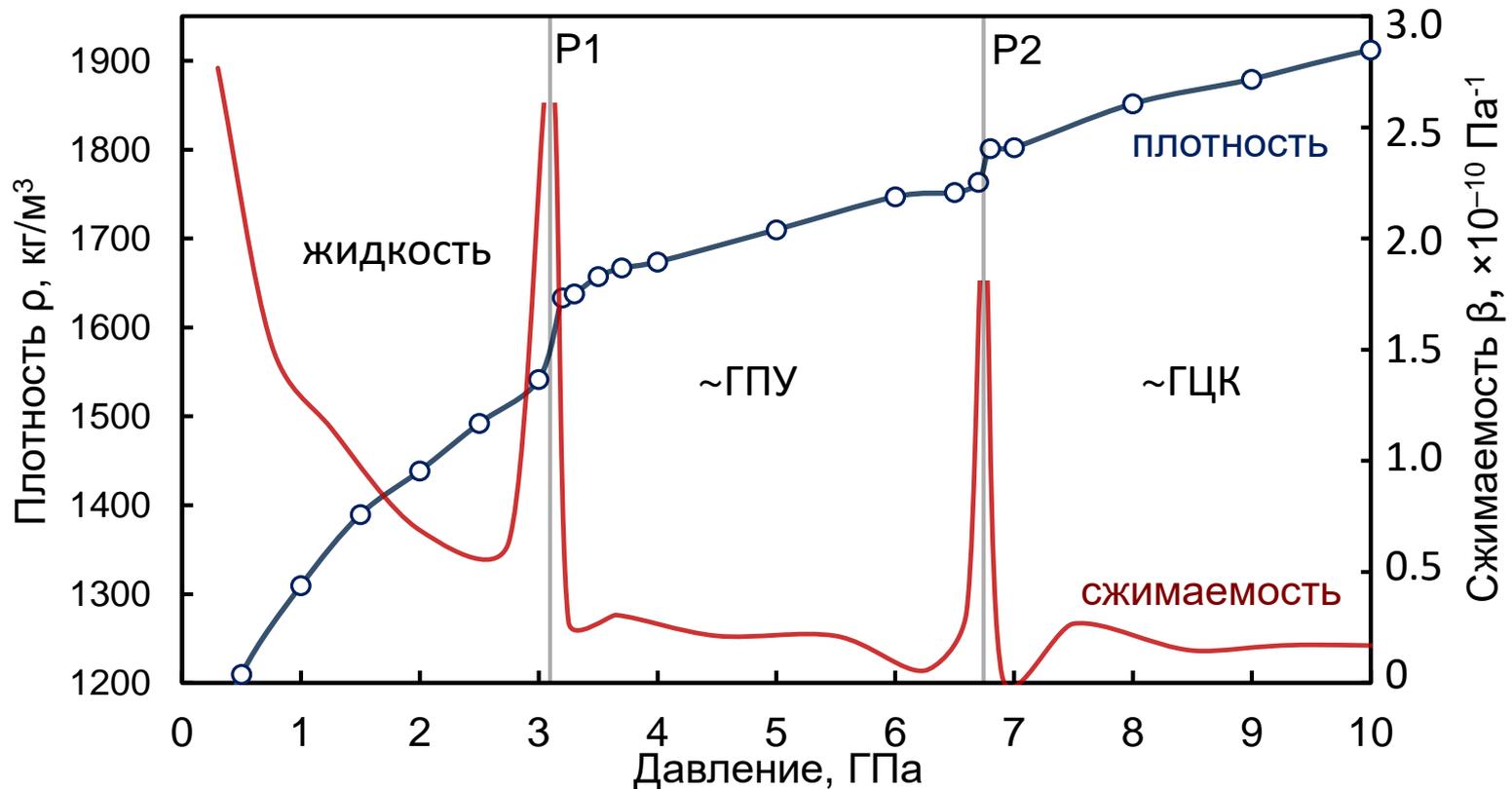
# Кристаллизация

- **Точка P1** ~ 3 ГПа (~80 км): кристаллизация воды под давлением
- **MSD-анализ** => оценка поведения коэффициента диффузии  $D$ :  $P < P1$ ,  $D \sim 10^{-9} - 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ , (для объемной воды эксп.  $2.299 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [Holz-2000])
- **Важно:** при ~2.7 ГПа формируется супергидратированная фаза каолинита  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  по эксп. данным [Hwang-2017]



