

УДК 548.736.6

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-3-12

НОВЫЕ ВЫСОКОБАРИЧЕСКИЕ ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ МАГНЕТИТА, ИЛЬМЕНИТА, ОЛИВИНА, ПИРОКСЕНОВ И ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Дмитрий Юрьевич Пушчаровский

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; dmitp01@mail.ru

Аннотация. Новые высокобарические минералы, присутствующие в метеоритах, испытавших ударные воздействия, могут рассматриваться как вероятные компоненты глубинных геосфер. В статье дана характеристика структурных особенностей недавно открытых минералов этого генетического типа, представляющих геофизический интерес. Особое внимание обращено на новые данные о структурных трансформациях в глубинных оболочках Земли (Fe,Ti) — оксидов со структурами типа ильменита и пост-шпинельных фаз, высокобарических модификаций магнетита, оливина, пироксенов и полевых шпатов. Структуры и состав новых HP-минералов из импактных зон, метеоритов и алмазных включений несут информацию о сложной петрологии глубинных геосфер, которая не может проявиться в продуктах лабораторных экспериментов, а также позволяют спрогнозировать их роль как возможных транспортеров крупных катионов в мантии Земли, влияющих на тепловой режим Земных недр.

Ключевые слова: высокобарические Fe- и (Fe,Ti)-оксиды, новые полиморфные модификации оливина (азимовит, аренсит, пуарьерит) и пироксенов (акимотоит, хемлеит), высокобарические модификации полевых шпатов: либерманит и лингунит со структурным типом голландита

Для цитирования: Пушчаровский Д.Ю. Новые высокобарические полиморфные модификации магнетита, ильменита, оливина, пироксенов и полевых шпатов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 3. С. 3–12.

NEW HIGH-PRESSURE POLYMORPHS OF MAGNETITE, ILMENITE, OLIVINE, PYROXENES AND FELDSPARS

Dmitry Yu. Pushcharovsky

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; dmitp01@mail.ru

Abstract. The new high-pressure shock-produced minerals discovered in meteorites can be considered as the possible components of the deep-seated geospheres. The structure peculiarities of the recently discovered minerals of this genetic type and of the geophysical interest are discussed in the paper. The special attention is addressed on the structure transformation under high pressure of the (Fe,Ti)-oxides and the new HP-polymorphs of ilmenite, post-spinel phases, magnetite, olivine, pyroxene and feldspars. The high-pressure polymorphs of these minerals are thought to be the constituent of the deep Earth's interior. The crystal structures and composition of new HP-minerals discovered in meteorites and in the rocks near terrestrial impact craters provide the richer information on the complicate petrology of deep-seated geospheres which cannot be obtained on the base of laboratory experiments. On this basis it is also possible to predict their role as potentially important carriers of large ion lithophile elements in the Earth's mantle and, hence, important contributors to the Earth's heat budget.

Keywords: HP-transformations of minerals, high pressure Fe- and (Fe,Ti)-oxides, new polymorphs of olivine (asimovite, ahrensite, poirierite) and pyroxenes (akimotoite, hemleyite), high pressure polymorphs of feldspars: liebermannite and lingunite with hollandite structure type

For citation: Pushcharovsky D.Yu. New high-pressure polymorphs of magnetite, ilmenite, olivine, pyroxenes and feldspars. Moscow University Geol. Bull. 2024; 3: 3–12. (In Russ.).

Введение. Систематические исследования минералов, предпринимаемые на протяжении многих десятилетий, ставят одной из основных целей предсказание изменений их структуры и физических свойств при высоких давлениях и температурах. Эти результаты значительно расширяют представления о минералогическом составе, строении и эволюции глубинных оболочек Земли и планет Земной группы. В их основе — изучение состава включений в глубин-

ных минералах и, прежде всего, в алмазах, эксперименты в камерах высокого давления и предсказание кристаллических структур при высоких давлениях с использованием теоретического моделирования их энергетически устойчивых состояний. Обзору этих работ в последнее десятилетие посвящен ряд публикаций [Pushcharovsky, Pushcharovsky, 2012; Kaminsky, 2017; Krivovichev, 2021]. Кроме того допускается, что некоторые новые высокобарические минералы,

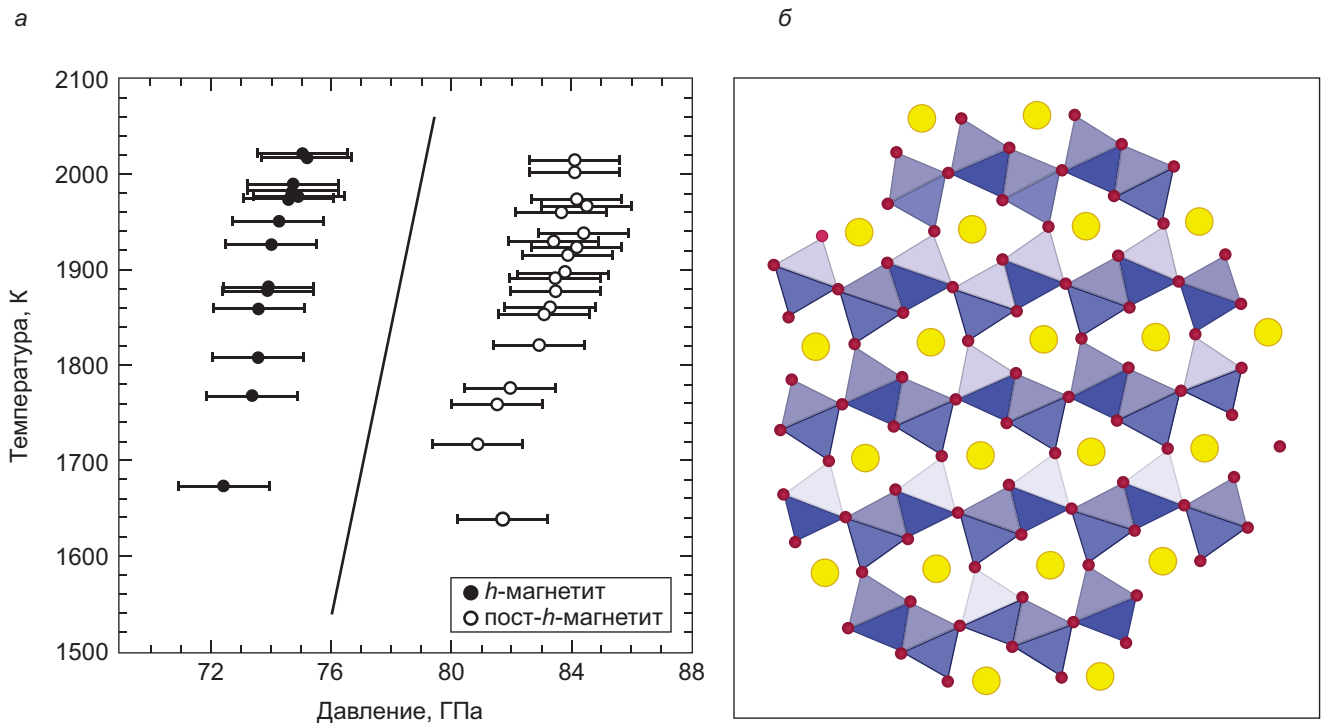


Рис. 1. *a* — Граница между полями кристаллизации высокобарической h - Fe_3O_4 модификации магнетита и пост- h - Fe_3O_4 по [Ricolleau, Fei, 2016]. *б* — Структурный тип Са-феррита CaFe_2O_4 . В структуре h - Fe_3O_4 катионы Fe^{2+} находятся в позициях желтых шаров; катионы Fe^{3+} заселяют октаэдры (фиолетовый цвет)

присутствующие в метеоритах, испытавших ударные воздействия, могут рассматриваться как вероятные компоненты глубинных геосфер [Miyahara, et al., 2021]. Несмотря на чрезвычайно малые размеры, эти кристаллы представляют определенный геофизический интерес, и настоящая статья посвящена характеристике структурных особенностей недавно открытых минералов этого генетического типа.

