

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В УДАРНО-МЕТАМОРФИЗОВАННОМ L6 ХОНДРИТЕ NWA 5011

© 2019 г. К. Д. Литасов^{a,b,*}, Д. Д. Бадюков^{c,**}

^a Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия, 630090 Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3

^b Новосибирский государственный университет,
Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

^c Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

e-mail: * klitasov@igm.nsc.ru; ** badyukov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 31.12.2018 г.

После доработки 30.01.2019 г.

Принята к публикации 07.02.2019 г.

В работе приводятся результаты исследования крупных ударно-расплавных жил в L6 хондрите NWA 5011. В них установлено широкое разнообразие высокобарических фаз, которые отвечают контрастным значениям *PT*-параметров на равновесных фазовых диаграммах. По оливину образуются рингвудит и вадслеит, по ортопироксену – мэйджорит, акимотоит и бриджманитовое стекло, по маскелиниту – жадеит (+SiO₂) и лингунит, по апатиту – туит, по хромиту – фаза со структурой феррита кальция (mCF-FeCr₂O₄). Пиковые параметры для хондрита NWA 5011 являются одними из самых высоких среди ранее исследованных хондритов судя по широкому развитию лингунита и бриджманитового стекла и составляют существенно выше 25 ГПа и 2500 К. Впервые описаны кристаллы акимотоита в закаленной матрице ударно-расплавных жил. Вероятно, они первоначально кристаллизовались в виде бриджманита, так как акимотоит не является ликвидусной фазой в родственных системах. Установлены плагиоклаз-хромитовые агрегаты, которые характеризуют поздние стадии ударного процесса и образуются при последовательной кристаллизации из изолированных порций ударного расплава.

Ключевые слова: метеорит, хондрит, рингвудит, мэйджорит, акимотоит, бриджманит, ударный метаморфизм

DOI: 10.31857/S0016-7525648848-858

ВВЕДЕНИЕ

Хондритовые метеориты содержат ударно-расплавные жилы (shock melt veins, SMV) толщиной до нескольких сантиметров, в которых сохраняются минералы сверхвысоких давлений. Фазы высокого давления образуются за счет всех основных минералов хондритов. По оливину образуются рингвудит и вадслеит, по ортопироксену – мэйджорит, акимотоит и бриджманит (или стекло с составом бриджманита), по плагиоклазу – маскелинит, жадеит (+SiO₂) и лингунит, по апатиту и мерриллиту – туит, по хромиту – ксиит (Ohtani et al., 2004; Gillet, El Goresy, 2013; Tomioka, Miyahara, 2017). Из основных минералов, только клинопироксен не имеет высокобарических аналогов, так как при высоком давлении он разлагается на составляющие компоненты (Tomioka, Kimura, 2003). Ряд других минералов высокого давления обнару-

жен в лунных и марсианских метеоритах (Fritz, Greshake, 2009; Baziotis et al., 2013; Miyahara et al., 2013), а также в железных метеоритах (Holtstam et al., 2003; Litasov, Podgornykh, 2017). Несмотря на большое количество накопленных данных, практически каждый новый исследованный образец несет важную дополнительную информацию о характере ударных процессов и позволяет дополнить первичную информацию для разработки теоретических моделей ударных событий на ранних стадиях образования Солнечной системы (Sharp, DeCarli, 2006; Gillet, El Goresy, 2013).

Образование высокобарических минералов в SMV связано как с твердофазными переходами при ударном воздействии на первичные минералы вокруг жилы, так и с прямой кристаллизацией из ударного расплава. Одним из основных методов идентификации высокобарических

минералов в метеоритах является рамановская спектроскопия (или спектроскопия комбинационного рассеяния). В данной работе приведены результаты спектроскопического исследования ударно-расплавных жил в хондритовом метеорите группы L6 Northwest Africa 5011 (NWA 5011), который отличается широким развитием микроагрегатов по ортопироксену, и сделаны выводы о распределении давлений и температур, зафиксированных в этом метеорите после ударного события.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения был выбран полированный шлиф метеорита NWA 5011 размером 3×4 см, который содержит крупные участки SMV толщиной до 15 мм. Исследование микроструктуры выполнено на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan MYRA 3 LMU с ускоряющим напряжением 15 кВ и током 1.5 нА. Химический состав минералов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской приставки INCA Energy 450 X-Max 80 Oxford Instruments, совмещенной с СЭМ, и программы микроанализа Oxford Instruments INCA 5.05. Время накопления сигнала спектра составляло 30 секунд. При определении химического состава фаз плагиоклазового состава использовался растровый режим, позволяющий снизить разрушающее воздействие электронного пучка на объект исследования и уменьшить искажения при определении концентраций оксидов щелочных металлов.

Состав главных фаз метеорита определялся с помощью микронзонда JEOL SUPERPROBE 8200 (Университет г. Оулу, Финляндия) при ускоряющем напряжении 15 кВ и токе пучка 15 нА с использованием стандартов в виде окислов и силикатов. Коррекция данных проводилась с помощью программы ZAF JEOL.

Спектры комбинационного рассеяния получены на рамановском спектрометре Horiba Jobin Yvon HR800, оснащенный 1024-пиксельным CCD-детектором с 1800 г/мм решеткой, совмещенном с микроскопом Olympus (объективы 50× и 100× LMPLFLN), и с использованием твердотельного лазера с длиной волны 532 нм. Для фаз плагиоклазового состава с жадеитом и маскелинитом мощность лазерного излучения на образце составляла 8 мВ, для прочих фаз — 15 мВ, диаметр лазерного пучка 1–2 мкм. Калибровка спектров проводилась относительно линии кремния $520.5 \pm 1 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследованный образец состоит из непрозрачных пересекающихся ударных прожилков с отдельными участками первичного хондрита (рис. 1). Жилы состоят из мелкозернистого агрегата, представленного мейджоритом, рингвидитом, металлом троилитом, а также содержат круп-

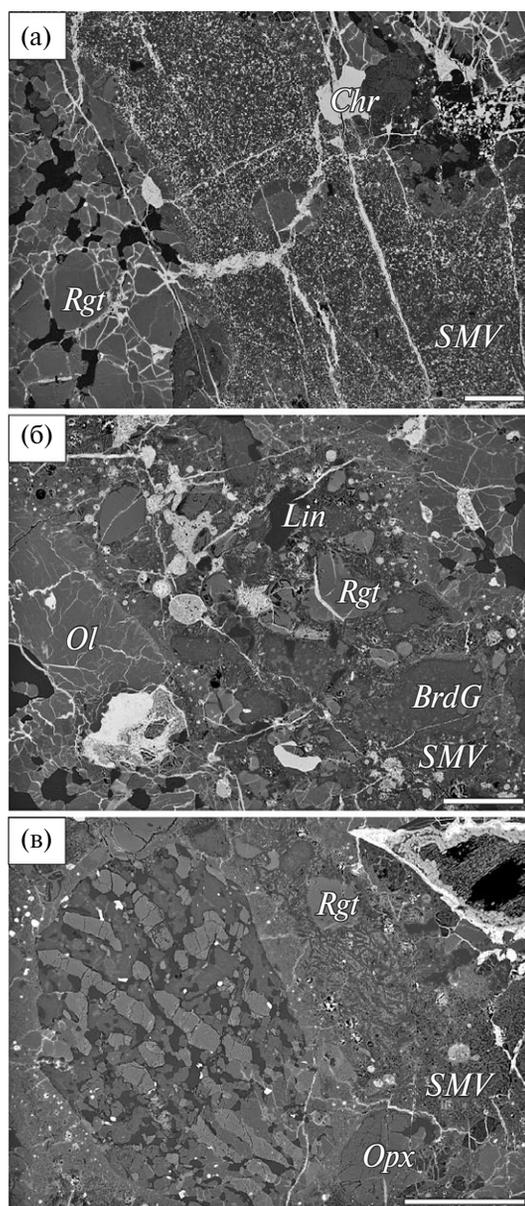


Рис. 1. Изображения ударно-расплавных жил (SMV) в хондрите NWA 5011 в отраженных электронах: (а) мелкокристаллическая матрица жилы, состоящая в основном из мейджорита и рингвидита; (б) фрагмент жилы с обломками фаз высокого давления; (в) хондрула на контакте жилы с минералами, полностью преобразованными в рингвидит, лингунит и акимитоит с бриджманитовым стеклом. *Rgt* — рингвидит, *Lin* — лингунит, *Ol* — оливин, *BrdG* — бриджманит (стекло), *Opx* — ортопироксен. Шкала — 100 мкм.