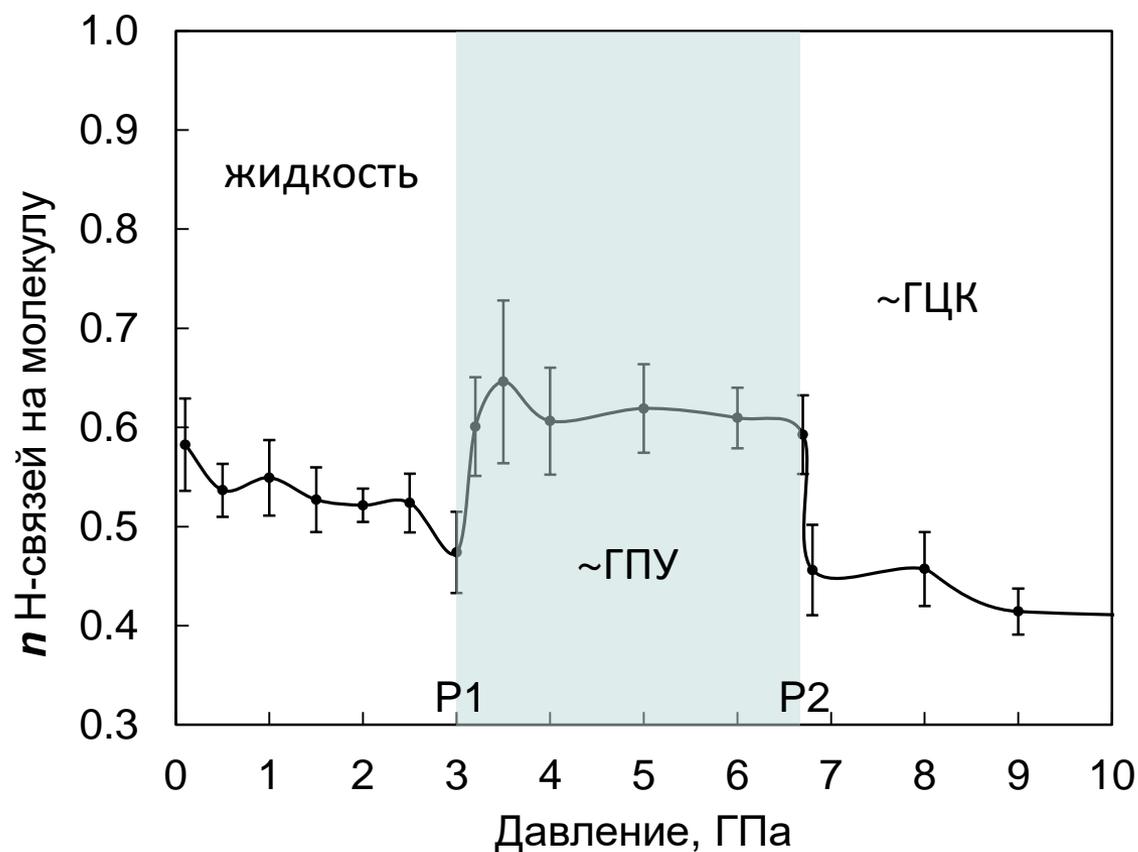
# Фазовый переход ГПУ-ГЦК

- **Точка P2 ~ 6.7 ГПа (~200 км):** вода из ГПУ упаковки переходит в ГЦК
- **Важно:** обе фазовые трансформации сопровождаются  $\delta$ -образным возрастанием сжимаемости воды (вдоль Z) на 1.0-1.5 порядка!