Новые высокобарические оксиды железа и титана. Железо и кислород относятся к наиболее распространенным химическим элементам (O, Si, Mg, Fe, Al) в планетах земной группы. Высокое давление (НР) и температура (НТ) определяют направленность и динамику процессов в глубинных геосферах, а также связанных с ударами метеоритов. С этим в значительной степени связан интерес к трансформациям оксидов железа при НР и НТ.

Хорошо известный оксид железа магнетит Fe_3O_4 обладает кубической структурой обращенной шпинели, в которой в тетраэдрах расположена половина трехвалентных катионов, а в октаэдрах — все двух- и половина трехвалентных катионов. Таким образом, формула магнетита может быть представлена в виде $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, где разно-валентные катионы Fe образуют 3 магнитные подрешетки. При давлении 25–30 ГПа и комнатной температуре магнетит трансформируется в h - Fe_3O_4 — пост-шпинельный структурный тип CaTi_2O_4 (пр. гр. *Стст*) с каркасом из Fe-октаэдров. Однако в интервале температур 1100–1800 К практически изобарическая граница между полями кристаллизации магнетита и h - Fe_3O_4 соответствует интервалу меньших давлений от 9

до 10 ГПа [Schollenbruch, et al., 2009]. Структура h - Fe_3O_4 рассматривается как представитель нормальной шпинели, поскольку катионы Fe^{3+} заселяют октаэдры, а катионы Fe^{2+} в 8-ной координации находятся внутри двух-шапочных тригональных призм [Fei, et al., 1999]. Эта модификация Fe_3O_4 на 6,5% плотнее по сравнению со шпинелеподобной при давлении 24 ГПа. Согласно [Ricolleau, Fei, 2016], в интервале давления 64–73 ГПа образуется новая пост- h - Fe_3O_4 модификация с пр. гр. *Pnma* (рис. 1, *a*). Геометрически близкий октаэдрический каркас с той же пр. гр. *Pnma* установлен в структурном типе CaFe_2O_4 (рис. 1, *б*), характерном для продукта НР-перестройки шпинели MgAl_2O_4 [Irifune, et al., 1991] и аналога тринфелина NaAlSiO_4 .

Со структурой пост-шпинельной модификации магнетита h - Fe_3O_4 топологически близка серия более высокожелезистых оксидов, синтезированных при давлении от 10 до 26 ГПа [Lavina, et al., 2011; Lavina, Meng, 2015; Sinmyo, et al., 2016]. Представление об их подобии дает рис. 2. Отличительная особенность этих структур связана с присутствием в них атомов железа в двух координациях — октаэдрической и призматической. При этом в октаэдрическом каркасе отчетливо просматриваются элементы пост-шпинельного структурного типа.

Кристаллы одного из представителей этой серии — Fe-оксида Fe_4O_5 синтезированы при давлении 10 ГПа и температуре 1800 К [Lavina, et al., 2011]. В его структуре (рис. 3, *a*) связанные по ребрам Fe1 (M1) и Fe2 (M2) октаэдры образуют стенки (001). Между ними расположены связанные по граням

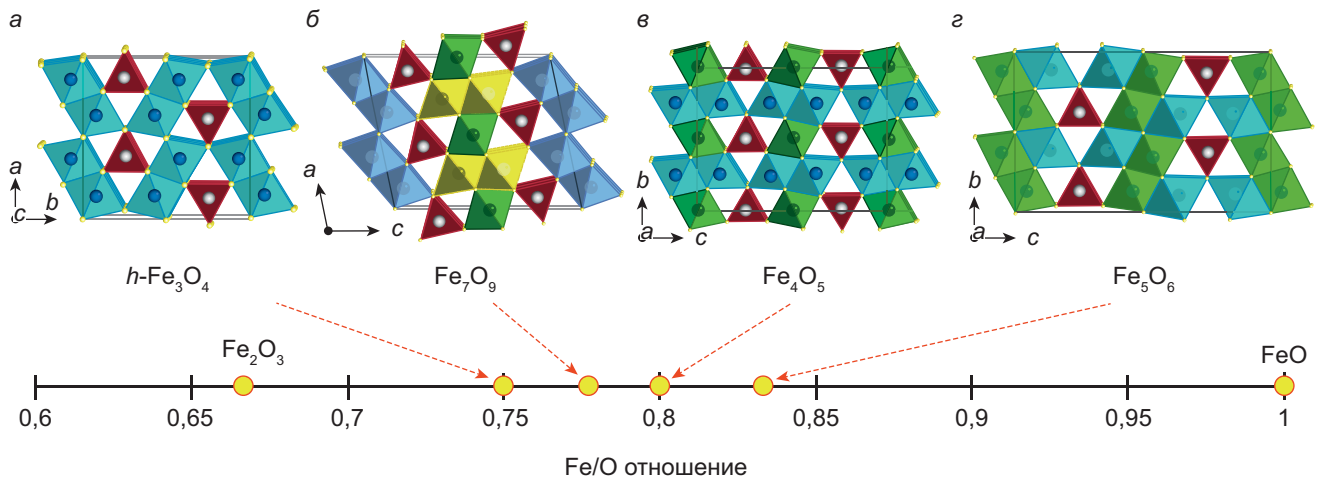


Рис. 2. Пост-шпинельные фрагменты в структурах высокобарических оксидов железа. Разными цветами отмечены полиэдры с неэквивалентными Fe-атомами [Sinmyo et al., 2016]

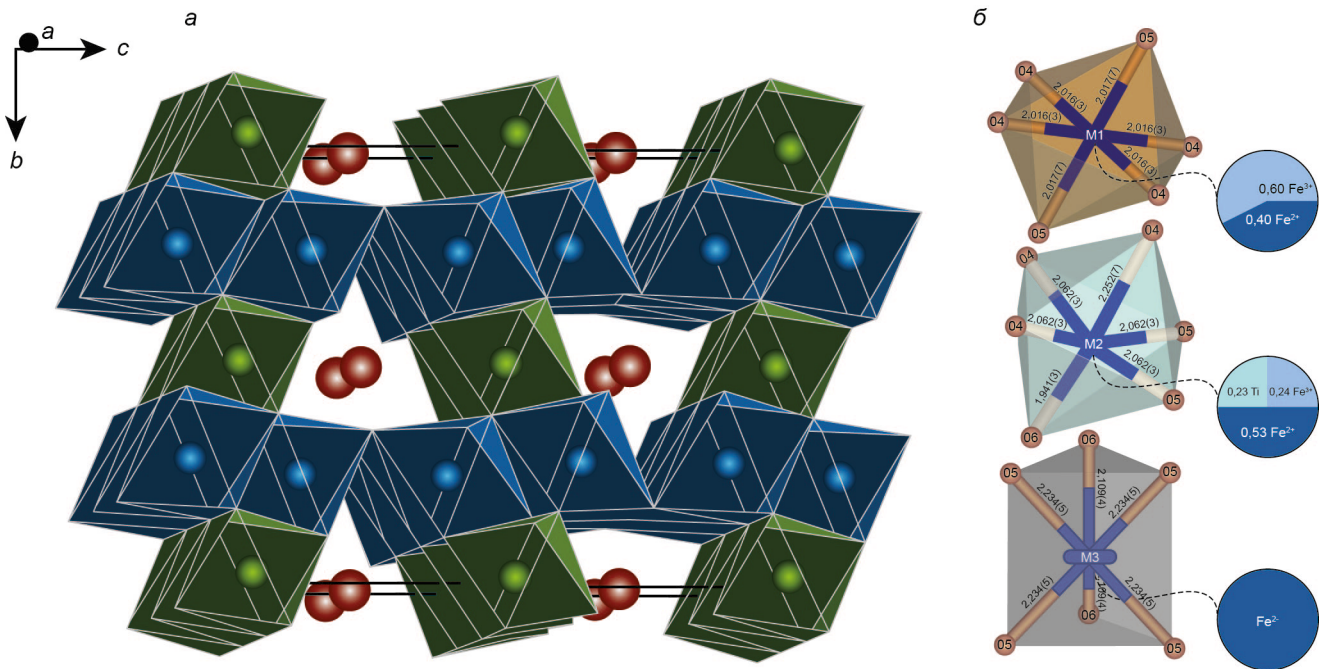


Рис. 3. Структура Fe_4O_5 (а): зеленый цвет — октаэдры (Fe1), синий — октаэдры (Fe2). Красные шары — расположенные в призмах атомы (Fe3) [Lavina, et al., 2011]. Распределение катионов Ti^{4+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} в структуре фейлита (б) [Zurkowski, et al., 2024]