ные обломки первичных минералов, полностью преобразованных в высокобарические фазы (за исключением хромита). Текстура более крупных образцов метеорита NWA 5011 исследована в работе (Nagy et al., 2011), где отмечается, что максимальные размеры зерен оливина в зернистой матрице достигают 10 мм, а размер хондрул находится в пределах 0.5–4.0 см. Составы минералов хондрита NWA 5011 приведены в табл. 1–3.

Первичные минералы основной массы хондрита, вмещающей SMV, представлены оли-

вином (75 мол.% форстерита, далее For_{75}), ортопироксеном (энстатит (En) – 76–79 мол.%, ферросилит (Fs) – 21–23 мол.%, волластонит (Wo) – 1–2 мол.%, $Al_2O_3 = 0.15–0.4$ мас.%), клинопироксеном ($En_{47}Fs_9Wo_{44}$, $Al_2O_3 = 0.5–0.7$ мас.%), стеклом плагиоклазового состава (маскелинитом) (альбит (Ab) – 82–83 мол.%, анортит (An) – 9–10 мол.%, ортоклаз (Or) – 7–8 мол.%), хромитом ($Mg\# = 100Mg/(Mg+Fe) = 12–14$, $Al_2O_3 = 5.4–6.3$ мас.%), фосфатами (хлор-

Таблица 1. Представительные составы железо-магнезиальных минералов (мас.%) хондрита NWA 5011. Все железо представлено в виде FeO

Оксид	<i>Ol-1</i>	<i>Rgt-2</i>	<i>Rgt-3</i>	<i>Rgt-3</i>	<i>OPx-1</i>	<i>Akm-2</i>	<i>Akm-3</i>	<i>BrdG-2</i>	<i>BrdG-2</i>	<i>Maj-3</i>	<i>BrdG-3*</i>
SiO ₂	38.49	38.57	36.28	35.17	55.80	55.67	54.83	53.35	54.92	53.17	52.39
TiO ₂	–	–	–	–	0.18	0.17	0.05	0.25	0.19	0.11	0.14
Al ₂ O ₃	–	0.11	0.21	0.23	0.18	0.14	3.32	0.18	0.15	4.35	3.71
Cr ₂ O ₃	–	0.13	0.11	0.14	0.11	0.11	0.60	0.17	0.16	0.64	0.66
FeO	22.13	26.57	33.93	38.55	13.50	12.54	8.01	18.96	13.82	10.39	11.33
NiO	0.09	0.61	0.09	0.10	–	–	0.11	–	–	0.22	0.07
MnO	0.41	0.13	0.21	0.21	0.51	0.44	0.21	0.95	0.64	0.34	0.82
MgO	38.93	33.02	29.07	24.73	28.57	29.26	31.12	22.76	26.71	28.19	26.81
CaO	0.06	0.24	0.34	0.38	0.95	0.66	0.67	0.92	0.74	1.89	2.22
Na ₂ O	–	–	0.11	0.18	–	0.51	0.33	1.92	2.51	0.50	1.89
Сумма	100.1	99.31	100.35	99.69	99.81	99.50	99.25	99.46	99.84	99.80	100.04
Mg#	75.8	68.9	60.4	53.4	79.0	80.6	87.4	68.2	77.5	82.9	80.8

Таблица 2. Представительные составы минералов (мас.%) хондрита NWA 5011. Все железо представлено в виде FeO

Оксид	<i>CPx-1</i>	<i>Msk-1</i>	<i>Ln-2</i>	<i>Msk-4</i>	<i>Msk-3</i>	<i>Chr-1</i>	<i>Chr-4</i>	<i>Ap-1</i>	<i>Tu-2</i>	<i>Tu-2</i>	<i>Mer-2</i>
SiO ₂	54.43	65.53	65.15	65.27	65.04	0.03	0.32	0.38	0.19	0.29	0.16
TiO ₂	0.38	–	–	–	–	2.18	2.88	–	–	–	–
Al ₂ O ₃	0.54	21.02	21.27	21.22	21.13	6.41	6.13	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	0.83	–	–	–	–	57.06	54.85	–	–	–	–
FeO	5.22	0.54	0.64	0.54	0.69	30.00	29.31	1.15	0.44	0.75	0.78
MnO	0.23	–	–	–	–	0.84	0.39	–	–	–	0.08
MgO	16.49	0.03	0.07	0.11	–	2.23	4.78	0.10	0.11	0.13	3.53
CaO	21.56	2.05	2.29	2.01	4.08	–	0.11	51.71	52.64	52.47	46.16
Na ₂ O	0.59	9.64	9.79	9.70	7.64	–	–	0.42	0.19	0.21	2.81
K ₂ O	–	1.37	0.88	1.40	1.12	–	–	–	–	–	0.06
VO ₂	–	–	–	–	–	0.75	0.64	–	–	–	–
ZnO	–	–	–	–	–	0.47	0.17	–	–	–	–
Cl	–	–	–	–	–	–	–	5.43	1.00	0.12	–
F	–	–	–	–	–	–	–	0.76	0.05	1.07	–
P ₂ O ₅	–	–	–	–	–	–	–	40.94	44.99	45.17	46.09
Сумма	100.4	100.2	100.1	100.3	99.70	99.97	99.58	100.9	99.61	100.2	99.67
O ⁻	–	–	–	–	–	–	–	1.55	0.25	0.48	–

Примечания. 1 – основная масса хондрита, 2 – ударно-расплавная жила (зерна), 3 – то же (мелкокристаллическая основная масса), 4 – маскелинитовые обособления с включениями хромита и других минералов. *Ol* – оливин, *Rgt* – рингвидит, *OPx* – ортопироксен, *Ak* – акимотоит, *BrdG* – бриджманитовое стекло (* – по мэйджориту), *Maj* – мэйджорит, *CPx* – клинопироксен, *Msk* – маскелинит, *Ln* – лингунит, *Chr* – хромит, *Ap* – апатит, *Tu* – туит, *Mer* – мерриллит. Mg# = 100Mg/(Mg+Fe). В колонках *Ol-1*, *Rgt-2*, *OPx-1*, *CPx-1* и *Chr-1* приведены микрозондовые анализы, для остальных – данные ЭДС.

Таблица 3. Состав камасита, тэнита и троилита (мас.%) из хондрита NWA 5011

Элемент	Камасит	Тэнит	Тэнит	Троилит
Fe	90.30	72.06	64.06	62.97
Co	1.33	0.77	0.75	0.16
Ni	7.45	26.51	34.83	0.02
S	0.01	0.01	—	36.46
Si	0.05	0.05	0.07	0.13
Cr	0.03	0.01	—	0.01
O	0.11	0.21	0.23	0.76
Сумма	99.30	99.62	99.94	100.6

апатит и мерриллит) (табл. 1, 2), троилитом и камасит-тэнитовыми включениями (табл. 3).