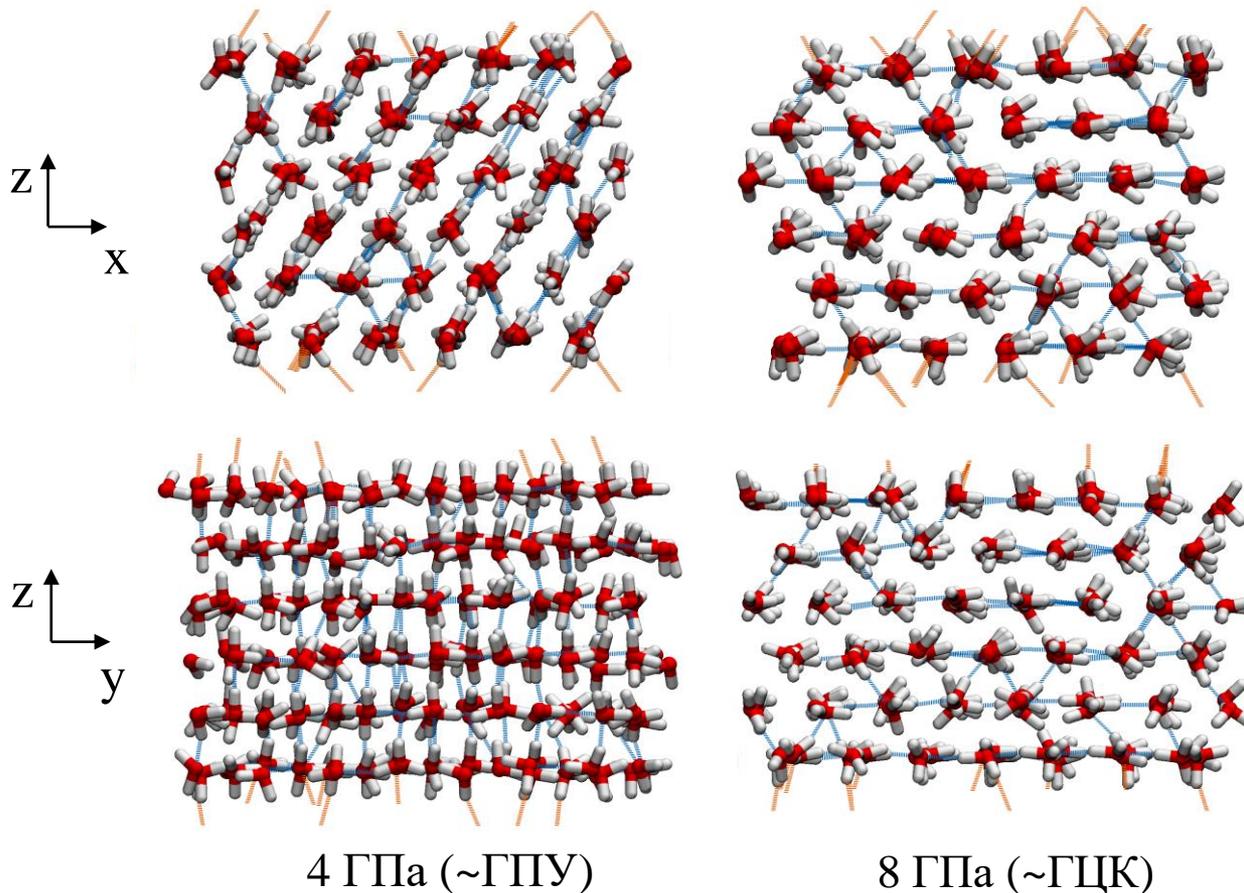


# Водородные связи

>> Важной количественной величиной, характеризующей структуру воды, является плотность (концентрация) водородных связей (не учитываются граничные эффекты):