призмы Fe3 (M3). Кристаллы Fe_4O_5 оказались изоструктурны с высокобарическим фейлитом Fe_3TiO_5 , недавно открытым в Марсианском метеорите Шерготти [Ma, et al., 2021b]. Распределение катионов в структуре этого минерала, определенной на его синтетическом аналоге, синтезированном при давлении 12 ГПа и температуре 1200 °С, отражено на рис. 3, б. Согласно [Zurkowski, et al., 2024] атомы Ti участвуют только в октаэдрах M2, катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} — в обоих M1 и M2 октаэдрах, а катионы Fe^{3+} — в призмах M3.

В том же метеорите Шерготти были открыты близкие фейлиту по химическому составу, но более высокобарические чаунерит $Fe^{2+}(Fe^{2+}+Ti^{4+})O_4$ и лиуит $FeTiO_3$. Как следует из приведенной формулы,

чаунерит является полиморфом ульвошпинели. При комнатной температуре Fe_2TiO_4 с кубической структурой ульвошпинели трансформируется в тетрагональную фазу Fe_3O_4 и ромбический чаунерит с пост-шпинельной структурой типа $CaTi_2O_4$ [Ma, et al., 2021a]. При этом чаунерит оказывается устойчив в весьма широком интервале давлений от 8–12 ГПа вплоть до 50 ГПа. При возрастании температуры (1000–1600 °С) в интервале давлений 13–16 ГПа чаунерит распадается на ассоциацию перовскито-подобного лиуита $FeTiO_3$ и вюститита FeO. Лиуит — новая природная полиморфная модификация ильменита, кристаллизуется в структурном типе $GdFeO_3$ (ромбически искаженный перовскит) [Ma, et al., 2021b].

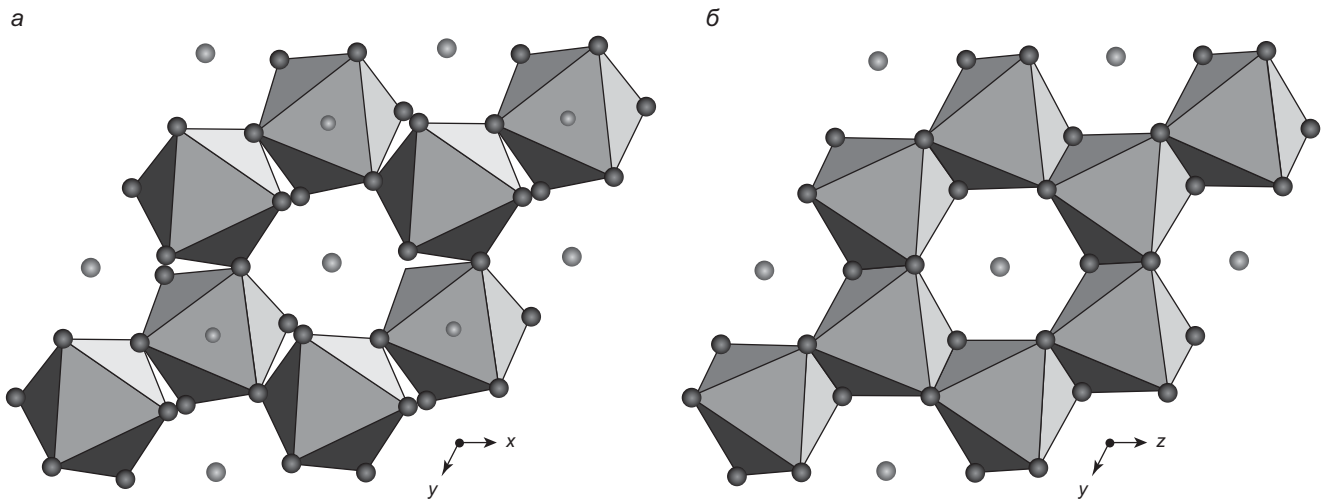


Рис. 4. Октаэдрические слои вангдаодеита (а) и ильменита (б) [Wu, et al., 2010]

Результаты исследования всех трех (Fe,Ti)-оксидов (чаунерита, фейита и лиуита), открытых в метеорите Шерготти, позволили предложить следующую модель их образования [Ma, et al., 2021a]. Допускается, что затравкой для них могла послужить ульвошпинель Fe_2TiO_4 . В процессе импактного воздействия внутри нее мог сформироваться чаунерит, в котором при последующем ослаблении давления вновь появляются выделения ульвошпинели с тем же составом. Одновременно в отдельных зонах чаунерита образуются фейит и лиуит. Экспериментально установлено, что минимальное давление, при котором образуется фейит — 8 ГПа при температуре 1200 °С. Вместе с тем ассоциация фейита и лиуита, согласно [Prissel, et al., 2023], указывает на то, что верхний предел давления для стабильности фейита превышает 15 ГПа.

В метеорите Шерготти в ассоциации с рассмотренными выше чаунеритом, фейитом и лиуитом был найден вангдаодеит FeTiO_3 — еще один новый полиморф ильменита со структурой типа LiNbO_3 [Xie, et al., 2019]. Структурные различия вангдаодеита и ильменита иллюстрирует рис. 4.

В структурах обоих полиморфов FeTiO_3 (вангдаодеита и ильменита) октаэдры TiO_6 связаны по вершинам, однако в отличие от ильменита соседние октаэдрические слои в вангдаодеите испытывают взаимный разворот (рис. 4). Поэтому реберная связь между октаэдрами в структурном типе ильменита разрывается в структуре вангдаодеита. Соответственно пространственная группа ильменита R-3 сменяется пространственной группой R3c в структурном типе LiNbO_3 , в котором кристаллизуется вангдаодеит [Wu, et al., 2010].

Оба полиморфа ильменита (лиуит и вангдаодеит) обогащены Si и Ca. Они расположены в краевых частях зерна. При этом вангдаодеит с меньшим содержанием Si и Ca удален дальше от краевых зон по сравнению с лиуитом. Допускается, что эти различия связаны с более активным взаимодействием образовавшегося при ударе расплава именно с краевыми

частями зерна, содержащими лиуит, с относительно высоким содержанием Fe и Ti [Ma, et al., 20216]. Структурные типы новых Fe,Ti-оксидов представлены в табл. 1.

Завершая этот раздел, следует отметить, что в импактном кратере Нёрдлингенский Рис в юго-западной Германии найдена четвертая сверхплотная модификация TiO_2 , получившая название акаогит (табл. 2) [El Goresy, et al., 2010]. Этот кратер представляет собой котловину около 24 км в диаметре, образованную при падении километрового метеорита примерно 14,5–15 млн лет назад. Структура акаогита содержит Ti-семивершинники и аналогична моноклинной модификации ZrO_2 — минералу бадделеиту (рис. 5).