В основной массе SMV большая часть силикатов представлена мейджоритовым гранатом ($En_{79-81}Fs_{16-18}Wo_{3-4}$, $Al_2O_3 = 3.5-5.4$ мас.%, $Na_2O = 0.5-0.9$ мас.%) и железистым рингвидитом (Fe_{38-49}), однако в некоторых участках вместо мейджорита обнаружены удлиненные кристаллы акимотоита (рис. 2а-б). Они имеют состав $En_{85.9}Fs_{12.8}Wo_{1.3}$, а также содержат 3.4–4.1 мас.% Al_2O_3 и 0.1–0.4 мас.% Na_2O . Морфология кристаллов сходна с кристаллами бриджманита,

полученными в статических экспериментах при 24–25 ГПа (например, Litasov et al., 2003). Как мейджорит, так и акимотоит местами преобразован в стекловатый витрифицированный агрегат, который достаточно надежно указывает на первичную кристаллизацию в виде бриджманита (рис. 2б). Стекло по мейджоритовым кристаллам имеет состав $En_{75-77}Fs_{19-20}Wo_{4-5}$ и содержит $Al_2O_3 = 3.5-3.9$ мас.%, $Na_2O = 1.7-2.2$ мас.% (табл. 1). Стекло по акимотоиту имеет состав $En_{82.5}Fs_{14.2}Wo_{3.3}$ и содержит $Al_2O_3 = 3.0-3.2$ мас.%, $Na_2O = 0.3-0.5$ мас.%, то есть оба стекла соответствуют по составу первичным минералам закалочных агрегатов SMV.

Крупные выделения высокобарических минералов встречаются как в пределах самих жил (рис. 1б), так и по их краям, где они замещают основные минералы хондритов. На рис. 1с представлена хондра, в которой все минералы (оливин, ортопироксен, плагиоклаз) полностью преобразованы в высокобарические фазы – рингвидит, акимотоит-бриджманит и лингунит.

Микрокристаллические агрегаты рингвидита имеют фиолетовый цвет и размер до 400 мкм

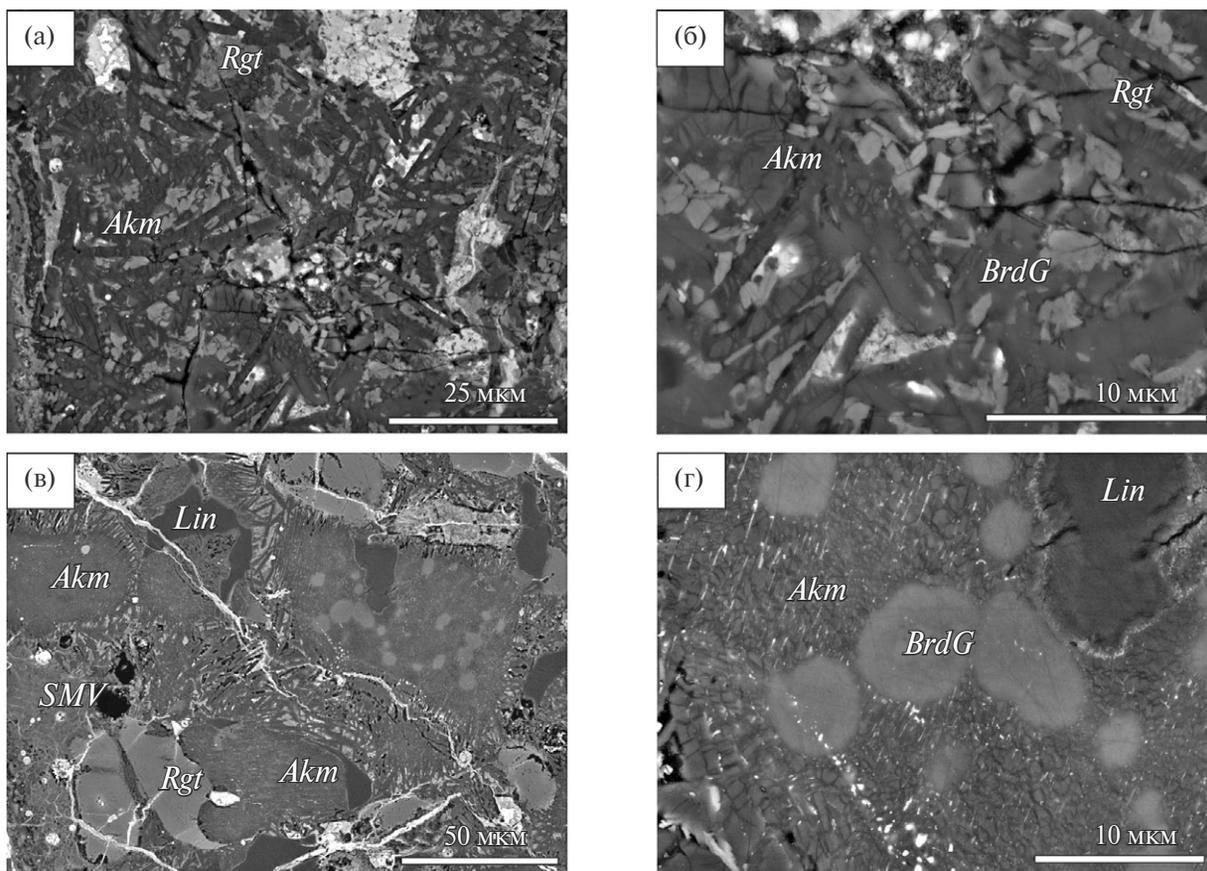


Рис. 2. Фрагменты ударно-расплавных жил (SMV) в отраженных электронах: (а, б) закаленные кристаллы рингвидита (*Rgt*) и акимотоита (*Akm*) с участками бриджманитового стекла (*BrdG*); (в, г) зерна ортопироксена, перекрытосталлизованные в акимотоит-бриджманитовый агрегат. *Lin* – лингунит.

и легко диагностируются в проходящем свете. Рингвудит в основном полностью замещает оливин в обломках породы внутри SMV, хотя изредка присутствуют агрегаты, состоящие из оливинового ядра и рингвудитовой мантии. В оливин-рингвудитовых агрегатах оливиновое ядро имеет менее железистый состав (Fo_{75-80}), чем рингвудитовая мантия (Fo_{52-68}). Также рингвудит замещает краевые зоны зерен оливина вдоль жил, проникая на глубину до 1–2 мм. Рингвудит всегда имеет более железистый состав по отношению к первичному оливину (Fo_{69-73}).

Кристаллы ортопироксена частично или полностью замещены микро- или скрытокристаллическими агрегатами акимотоита и витрифицированного стекла по бриджманиту, изредка в подобных агрегатах встречается мэйджорит. По границам зерен акимотоита видны включения металлической фазы (рис. 2г), что свидетельствует не только о твердофазных переходах внутри зерен ортопироксена, но и об их подплавлении и привносе компонентов в процессе изменения первичного пироксена. Акимотоит имеет состав $En_{77-80}Fs_{19-20}Wo_{1.1-1.5}$ и содержит

$Al_2O_3 = 0.1-0.2$ мас.%, $Na_2O = 0.4-0.6$ мас.% (табл. 1). Бриджманитовое стекло имеет состав $En_{74-77}Fo_{78-762}Wo_{1.1-1.9}$ и содержит $Al_2O_3 = 0.1-0.2$ мас.%, $Na_2O = 2.0-2.9$ мас.%. Изредка встречаются более железистые выделения стекла ($En_{65-67}Fs_{31-33}Wo_{1.7-2.2}$) при том же составе акимотоита (табл. 1). Состав стекла свидетельствует о значительном привносе Na_2O из SMV.