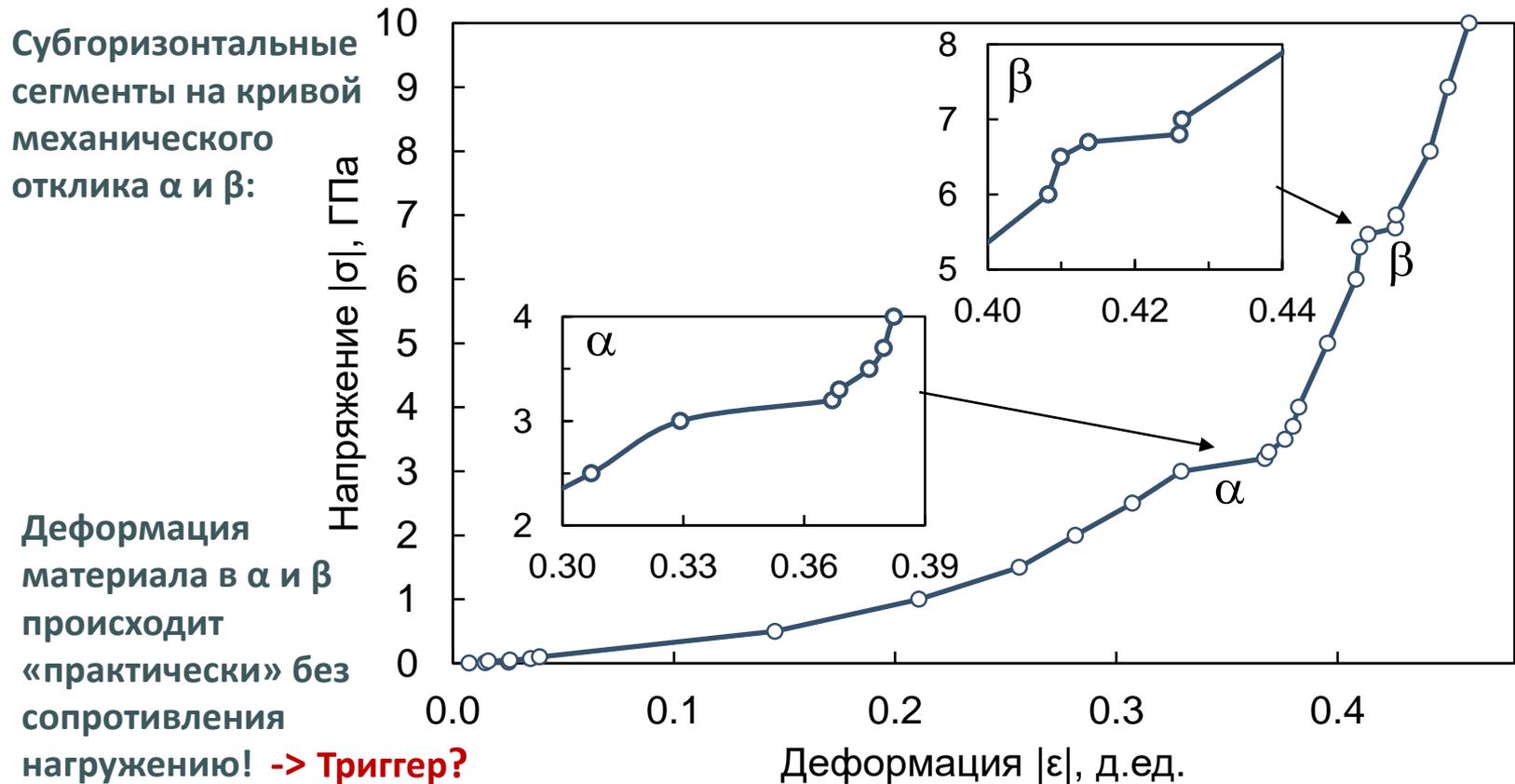
# Водородные связи



1. ГПУ упаковка, вероятно, способствует более выгодной ориентации молекул.
2. С ростом давления вклад от Н-связей становится меньше вклада от LJ (преобладает отталкивание).