Таблица 1

Новые высокобарические Fe, Ti-оксиды

Минерал	Структурный тип
Фейит Fe_3TiO_5	Fe_4O_5
Чаунерит $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$	CaTi_2O_4 (пост-шпинель), полиморф ульвошпинели
Вангдаодеит FeTiO_3	LiNbO_3 - полиморф ильменита
Лиуит FeTiO_3	GdFeO_3 (ромб. перовскит) — полиморф ильменита

Таблица 2

Характеристика полиморфных модификаций TiO_2

Минерал	Плотность, г/см ³	Особенности структуры
Рутил	4,23	Гексагональная плотнейшая упаковка анионов O
Анализ	3,9	Кубическая плотнейшая упаковка анионов O
Брукит	4,14	4-х слойная плотнейшая упаковка анионов O
Акаогит	4,72	Структурный тип бадделеита ZrO_2

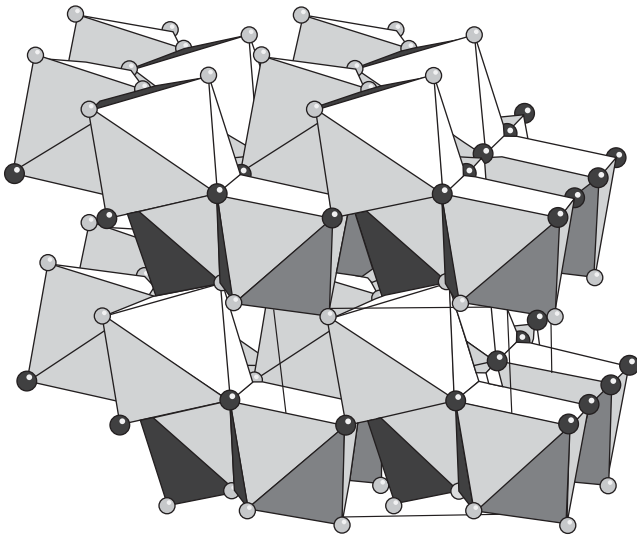


Рис. 5. Каркас из ZrO_7 полиэдров в структурном типе бадделеита. В акаогиите в этих полиэдрах расположены атомы Ti [Schilling, et al., 2006]

Анализ сопутствующих акаогииту минералов позволил заключить, что при его образовании максимальное ударное давление не превышало 22 ГПа, а температура 500 °С.

(Mg, Fe)-силикаты верхней мантии и переходной зоны. В экспериментах, направленных на изучение структурных трансформаций минералов при высоком давлении, важная роль принадлежит оливину как важнейшему компоненту пиrolита — гипотетического вещества, которое, по мнению большинства исследователей, доминирует в верхней мантии (рис. 6). Оливин, пироксены и гранат в объемной пропорции 4:2:1 по мнению ряда исследователей, составляют основу верхней мантии. Это означает, что в рамках перидотитовой модели верхней мантии объемная доля оливина составляет 60%. Однако лабораторные измерения упругих свойств и скоростей сейсмических волн в породе, подвергнутой давлению 13,8 ГПа, выявили уменьшенные значения соответствующих величин. Соответственно, объемное содержание оливина в верхней мантии не должно превышать 40% [Duffi, et al., 1995].

В 1936 г. британский кристаллограф Джон Бернал предположил, что скачок в скоростях сейсмических волн на глубине 400 км связан с перестройкой оливина в более плотную модификацию со структурой шпинели. После того как с 1950-х годов были реализованы первые структурные эксперименты при высоких давлениях, трансформация оливина — одного из основных компонентов верхней мантии и метеоритов — привлекла особое внимание. В результате было установлено, что при возрастании давления оливин (форстерит, $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$) на глубине 410 км сначала перестраивается в вадслеит $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, а далее на 520 км — в рингвудит $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ со структурным типом шпинели [Akaogi, 2022]. Таким образом, в переходной зоне вадслеит

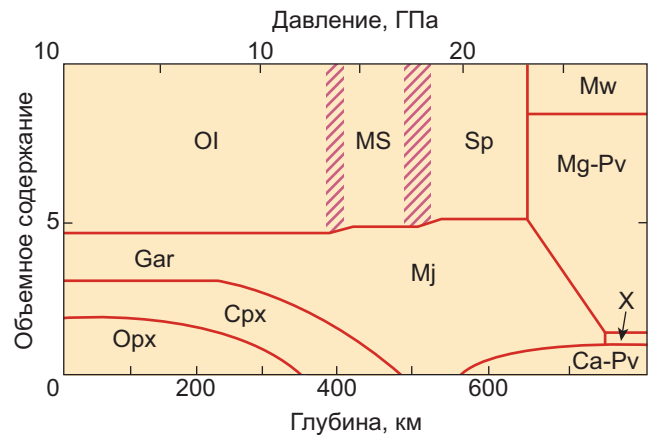


Рис. 6. Объемные пропорции минералов в верхней мантии и переходной зоне, по [Akaogi, 2007]: Ol — оливин, Gar — гранат, Cpx — моноклинные пироксены, Opx — ромбические пироксены, MS — «модифицированная шпинель» или вадслеит, $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$, Sp — шпинель, Mj — мейджорит $Mg_3(Fe, Al, Si)_2(SiO_4)_3$, Mw — магнезиовустит $(Mg, Fe)O$, Mg-Pv — Mg-перовскит, Ca-Pv — Ca-перовскит, X — предполагаемые Al-содержащие фазы со структурами типа ильменита, Ca-феррита и/или голландита

и рингвудит рассматриваются как одни из основных минеральных фаз.

Впервые кристаллы $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ на 8% более плотные по сравнению с форстеритом были получены и охарактеризованы Рингвудом и Мейджором в конце 1960-х годов [Ringwood, Major, 1970]. Спустя более 10 лет минерал того же состава, получивший название вадслеит, был открыт в хондритовом метеорите Тенхэм (Западный Квинсленд, северо-восточная Австралия) [Putnis, Price, 1979]. Хотя со шпинелью у вадслеита есть ряд общих особенностей (расположение атомов O, близкое к кубической плотнейшей упаковке, одинаковая координация двух типов катионов и их соотношение в химической формуле), между обеими структурами имеется важное отличие, связанное с объединением тетраэдров в структуре вадслеита в диортогруппы Si_2O_7 (рис. 7) [Пущаровский, 2023].

В структуре вадслеита образованные исключительно октаэдрами слои чередуются со слоями из октаэдров и диортогрупп Si_2O_7 . Эта особенность полиэдрического каркаса вадслеита послужила основанием для первого названия его синтетического аналога — «модифицированная шпинель». Соответствующий ракурс структуры шпинели представлен на рис. 7, б. Вадслеит рассматривается как важнейший компонент переходной зоны.