Большая часть зерен плагиоклазового состава внутри и вблизи SMV представлена мелкокристаллическими агрегатами лингунита (рис. 2). Жадеит встречается очень редко. Включения лингунита ($Ab_{84}An_{11}Or_5$) соответствуют по составу первичному маскелиниту. Маскелинитовое стекло наблюдается в пределах хондр и зернистой массы хондрита. Кроме этого, встречаются скрытокристаллические подплавленные зерна маскелинита в пределах SMV. Они характеризуются повышенным содержанием анортитового компонента (до 22 мол.%) (табл. 2). Вблизи SMV часто встречаются интерстиционные выделения маскелинита с обильными включениями хромита (рис. 3а-б). По составу маскелинит соответствует первичному минералу хондрита (табл. 2).

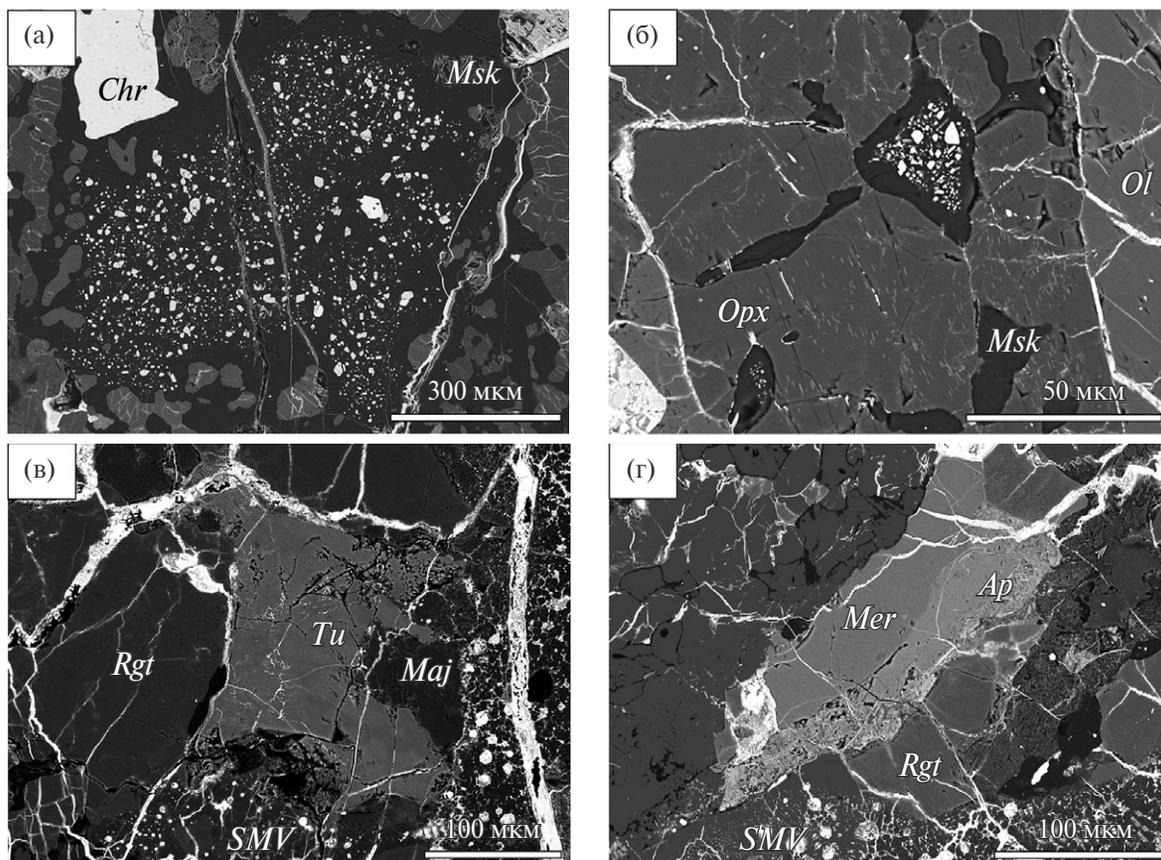


Рис. 3. (а) Переплавленные участки маскелинита (*Msk*) с обильными включениями мелкозернистого хромита (*Chr*); (б) то же, в контакте с зернами ортопироксена (*Opx*), содержащими ламели хромита; (в) фрагменты туита (*Tu*) и (г) неизмененных фосфатов – апатита (*Ap*) и мерриллита (*Mer*) в ударно-расплавных жилах (*SMV*). *Rgt* – рингвудит, *Maj* – мэйджорит.

Хромит имеет округлую или ограниченную, а не угловатую форму, что указывает на его плавление.

Хромитовые включения внутри SMV часто имеют мелкокристаллическую или сетчатую структуру, которая наблюдается в высокобарических ксцитсодержащих агрегатах (Chen et al., 2008). Состав всех зерен хромита достаточно однороден и соответствует первичному хромиту, отмеченному выше (табл. 2). Хромит микровключений в маскелинитовых обособлениях характеризуется повышенным содержанием MgO (до 4.9 мас.%) и Al_2O_3 (до 7.1 мас.%) (табл. 2). Кроме этого, хромит установлен в качестве lamelley в ортопироксене (рис. 3б). Его состав не определяли из-за мелкого размера зерен.

Первичный апатит внутри SMV обычно преобразован в высокобарическую фазу — туит (рис. 3в). Изредка внутри жил встречаются зерна неизмененного апатита (рис. 3г). Чистого туита практически не встречается, о чем можно судить по присутствию небольшого количества F (до 1.5 мас.%) и Cl (до 1.2 мас.%) во всех анализах микрокристаллических агрегатов, содержащих туит (табл. 2). Мерриллит встречается довольно редко и также не преобразован в высокобарические модификации (рис. 3г). Он имеет близкий к стехиометрическому состав с небольшими примесями FeO (0.6–1.1 мас.%) (табл. 2).

На рис. 4–8 показаны представительные рамановские спектры минералов хондрита NWA 5011. Спектры рингвудита содержат основные

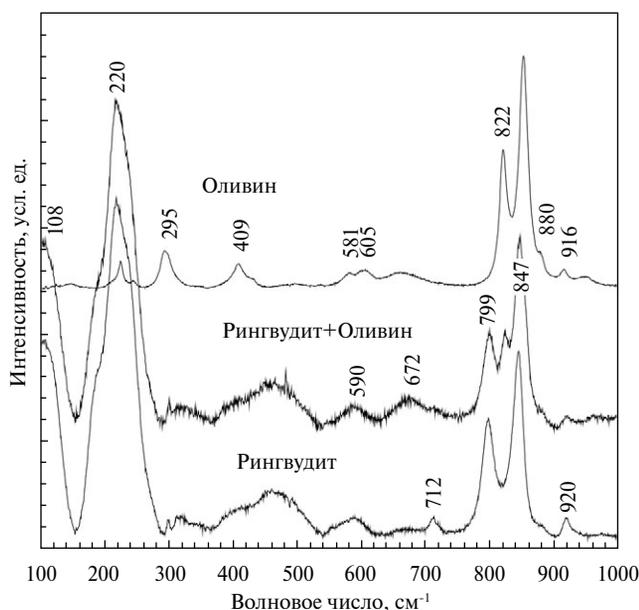


Рис. 4. Рамановские спектры оливина и рингвудита. Спектр рингвудита содержит слабые линии вадслеита при 712 и 920 cm^{-1} .