# Общая картина

- $\delta$ -образное увеличение (скачки) сжимаемости воды влияют на механические свойства всего водонасыщенного минерала!



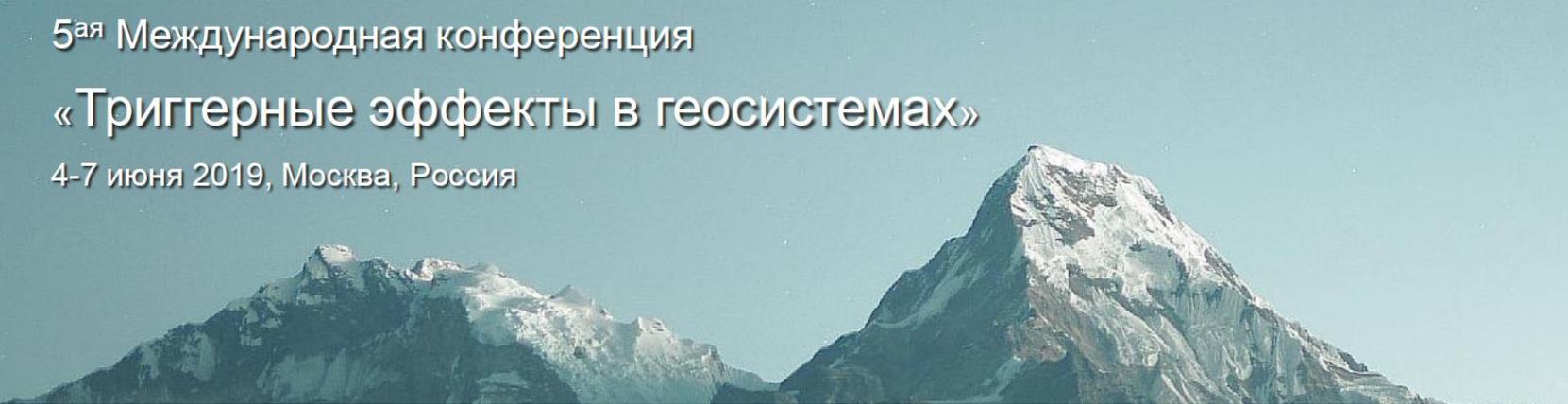
# Заключение

1. Выявленные условия и последовательность фазовых трансформаций нано-ограниченной воды в слоистых гидрофильных минералах рассмотренной группы  $Me^{II}(\text{OH})_2$  ( $Me^{II} = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) дают новое понимание возможного влияния наноразмерных процессов на свойства и динамику водонасыщенных минералов на глубинах до  $\sim 300$  км.
2. Выявленные скачки сжимаемости нанозащемленной воды, соответствующие глубинам  $\sim 80$  и  $\sim 200$  км, могут проявляться в механическом поведении нагруженных водонасыщенных пород, в частности, могут быть триггером динамического разрыва и сопутствующих сейсмических эффектов.
3. Дальнейшими возможными шагами в теоретическом исследовании может быть улучшение модели, за счет:
  1. учета реальной зависимости  $T$  от глубины в зонах холодной субдукции
  2. учета деформации минерала под давлением
  3. возможности изменения количества интеркалированных молекул воды
  4. рассмотрения различных групп минералов – каолинит, смектит, Нагектарит и других слоистых силикатов.

5<sup>ая</sup> Международная конференция

## «Триггерные эффекты в геосистемах»

4-7 июня 2019, Москва, Россия



# Благодарю за внимание

Authors gratefully acknowledge the financial support from the **Russian Science Foundation Grant No. 17-11-01232**.

The research is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University.