В отличие от $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ кристаллы железистого аналога $\beta\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ не были получены в лабораторных условиях. При давлении 15,2 ГПа и температуре 1973 К (параметры, соответствующие условиям переходной зоны) удалось получить синтетический аналог вадслеита лишь с 40% фаялитовой компоненты. При больших содержаниях Fe исходный оливин сразу, минуя вадслеит, трансформируется в рингвудит. Однако недавно в микронных силикатных включениях внутри двух (Fe, Ni)-хондритовых

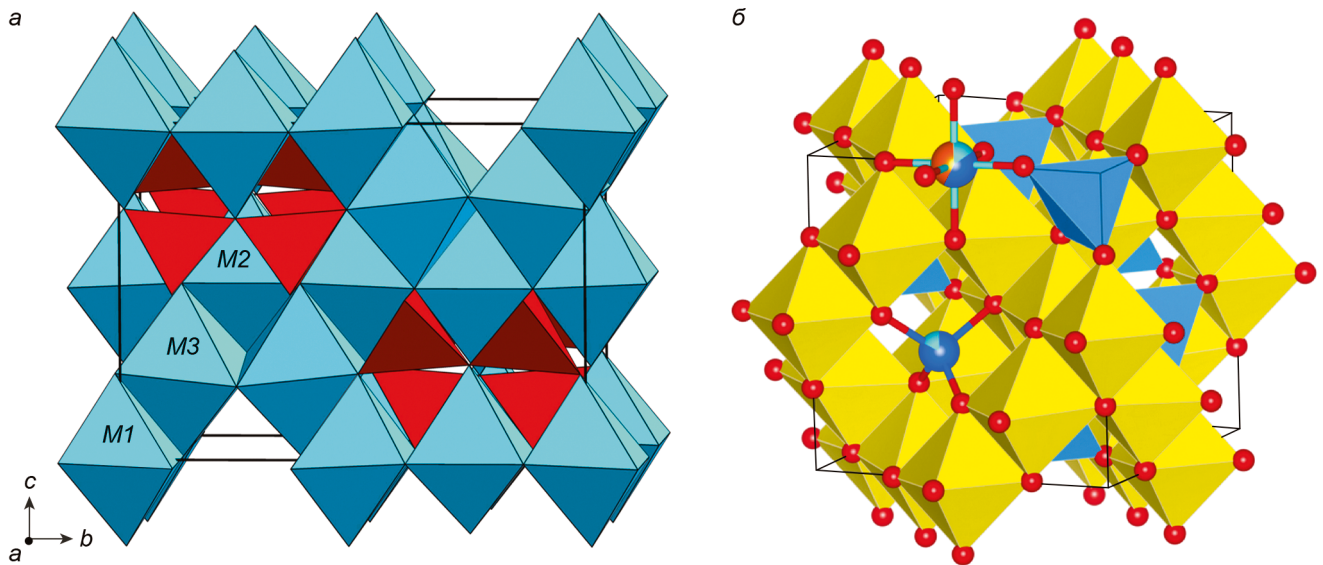


Рис. 7. Ромбическая структура вадслеита (пр. гр. *Imma*) с тремя неэквивалентными Mg-октаэдрами (голубой цвет). Диортогруппы Si_2O_7 выделены красным цветом (а). Структурный тип шпинели (б), по [Marín-Romero, et al., 2017]

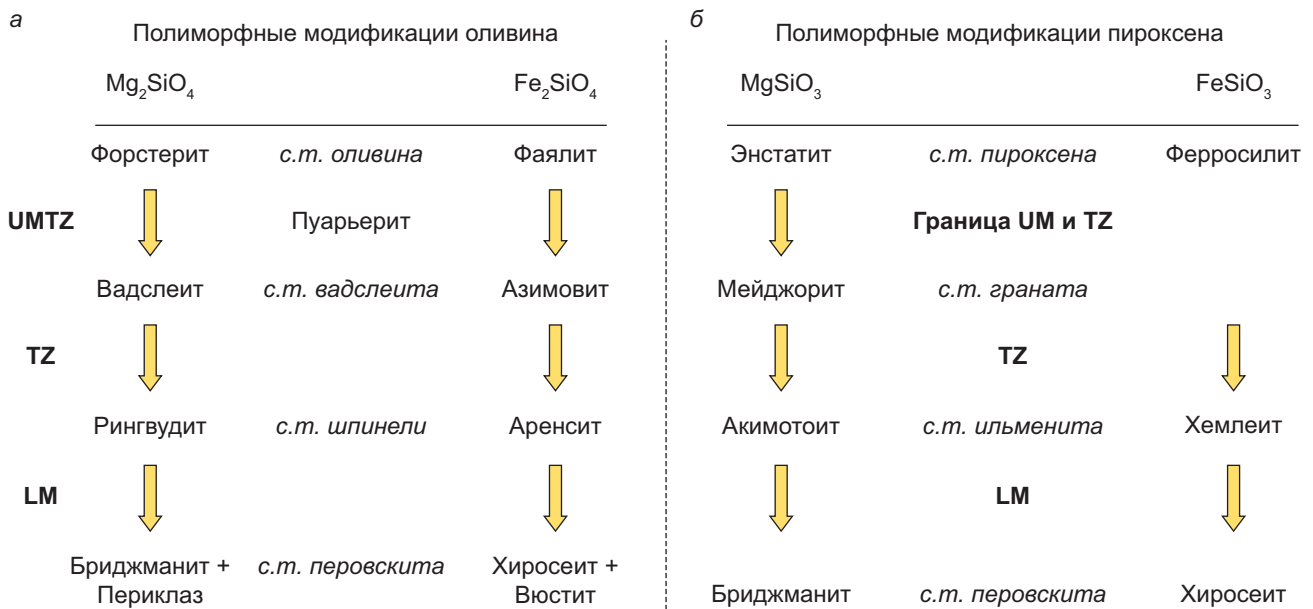


Рис. 8. Последовательность структурных трансформаций оливина (а) и пироксенов (б) в мантии Земли (рисунки модифицированы из презентации Л. Бинди)

метеоритов, Суйчжоу (Suizhou) L6, провинция Хубэй, Китай, и вблизи крупнейшего в мире медного рудника «Эскондида» (Minera Escondida) в каньоне Кебрада Чимборасо (Quebrada Chimborazo) на севере Чили, был открыт минерал со структурным типом вадслеита, но с преобладанием железа над магнием. Состав этого минерала, названного азиовитом, соответствует идеализированной формуле $(\text{Fe,Mg})_2\text{SiO}_4$ [Bindi, et al., 2019].

Выше отмечено, что содержание оливина в верхней мантии приближается к 60%. Оставшиеся 40% содержат значительное количество гранатоподобных фаз и пироксенов. Важнейший компонент верхней мантии — пироксены ряда энстатит MgSiO_3 — ферросилит FeSiO_3 в переходной зоне

перестраивается в гранатоподобный — мейджорит $\text{Mg}_3(\text{Fe}^{2+}\text{Si})(\text{SiO}_4)_3$. Эта трансформация не меняет отношение катионов к анионам в обеих структурах. У пироксенов с общей формулой ABO_3 оно равно 2:3, у гранатов с общей формулой $\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ это отношение равно 8:12, или также 2:3, но сопровождается увеличением координационного числа атомов кислорода с 3 до 4. Отношение катионов к анионам, равное 2:3, присуще и полиморфным модификациям (Mg,Fe)-пироксенов — акимотоиту MgSiO_3 и хемлеиту FeSiO_3 со структурным типом ильменита, открытым в метеоритах Тенхам (Австралия) и Суйчжоу L6 (Китай). Открытию этих высокобарических минералов предшествовали эксперименты по синтезу их Mg-аналогов. Вначале гексагональные кри-