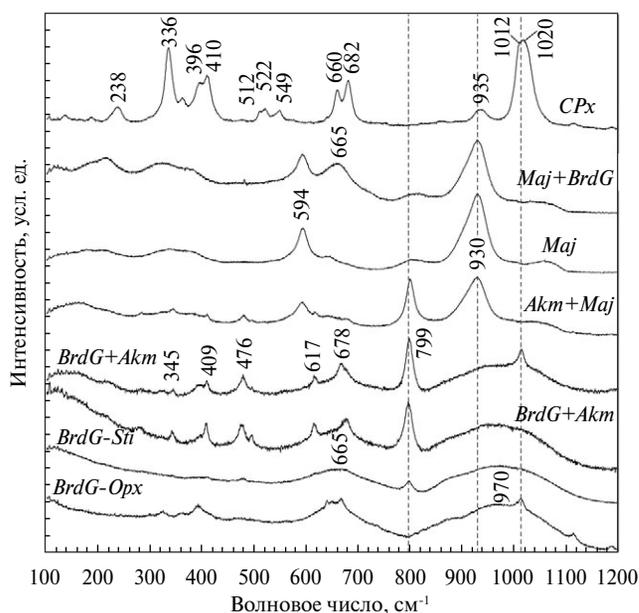


Рис. 5. Рамановские спектры апопироксеновых агрегатов. *BrdG* — стекло бриджманитового состава. Пунктирные линии показывают основные пики ортопироксена (*Opx*) (1012 cm^{-1}), мэйджорита (*Maj*) (930 cm^{-1}) и акимотоита (*Akm*) (799 cm^{-1}).

линии 799 и 847 cm^{-1} . Почти всегда на них присутствуют слабые линии вадслеита 712–715 и 920 cm^{-1} (рис. 4). Широкие пики в области 108 и 220 cm^{-1} (рис. 4), скорее всего, являются результатом частичного разложения рингвудита (которое происходит даже при съемке с пониженной мощностью лазера). Основные пики оливина 822 и 854 cm^{-1} также иногда идентифицируются в составе спектров рингвудита (рис. 4).

Витрифицированное стекло по бриджманиту имеет широкие линии в области 665 и 970 cm^{-1} (рис. 5), что хорошо согласуется с предыдущими измерениями (Baziotis et al., 2013; Feng et al., 2017). Акимотоит хорошо определяется по ряду характерных линий на 345, 409, 476, 678 и 799 cm^{-1} (рис. 5). Мэйджорит имеет две выраженных линии на 594 и 930 cm^{-1} (рис. 5). Многие спектры имеют смешанный характер и показывают наличие двух или трех минералов, а также остатков первичного ортопироксена (рис. 5).

В спектрах зерен плагиоклазового состава внутри SMV и по их краю практически всегда четко идентифицируются линии лингунита, главная из которых расположена на 760–770 cm^{-1} (рис. 6). Жадеит имеет основную линию на 694–700 cm^{-1} (рис. 6). Спектры маскелинита также достаточно хорошо идентифицируются по наличию широких линий на 500 и 1050 cm^{-1} . Широкая

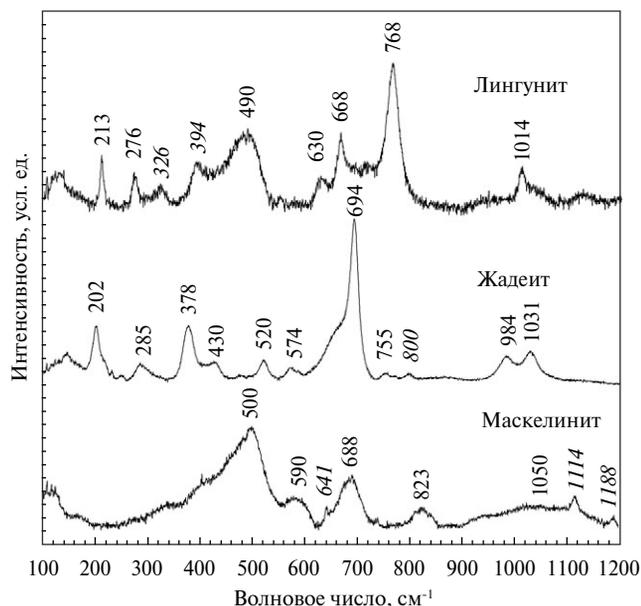


Рис. 6. Рамановские спектры высокобарических фаз по плагиоклазу. Курсивом показаны неидентифицированные линии.

линия в области 688 см^{-1} в некоторых спектрах маскелинита (рис. 6), вероятно, свидетельствует о присутствии жадеита.

Нами было снято около 100 рамановских спектров хромита с целью поиска высокобарической фазы ксиита ($\text{Cr-FeCr}_2\text{O}_4$ – со струк-

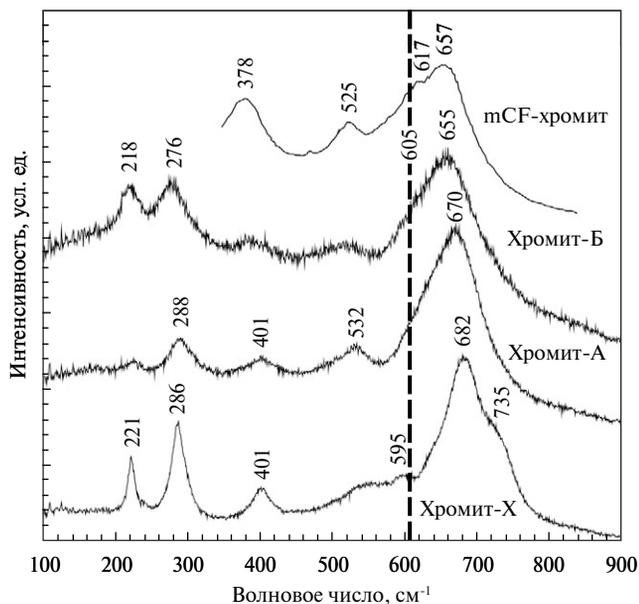


Рис. 7. Рамановские спектры хромита из матрицы хондрита (X) и включений в ударно-расплавных жилах (А и Б). Спектр Б, возможно, отвечает фазе высокого давления mCF, спектры которой приведены для сравнения по данным (Rout et al., 2017). Серой пунктирной линией показано положение основной линии ксиита при 605 см^{-1} (Chen et al., 2008).

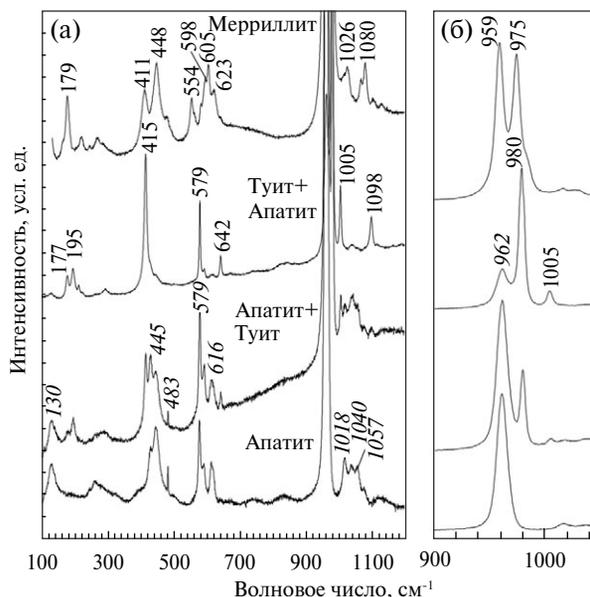


Рис. 8. Рамановские спектры фосфатов (а). Справа показано положение основных линий поглощения фосфат-иона при $900\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ в увеличенном масштабе (б). Курсивом показаны линии апатита.

турой CaTi_2O_4), обнаруженного ранее в других хондритовых метеоритах. Однако ни в одном спектре не удалось обнаружить характерной линии ксиита на 605 или 626 см^{-1} (Chen et al., 2008; Zhang et al., 2017). Большинство спектров соответствуют обычному хромиту основной массы хондрита с линиями на 221 , 286 , 401 и 682 см^{-1} (рис. 7). Вместе с тем внутри SMV встречаются зерна с линией, смещенной в область низких частот (670 см^{-1}), что может отвечать планарным деформациям кристаллов хромита, а также с линией на 655 см^{-1} (рис. 7). Спектры с этой линией могут отвечать высокобарической фазе mCF (с модифицированной структурой CaFe_2O_4), спектр которой приведен в работе (Rout et al., 2017).

Основные пики апатита хорошо отличаются от основных линий туита. Симметричные колебания фосфат-иона ν_1 соответствуют линии 962 см^{-1} для апатита и 980 см^{-1} для туита. В области деформационных колебаний ν_2 основные линии апатита соответствуют 445 и 483 см^{-1} , а туита – 415 см^{-1} . В области деформационных колебаний ν_4 основные линии апатита – 579 и 616 см^{-1} , а для туита – 579 и 642 см^{-1} . В области асимметричных колебаний ν_4 основные линии апатита – 1018 , 1040 и 1057 см^{-1} , а для туита – 1005 и 1098 см^{-1} (рис. 8). В основном эти минералы встречаются вместе и образуют микрокристаллические агрегаты. Почти всегда в спектре присутствуют линии обоих минералов, поэтому нам не удалось снять спектр чистого туита. Мерриллит имеет

основные линии на 411, 448 (ν_2), 554, 598, 605, 623 (ν_4), 959, 975 (ν_1), 1026 и 1080 (ν_3) cm^{-1} (рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Минеральные ассоциации хондрита NWA 5011 свидетельствуют о высоких пиковых параметрах ударного воздействия в SMV в области стабильности бриджманита (>25 ГПа и >2500 К) (рис. 9). Основные ассоциации минералов высокого давления отмечены на рис. 9. Кристаллизация мэйджорита и бриджманита из ударного расплава свидетельствует о температурах не менее 2600 К (поле 1 на рис. 9). Вместе с тем как в самих жилах, так и в продуктах замещения ортопироксена широко распространен акимотоит, поле стабильности которого ограничено температурами 2000–2200 К при 18–22 ГПа, что на 800 К ниже солидуса. Некоторые агрегаты акимотоита несут явные признаки кристаллизации из расплава, что вряд ли возможно согласно фазовой диаграмме MgSiO_3 (рис. 9). Очевидно, что удлиненные кристаллы акимотоита в SMV изначально были представлены бриджманитом, который кристаллизовался из расплава. По-видимому,

кинетика превращения бриджманита в акимотоит допускает быстрый обратный переход при снижении температуры и давления. В результате образуются кристаллы акимотоита и акимотоитовые агрегаты с витрифицированным стеклом после бриджманита (поле 2). Характерной особенностью бриджманитового стекла является повышенное содержание Na_2O как в стекле, сосуществующем с акимотоитом, так и в стекле по мэйджориту. Высокие содержания Na_2O характерны для субликвидусных фаз, кристаллизовавшихся из расплава (Bindi et al., 2017; Sirotkina et al., 2018). Таким же образом образуются мэйджорит-акимотоитовые агрегаты со следами плавления. В них акимотоит является вторичной фазой по мэйджориту или бриджманиту (поле 3). Широкое распространение лингунита (поле 4) также напрямую указывает на пиковые давления в области устойчивости бриджманита. Важно отметить, что работе (Tschauner et al., 2014), где был охарактеризован бриджманит из L6 хондрита Tenham (и дано название минерала), доказательства его присутствия недостаточны. На рентгенограммах авторы выделили 11% бриджманита в зерне из SMV, игнорируя возможное

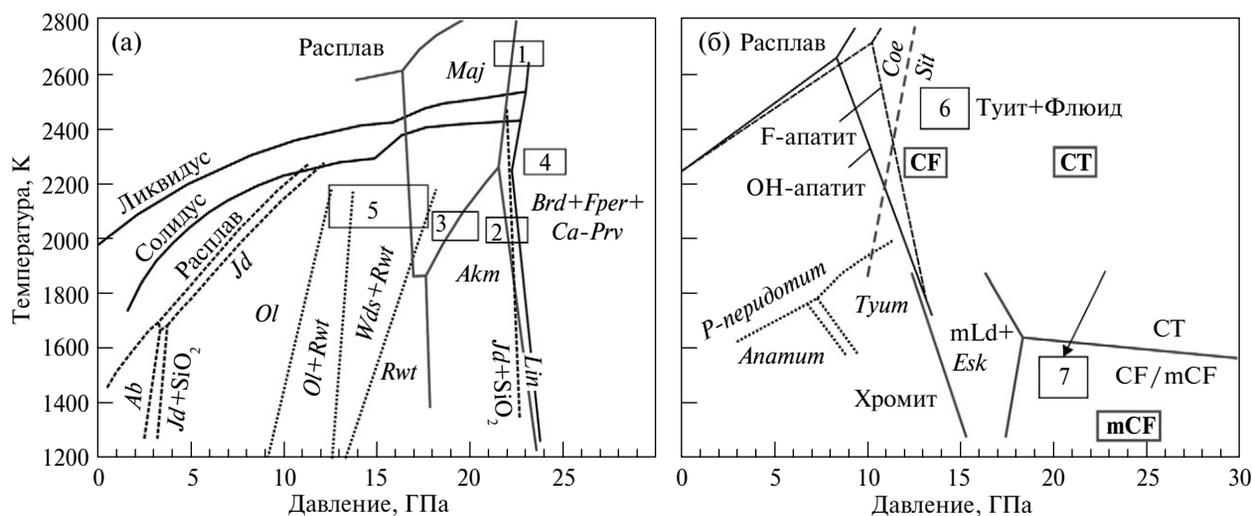


Рис. 9. *PT*-условия образования фаз высокого давления по данным статических экспериментов. Цифрами показаны основные ассоциации в хондрите NWA 5011: 1 – мэйджорит-бриджманит; 2 – акимотоит-бриджманит; 3 – мэйджорит-акимотоит; 4 – лингунит; 5 – оливин-рингвудит и рингвудит-вадслеит; 6 – туит; 7 – mCF-хромит. (а) черные сплошные линии – солидус, ликвидус и переход рингвудит (*Rgt*) = бриджманит (*Brd*) + ферропериклаз (*Fper*) для перидотита KLB-1 (Herzberg, Zhang, 1996); черные точечные линии – фазовые границы *Ol*/*(Ol+Rgt)* и *(Rgt+Wds)/Rgt* для состава Fo_{75} (Akaogi et al., 1989); серые сплошные линии – поля стабильности мэйджорита (*Maj*) и акимотоита (*Akm*) в системе MgSiO_3 (Gasparik, 2003); черные пунктирные линии – фазовые границы в системе $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Bell, Roseboom Jr, 1969; Liu, 2006; Zhou et al., 2017). (б) черные сплошные и пунктирные линии – границы стабильности F- и OH-апатита соответственно (Murayama et al., 1986); черные точечные линии – поля стабильности апатита и туита в P-содержащем перидотите (Konzett et al., 2012); серые сплошные линии – фазовые границы в системе FeCr_2O_4 (Ishii et al., 2014); серым жирным шрифтом показаны параметры синтеза хромитовых фаз CF, CT (Chen et al., 2003) и mCF (Rout et al., 2017); серая пунктирная линия – граница коэсит (*Coe*) – стишовит (*Sti*) в системе SiO_2 (Zhang et al., 1996). *Ab* – альбит; *Jd* – жадеит; *Lin* – лингунит; *Ca-Prv* – Ca-перовскит; *Esk* – эсколаит; хромит со структурой титаната кальция (CT), феррита кальция и его модифицированного аналога (CF и mCF); *mLd* – $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ со структурой модифицированного людовигита.