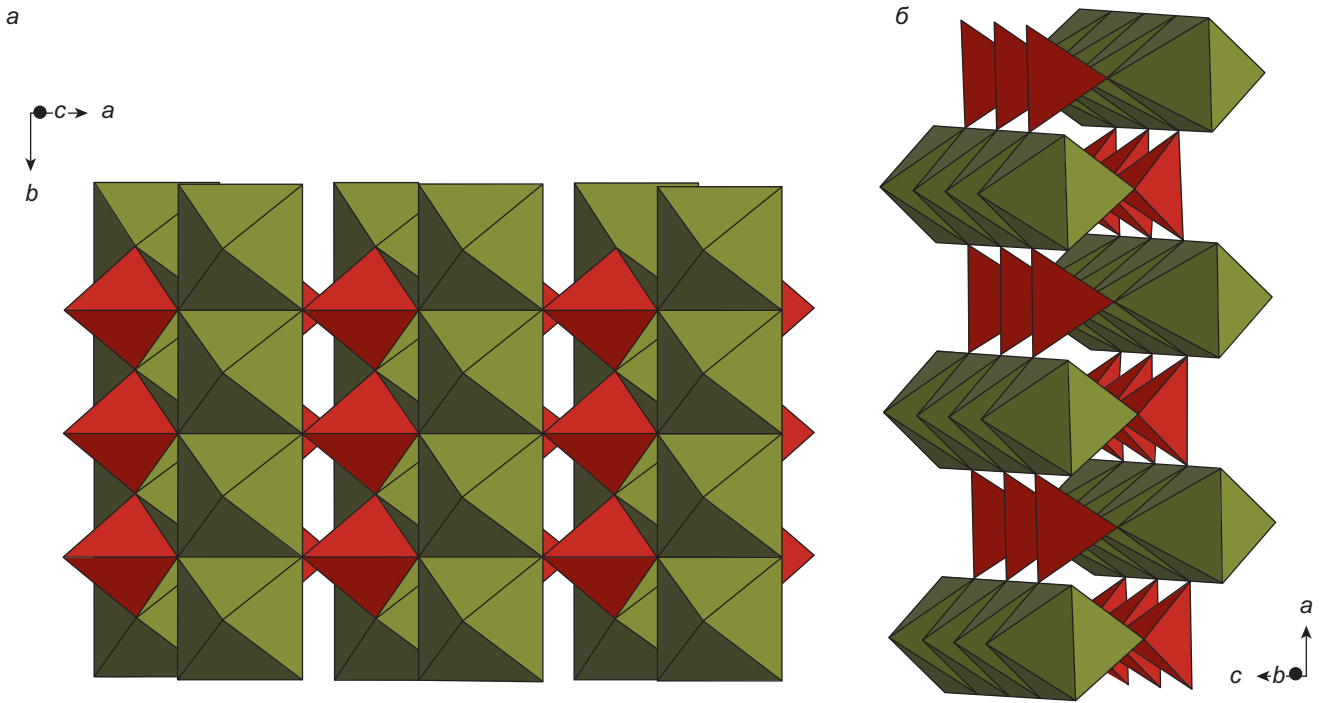


Рис. 9. Структура пуарьерита в проекциях вдоль [001] (а) и вдоль [010] (б); построено на основе координат атомов из [Tomioka, et al., 2021]

сталлы $MgSiO_3$, полученные при давлении 50 ГПа, были описаны в работе [Kawai, et al., 1974]. Однако впервые на связь этих кристаллов, синтезированных при значительно меньшем давлении 20 ГПа, со структурным типом ильменита указано в [Liu, 1976, 1977]. В свете этих данных логично допустить, что акимотоит и хемлеит могут образовываться в наиболее глубоких горизонтах переходной зоны. В этом случае в нижней мантии эти ильменито-подобные соединения, пока установленные лишь в метеоритах, трансформируются в бриджманит $MgSiO_3$, впервые описанный в алмазном включении в 2014 г., а также в его Fe-аналог хиросеит, $FeSiO_3$, найденный в метеорите Суйчжоу (Suizhou) L6, пров. Хубэй, Китай. За 40 лет до открытия бриджманита Л.-Г. Лиу [Liu, 1974, 1982] синтезировал $MgSiO_3$ со структурным типом перовскита и впервые предположил, что эта фаза может рассматриваться как наиболее распространенный минерал в масштабе всей Земли. Последовательная смена в верхней мантии и переходной зоне полиморфных Fe- и Mg-модификаций оливина и пироксенов представлена на рис. 8.

Обе высокобарические формы β - и γ -оливина обнаружены в природе в метеоритном кратере Пис-Ривер (Канада). Недавно четвертая модификация оливина была установлена в подвергнутых ударным воздействиям метеоритах Тенхэм и Майами и утверждена в качестве минерала пуарьерита [Tomioka, et al., 2021]. Открытию пуарьерита предшествовало исследование кристаллографически отличающихся наноламелей в кристаллах рингвудита, установленных методом дифракция выбранной области с использованием просвечивающего электронного микроскопа (SAED). Зафиксированные в этих

образцах из метеорита Тенхэм дифракционные отражения с $d=0,83$ нм не индцировались на основе параметров элементарных ячеек полиморфов оливина. Это позволило авторам [Tomioka, Okuchi, 2017] обосновать идентичность этих ламелей с ранее предсказанным ϵ -полиморфом Mg_2SiO_4 .

Срастания пуарьерита с вадслеитом/рингвудитом в ударных хондритах подтверждают идею [Madon, Poirier, 1983] о том, что гипотетическая ранее названная « ϵ -фаза» (минерал пуарьерит) сопровождает трансформацию оливина в рингвудит, которая происходит через образование пуарьерита [Miyahara, et al., 2021].

Однозвенная тетраэдрическая цепочка пуарьерита (рис. 9) — абсолютно нехарактерный кремнекислородный комплекс для высоко-барических силикатов [Пуцаровский, 2023]. Его присутствие в структуре этой переходной модификации Mg_2SiO_4 можно связать с ее метастабильной природой, подтверждением которой служат нанометровые ламели, являющиеся результатом частичной трансформации вадслеита и рингвудита (рис. 10) [Tomioka, et al., 2021]. Таким образом, можно допустить, что стабилизация энергетически невыгодной однозвенной (Si,O)-цепочки в структуре пуарьерита объясняется ее транзитным характером, тогда как на следующем этапе трансформации при повышении давления происходит ее деполимеризация, т.е. разрыв.

Глубины структурных трансформаций оливина в вадслеит (410 км), вадслеита в рингвудит (520 км) и далее на границе переходной зоны и нижней мантии рингвудита в бриджманит $(Mg,Fe)SiO_3$ + магнезиовюстит $(Mg,Fe)O$ (660 км) совпадают с глобальными сейсмическими границами. Поэтому