присутствие мэйджорита. Поэтому 1–2 линии бриджманита, которые видны на рентгенограмме, вряд ли можно считать однозначным доказательством находки этого минерала.

Поле чистого рингвудита и ассоциации вадслеит + рингвудит (поле 5) ограничивает *PT*-параметры интервалом 13–18 ГПа и 2000–2200 К. Свидетельств разложения рингвудита на бриджманит и ферропериклаз не обнаружено, как и в ранее исследованных хондритах (Ohtani et al., 2006; Feng et al., 2017; Литасов и др., 2019). Это может указывать на траекторию сброса пиковых давлений и температур сразу из области плавления в область стабильности рингвудита. Образование туита соответствует давлениям выше 15 ГПа (поле 6), при этом следы подплавления зерен указывают на температуры не менее 2200–2400 К.

В отличие от остальных минералов зерна хромита остаются неизменными в составе SMV. Лишь в нескольких зернах рамановский спектр соответствует фазе mCF. Фаза mCF получается при закалке CF-FeCr₂O₄ со структурой феррита кальция. Соответственно, сама CF-фаза не закаливается (Ishii et al., 2014). Так как mCF/CF – это низкотемпературная фаза, можно предположить, что она образовалась за счет ксиита (стрелка и поле 7 на рис. 9) при сбросе давлений и температур. Вместе с тем опыты в ячейке с алмазными наковальнями показали стабильность CF-фазы (с составом, характерным для хондритовых метеоритов) в интервале давлений 12–20 ГПа и 2273 К (рис. 9б) (Chen et al., 2003). Таким образом, наличие дополнительных компонентов может стабилизировать CF-фазу, и она может быть ликвидусной в хромитовой системе при ударном событии.

Маскелинит с включениями хромита (рис. 3в-г) также представляет собой высокобарическую ассоциацию, однако кристаллизация проходила в стороне от SMV при небольших давлениях. Согласно работе (Rubin, 2003), в результате ударного воздействия происходит плавление зерен хромита в SMV, и они попадают в интерстиционные обособления, заполненные плагиоклазовым расплавом. Хромит кристаллизуется первым, образуя агрегаты, похожие на эмульсионную взвесь. Однако в хондрите NWA 5011 при этом не происходит существенного изменения состава хромита или плагиоклаза. Поэтому нельзя исключать возможность попадания хромита в плагиоклазовый расплав в твердом виде. Такая возможность указывалась в работе (Xie et al., 2011). Экспери-

ментально система плагиоклаз-хромит не изучена.

Таким образом, для хондрита NWA 5011 характерно широкое развитие высокобарических минералов, связанных с SMV, которые отвечают самым различным полям на *PT*-диаграмме (рис. 9). Образование контактовых ассоциаций минералов, отвечающих разным давлениям (например, рингвудит и лингунит, рингвудит и бриджманитовое стекло), связано с разными термоупругими и реологическими свойствами минералов, так же как и границ зерен, поэтому в результате ударного события может формироваться огромный градиент давлений и температур на малых расстояниях в образце (Gillet, El Goresy, 2013). При оценке пиковых *PT*-параметров необходимо ориентироваться на наиболее высокобарическую ассоциацию.

Отметим, что сравнение ассоциаций высокобарических минералов в метеоритах с полями термодинамической стабильности фаз на равновесных фазовых диаграммах несет косвенный характер. Однако сравнение с ударными экспериментами еще менее информативно, так как формирование высокобарических минералов в них практически не происходит, даже при давлениях в 60–100 ГПа (например, Stoffler et al., 1991), из-за короткой длительности ударного импульса (~10⁻⁷ сек). Длительность ударных процессов в метеоритах составляет 10⁻³–10⁰ секунд (Sharp, DeCarli, 2006; Gillet, El Goresy, 2013). Этого времени достаточно для формирования высокобарических фаз из ударного расплава или при твердофазном переходе первичных минералов. Тем не менее моделей, учитывающих в полной мере кинетику процессов, протекающих при ударном событии, пока не предложено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рамановской спектроскопии исследованы минеральные ассоциации SMV в хондритовом метеорите NWA 5011. Было установлено широкое разнообразие высокобарических фаз, которые отвечают контрастным значениям *PT*-параметров на равновесных фазовых диаграммах. По оливину образуются рингвудит и вадслеит, по ортопироксену – мэйджорит, акимотоит и бриджманитовое стекло, по маскелиниту – жадеит (+SiO₂) и лингунит, по апатиту – туит, по хромиту – фаза со структурой феррита кальция (mCF-FeCr₂O₄).

Пиковые параметры для хондрита NWA 5011 являются одними из самых высоких среди иссле-

дованных хондритов, судя по широкому развитию лингунита и бриджманитового стекла, и составляют существенно выше 25 ГПа и 2500 К. Впервые описаны кристаллы акимотоита в закаленной матрице SMV. Вероятно, они первоначально кристаллизовались в виде бриджманита, так как акимотоит не является ликвидусной фазой в равновесных системах $MgSiO_3$, пиролит, базальт или хондрит.

Установлены плагиоклаз-хромитовые агрегаты, которые характеризуют поздние стадии ударного процесса и образуются при последовательной кристаллизации хромита и маскелинита из изолированных порций ударного расплава.