T, °C

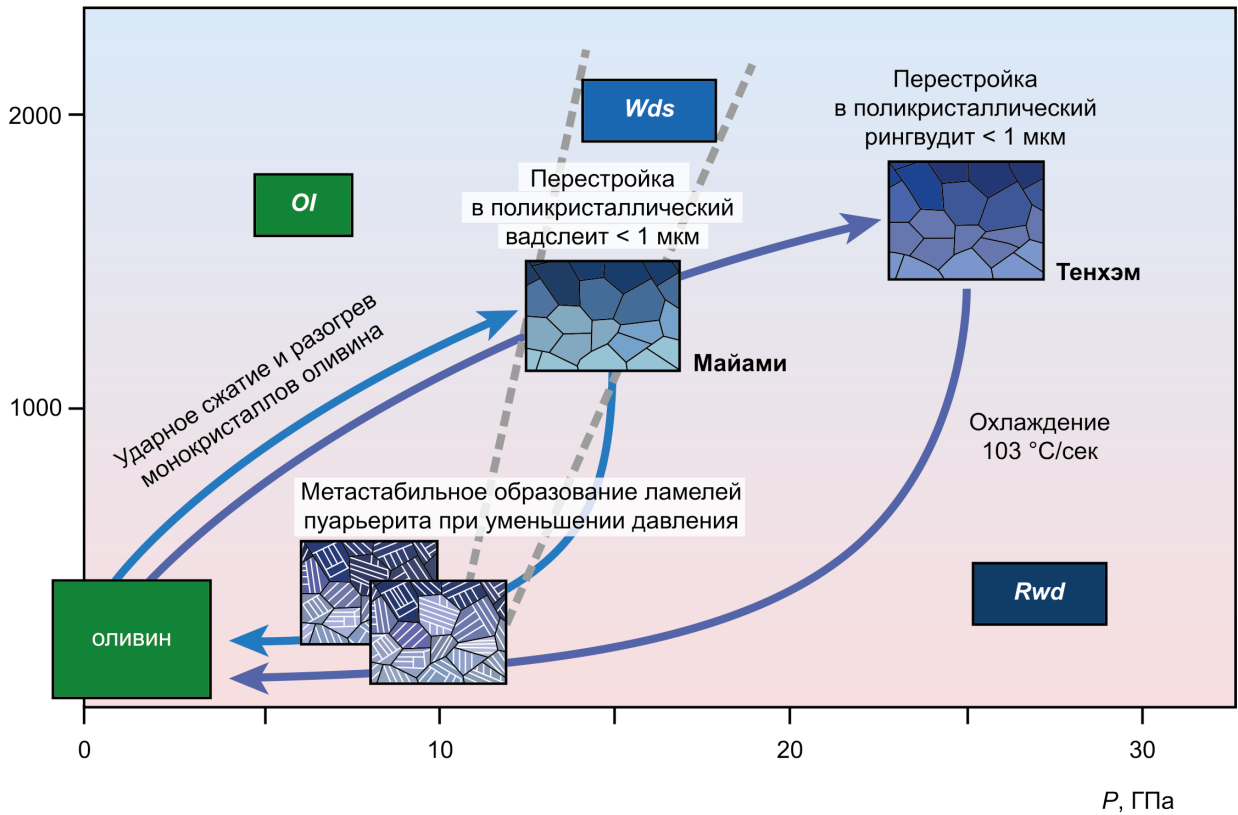


Рис. 10. Возможный сценарий структурных трансформаций с участием четырех полиморфных модификаций оливина в хондритовых метеоритах Тенхэм и Майами [Tomioka, et al., 2021]

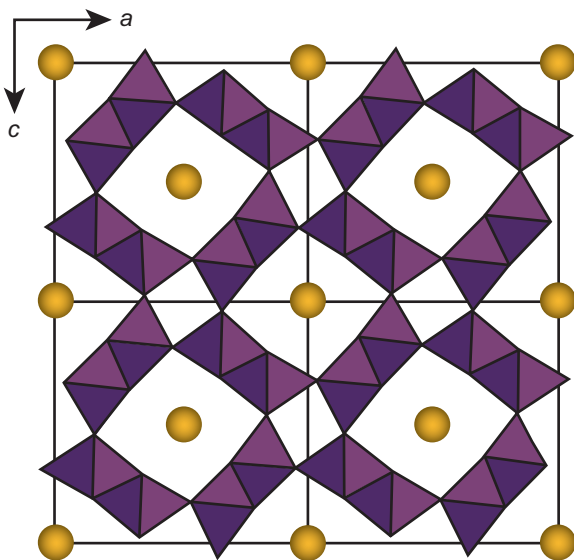


Рис. 11. Структурный тип голландита. Желтые шары — атомы Na

связанные с границами мантийных зон соответствующие фазовые перестройки рассматриваются как наиболее важные.

Высокобарические полиморфные аналоги альбита и санидина со структурным типом голландита. Щелочные полевые шпаты с составом $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ широко распространены в породах земной коры. В ряде экспериментов при температуре и давлении, соответствующим ман-

тийным условиям, было установлено, что $KAlSi_3O_8$ и $NaAlSi_3O_8$ при 1300 К трансформируются в более плотный структурный тип голландита (рис. 11) при 12 ГПа и в интервале 21–24 ГПа, соответственно. Позднее минерал $NaAlSi_3O_8$ с такой структурой был найден в прожилках в ударном метеорите Sixiangkou L6 (Китай). Параметры его тетрагональной ячейки: $a = 9,263(3) \text{ \AA}$, $c = 2,706(3) \text{ \AA}$. Согласно [Gillet, et al., 2000] $NaAlSi_3O_8$ со структурным типом голландита мог образоваться при давлении меньше 23 ГПа. В пользу этого заключения свидетельствует отсутствие ассоциации $NaAlSiO_4$ (с.т. $CaFe_2O_4$ (рис. 12, a)) + SiO_2 (стишовит), характерной для более высокого давления. В 2004 г. этот минерал был утвержден под названием лингунит по имени проф. Лин-гун Лиу, впервые осуществившего синтез и идентификацию $NaAlSi_3O_8$ со структурой голландита [Liu, 1978].

Одновременно с работой [Gillet, et al., 2000] появилось сообщение [Tomioka, et al., 2000] о находке в метеорите Тенхэм минерала с составом $(Na,Ca)AlSi_3O_8$ со структурным типом голландита. В дальнейшем этот минерал плагиоклазового состава был найден в ряде других метеоритов. Однако первая такая находка относится к 1990 г., когда природный образец $NaAlSi_3O_8$ со структурой голландита был установлен в хондритовом метеорите Yamato L6 [Mori, 1990]. Представленное в виде тезисов на японском языке это сообщение стало известно очень узкому кругу исследователей [Liu, 2023], что явилось

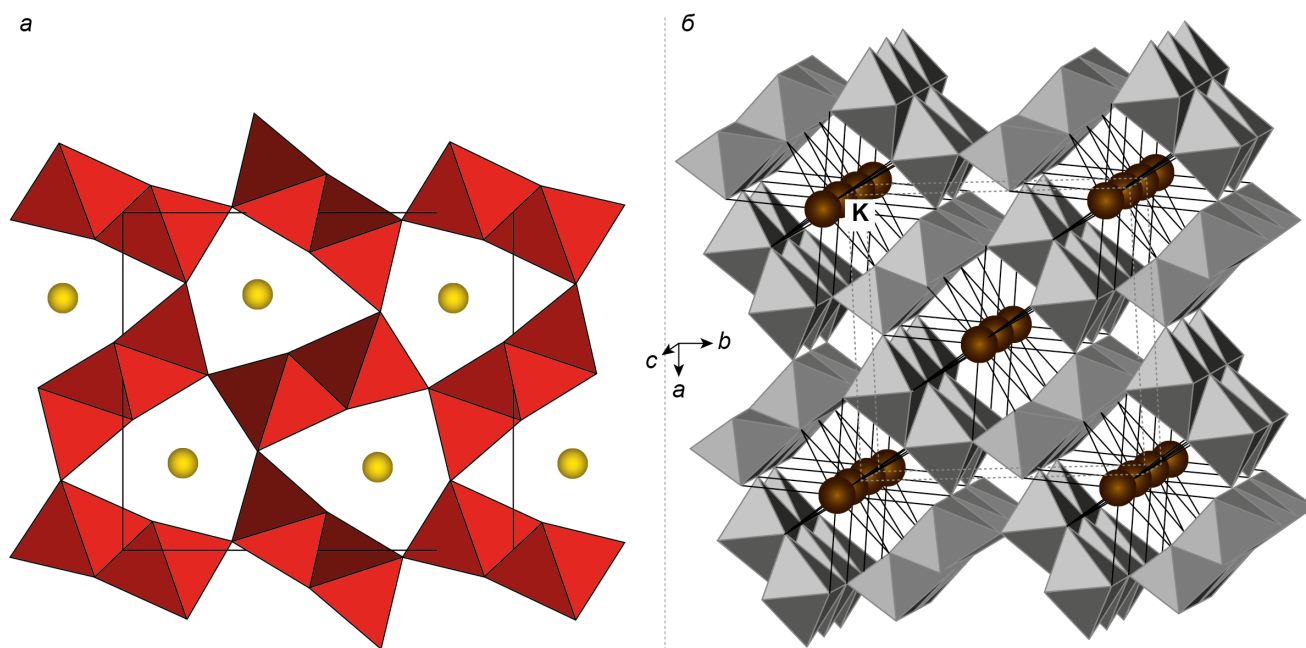


Рис. 12. Структуры высокобарических силикатов NaAlSiO_4 (а) и либерманита (б) (Krivovichev, 2020). Желтые шары (а) соответствуют положениям атомов Na. Атомы Al и Si центрируют октаэдры, выделенные красным цветом

причиной последовавших за ним публикаций, приведших в итоге к открытию лингунита.