Источник финансирования

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 17-05-00851). Д.Д. Бадюков частично поддержан Программой 28 Президиума РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литасов К.Д., Бадюков Д.Д., Похиленко Н.П. (2019) Параметры образования минералов высокого давления в хондритовых метеоритах Dhofar 717 и 864. *ДАН*, **485**(3), 346–350.
- Akaogi M., Ito E., Navrotsky A. (1989) Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 : Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. *J. Geophys. Res.* **94**(B11), 15671–15685.
- Baziotis I.P., Liu Y., DeCarli P.S., Melosh H.J., McSween Jr. H.Y., Bodnar R.J., Taylor L.A. (2013) The Tissint Martian meteorite as evidence for the largest impact excavation. *Nature Comm.* **4**, 1404.
- Bell P.M., Roseboom Jr. E.H. (1969) Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures. *Min. Soc. Amer. Spec. Paper* **2**, 151–169.
- Bindi L., Tamarova A., Bobrov A.V., Sirotkina E.A., Tschauner O., Walter M.J., Irifune T. (2017) Incorporation of high amounts of Na in ringwoodite: possible implications for transport of alkali into lower mantle. *Amer. Mineral.* **101**(2), 483–486.
- Chen M., Shu J., Mao H.-K. (2008) Xieite, a new mineral of high-pressure $FeCr_2O_4$ polymorph. *Chinese Sci. Bull.* **53**(21), 3341–3345.
- Chen M., Shu J.F., Mao H.K., Xie X.D., Hemley R.J. (2003) Natural occurrence and synthesis of two new postspinel polymorphs of chromite. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **100**(25), 14651–14654.
- Feng L., Miyahara M., Nagase T., Ohtani E., Hu S., El Goresy A., Lin Y. (2017) Shock-induced P-T conditions and formation mechanism of akimotoite-pyroxene glass assemblages in the Grove Mountains (GRV) 052082 (L6) meteorite. *Amer. Mineral.* **102**(6), 1254–1262.
- Fritz J., Greshake A. (2009) High-pressure phases in an ultramafic rock from Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **288**(3–4), 619–623.
- Gasparik T. (2003) Phase diagrams for geoscientists. An atlas of the Earth's interior. *Springer*. 459 p.
- Gillet P., El Goresy A. (2013) Shock events in the Solar System: The message from minerals in terrestrial planets and asteroids. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **41**, 257–285.
- Herzberg C., Zhang J. (1996) Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Compositions of magmas in the upper mantle and transition zone. *J. Geophys. Res.: Solid Earth* **101**(B4), 8271–8295.
- Holtstam D., Broman C., Soderhielm J., Zetterqvist A. (2003) First discovery of stishovite in an iron meteorite. *Met. Planet. Sci.* **38**(11), 1579–1583.
- Ishii T., Kojitani H., Tsukamoto S., Fujino K., Mori D., Inaguma Y., Tsujino N., Yoshino T., Yamazaki D., Higo Y., Funakoshi K., Akaogi M. (2014) High-pressure phase transitions in $FeCr_2O_4$ and structure analysis of new post-spinel $FeCr_2O_4$ and $Fe_2Cr_2O_5$ phases with meteoritical and petrological implications. *Amer. Mineral.* **99**(8–9), 1788–1797.
- Konzett J., Rhede D., Frost D.J. (2012) The high PT stability of apatite and Cl partitioning between apatite and hydrous potassic phases in peridotite: an experimental study to 19 GPa with implications for the transport of P, Cl and K in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **163**(2), 277–296.
- Litasov K., Ohtani E., Langenhorst F., Yurimoto H., Kubo T., Kondo T. (2003) Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **211**(1–2), 189–203.
- Litasov K.D., Podgornykh N.M. (2017) Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite. *J. Raman Spectr.* **48**(11), 1518–1527.
- Liu X. (2006) Phase relations in the system $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ at high pressure-high temperature conditions and their implication for the petrogenesis of lingunite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**(3–4), 317–325.
- Miyahara M., Kaneko S., Ohtani E., Sakai T., Nagase T., Kayama M., Nishido H., Hirao N. (2013) Discovery of seifertite in a shocked lunar meteorite. *Nature Comm.* **4**, 1737.
- Murayama J.K., Nakai S., Kato M., Kumazawa M. (1986) A dense polymorph of $Ca_3(PO_4)_2$ – a high-pressure phase of apatite decomposition and its geochemical significance. *Phys. Earth Planet. Inter.* **44**(4), 293–303.
- Nagy S., Józsa S., Gyollai I., Bérczi S., Bendő Z., Stehlik H. (2011) Ringwoodite microstructures in L-chondrite NWA 5011: implications for transformation mechanism and source region in L parent body. *Central Eur. Geol.* **54**(3), 233–248.
- Ohtani E., Kimura Y., Kimura M., Kubo T., Takata T. (2006) High-pressure minerals in shocked L6-chondrites: constraints on impact conditions. *Shock Waves* **16**(1), 45–52.
- Ohtani E., Kimura Y., Kimura M., Takata T., Kondo T., Kubo T. (2004) Formation of high-pressure minerals in

- shocked L6 chondrite Yamato 791384: constraints on shock conditions and parent body size. *Earth Planet. Sci. Lett.* **227**(3–4), 505–515.
- Rout S.S., Heck P.R., Zaluzec N.J., Ishii T., Wen J., Miller D.J., Schmitz B. (2017) Shocked chromites in fossil L chondrites: A Raman spectroscopy and transmission electron microscopy study. *Met. Planet. Sci.* **52**(9), 1776–1796.
- Rubin A.E. (2003) Chromite-plagioclase assemblages as a new shock indicator; implications for the shock and thermal histories of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(14), 2695–2709.
- Sharp T.G., DeCarli P.S. (2006) Shock effects in meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System II* (Eds. Lauretta D.S., McSween Jr. H.Y.). Tucson: University of Arizona Press, 653–677.
- Sirotkina E.A., Bindi L., Bobrov A.V., Tamarova A.P., Pushcharovsky D.Yu., Irifune T. (2018) X-ray single-crystal structural characterization of $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ with cristobalite-type structure synthesised at 22 GPa and 1800 °C. *Eur. J. Mineral.*, **30**(3), 485–489.
- Stoffler D., Keil K., Scott E.R.D. (1991) Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**(12), 3845–3867.
- Tomioka N., Kimura M. (2003) The breakdown of diopside to Ca-rich majorite and glass in a shocked H chondrite. *Earth Planet. Sci. Lett.* **208**(3–4), 271–278.
- Tomioka N., Miyahara M. (2017) High-pressure minerals in shocked meteorites. *Met. Planet. Sci.*, **52**(9), 2017–2039.
- Tschauner O., Ma C., Beckett J.R., Prescher C., Prakapenka V.B., Rossman G.R. (2014) Discovery of bridgmanite, the most abundant mineral in Earth, in a shocked meteorite. *Science* **346**, 1100–1102.
- Xie X., Chen M., Wang C. (2011) Occurrence and mineral chemistry of chromite and xieite in the Suizhou L6 chondrite. *Sci. China Earth Sci.* **54**(7), 998–1010.
- Zhang J., Li B., Utsumi W., Liebermann R.C. (1996) In situ X-ray observations of the coesite-stishovite transition: reversed phase boundary and kinetics. *Phys. Chem. Miner.* **23**(1), 1–10.
- Zhang Y., Jin Z., Griffin W.L., Wang C., Wu Y. (2017) High-pressure experiments provide insights into the Mantle Transition Zone history of chromite in Tibetan ophiolites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **463**, 151–158.
- Zhou Y., Irifune T., Ohfuji H., Shinmei T., Du W. (2017) Stability region of $\text{K}_{0.2}\text{Na}_{0.8}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ hollandite at 22 GPa and 2273 K. *Phys. Chem. Miner.* **44**(1), 33–42.

RAMAN SPECTROSCOPY OF HIGH-PRESSURE PHASES IN SHOCKED L6 CHONDRITE NWA 5011

© 2019 K. D. Litasov^{a,b,*}, D.D. Badyukov^{c,**}

^aV.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
Russia, 630090 Novosibirsk, Academician Koptyug str., 3

^bNovosibirsk State University

Russia 630090 Novosibirsk, Pirogov str., 2

^cV.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Russia, 119991 Moscow, Kosygina street, 19

e-mail: *klitasov@igm.nsc.ru; **badyukov@geokhi.ru

Received: 31.12.2018

Received version received: 30.01.2019

Accepted: 07.02.2019

In the paper we present results of studies of thick shock melt veins in NWA 5011 L6 chondrite. The veins contain a wide variety of high-pressure phases that correspond to contrast values of pressure-temperature parameters on equilibrium phase diagrams. Olivine was transformed to ringwoodite and wadsleyite, orthopyroxene to majorite, akimotoite, and bridgmanite glass, maskelenite is converted to jadeite (+SiO₂) and lingunite, apatite to tuite, and chromite to the phase with the calcium ferrite (mCF-FeCr₂O₄) structure. The peak *PT* shock parameters for NWA 5011 seem highest among the ones for other shocked chondrites according to wide occurrence of lingunite and bridgmanite glass and are considerable higher than 25 GPa and 2500 K. Akimotoite crystals in a quenched matrix of shock melt veins were found for the first time. Probably, they initially crystallized as bridgmanite, since akimotoite is not a liquidus phase in related systems. Plagioclase-chromite aggregates have been established, which characterize the late stages of the shock process and are formed during successive crystallization from isolated pockets of the impact melt.

Keywords: meteorite, chondrite, ringwoodite, majorite, akimotoite, bridgmanite, shock metamorphism
(**For citation:** Litasov K.D., Badyukov D.D. Raman Spectroscopy of High-Pressure Phases in Shocked L6 Chondrite NWA 5011. *Geokhimiya*. 2019;64(8):848–858. DOI: 10.31857/S0016-7525648848-858)