Аналогичную лингуниту голландитовую структуру с каркасом из (Al, Si)-октаэдров приобретает санидин — K-полевой шпат $\text{K}(\text{Al}_{0.25}\text{Si}_{0.75})_4\text{O}_8$ при давлении 12 ГПа и температуре 900–1000 °C [Ringwood, et al., 1967]. Либерманит — минерал с тем же составом и структурой (рис. 12, б) открыт в марсианском метеорите Загами на территории Нигерии [Ma, et al., 2018]. Параметры его тетрагональной ячейки (пр. гр. $I4/m$) $a = 9,15 \text{ \AA}$, $c = 2,74 \text{ \AA}$. Согласно [Ma, et al., 2018], возможно его образование в процессе твердофазной трансформации первичного магматического K-полевого шпата при импактном воздействии, когда давление возрастает от ~ 20 ГПа и выше.

В каркасе голландитового типа вдоль оси c выделяются колонки из связанных по ребрам октаэдров SiO_6 . Вдоль других направлений эти октаэдры связаны по вершинам. Таким образом, в структуре возникают пустоты, способные аккумулировать K^+ и другие крупные катионы. Эта особенность минералов со структурным типом голландита позволяет рассматривать их как возможные транспортеры

крупных катионов в мантии Земли, влияющих на тепловой режим глубинных оболочек.

Заключение. В этой статье представлены главные черты сравнительной кристаллохимии 14 открытых в метеоритах высокобарических минералов, 11 из которых были утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации ММА в течение последних десяти лет. Новые высокобарические минералы, обнаруженные в метеоритах, несомненно, представляют геофизический интерес. Наряду с фазами, образовавшимися под импактным воздействием, среди них есть первичные минеральные фазы, возникшие из газово-пылевого облака на самой ранней стадии формирования Земли и планет земной группы. Поэтому допускается, что они также могут присутствовать в глубинных оболочках нашей планеты. Их кристаллические структуры и фазовые соотношения между ними значительно расширяют научные представления о составе, строении и эволюции земных геосфер.

Благодарности. Автор благодарен члену-корреспонденту РАН Н.Н. Еремину, академику А.М. Асхабову и д.х.н. С.М. Аксенову за советы и сделанные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Пуцаровский Д.Ю. Структурные трансформации минералов в мантии Земли: новые высокобарические полиморфные модификации оливина и волластонита // Записки Российского минералогического общества. 2023. Т. 152, № 5. С. 66–82.

Akaogi M. Olivine-Modified Spinel-Spinel Transitions // In: High-Pressure Silicates and Oxides. Advances in Geological Science. Springer, Singapore. 2022. Ch. 5. P. 71–91.

Akaogi M. Phase transitions of minerals in the transition zone and upper part of the lower mantle // Ohtani E., ed.

Advances in High-Pressure Mineralogy: Geological Society of America Special Paper 421. 2007. P. 1–13.

Bindi L., Brenker F.E, Nestola F., et al. Discovery of asimowite, the Fe-analog of wadsleyite, in shock-melted silicate droplets of the Suizhou L6 and the Quebrada Chimborazo 001 CB3.0 chondrites // Amer. Mineral. 2019. Vol. 104. N 5. P. 775–778.

Duffi Th.S., Zha Ch., Downs R.T., et al. Elasticity of forsterite to 16 GPa and the composition of the upper mantle // Nature. 1995. Vol. 378. P. 170–173.

- El Goresy A., Dubrovinsky L., Gillet P., et al.* Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO_2 with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany // *Amer. Mineral.* 2010. Vol. 95. N 5–6. P. 892–895.
- Fei Y.W., Frost D.J., Mao H.K., et al.* In situ structure determination of the high-pressure phase of Fe_3O_4 // *Amer. Mineral.* 1999. Vol. 84. N 1–2. P. 203–206.
- Gillet P., Chen M., Dubrovinsky L.S., El Goresy A.* Natural $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Hollandite in the Shocked Sixiangkou Meteorite // *Science.* 2000. Vol. 287 (5458). P. 1633–1636.
- Irifune T., Fujino K., Ohtani E.* A new high pressure form of MgAl_2O_4 // *Nature.* 1991. Vol. 349 (6308). P. 409–411.
- Kaminsky F.V.* The Earth's lower mantle. Springer. 2017. 331 p.
- Kawai N., Tachimori M., Ito E.* A high-pressure hexagonal form of MgSiO_3 // *Proc. Japan Acad.* 1974. Vol. 50. P. 378–380.
- Krivovichev S.V.* Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability // *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society).* 2020. Vol. 149. N 4. P. 16–66.
- Krivovichev S.V.* High-pressure Silicates: Crystal Chemistry and Systematics // *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society),* 2021. Vol. 150. № 5. P. 1–78.
- Lavina B., Dera P., Kim E., et al.* Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide Fe_4O_5 // *PNAS,* 2011. Vol. 108. N 42. P. 17281–17285.
- Lavina B., Meng Y.* Unraveling the complexity of iron oxides at high pressure and temperature: synthesis of Fe_5O_6 // *Sci. Adv.* 2015. Vol. 1(5). e1400260.
- Liu L.-G.* Chemical Inhomogeneity of the Mantle: Geochemical Considerations // *Geophysical Research Letters.* 1982. Vol. 9. N 2. 124–126.
- Liu L.-G.* High-pressure phase transformations of albite, jadeite and nepheline // *Earth Planetary Science Letters.* 1978. Vol. 37. N 3. P. 438–444.
- Liu L.-G.* Ilmenite-Type Solid Solutions between MgSiO_3 and Al_2O_3 and Some Structural Systematics among Ilmenite Compounds // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1977. Vol. 41. N 9. P. 1355–1361.
- Liu L.G.* Silicate perovskite from phase transformations of pyrope-garnet at high pressure and temperature // *Geophys. Res. Lett.* 1974. Vol. 1. N 6. P. 277–280.
- Liu L.-G.* The Anecdote of Liuite // *Advances in Anthropology.* 2023. Vol. 13. N 3. P. 245–252.
- Liu L.G.* The high-pressure phases of MgSiO_3 // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1976. Vol. 31. N 2. P. 200–208.
- Ma C., Beckett J.R., Prakapenka V.* Discovery of New High-Pressure Mineral Tschaunerite, $(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_4$, a Shock Induced, Post-Spinel Phase in the Martian Meteorite Shergotty // *In 52nd Lunar and Planetary Science Conference.* 2021a (LPI Contrib. No. 2548) id 1720.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., Prakapenka V.* Discovery of Feiite $(\text{Fe}^{2+}_2(\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+})\text{O}_5)$ and Liuite $(\text{GdFeO}_3\text{-Type FeTiO}_3)$, Two New Shock Induced, High-Pressure Minerals in the Martian Meteorite Shergotty // *In 52nd Lunar and Planetary Science Conference.* 2021b (LPI Contribution No. 2548) id.1681.
- Ma C., Tschauner O., Beckett J.R., et al.* Liebermannite, KAlSi_3O_8 , a new shock-metamorphic, high-pressure mineral from the Zagami Martian meteorite // *Meteoritics & Planetary Science.* 2018. Vol. 53. N 1. P. 50–61.
- Madon M., Poirier J.P.* Transmission electron microscope observation of α , β and γ - $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ in shocked meteorites: planar defects and polymorphic transitions // *Phys Earth Planet Inter.* 1983. Vol. 33. N 1. P. 31–44.
- Marín-Romero J., Fuentes-Cobas L., Rodríguez-Carvajal J., et al.* Structure of a Novel Spinel $\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{5/3}\text{Sb}_{2.5/3}\text{O}_4$ by Neutron and Synchrotron Diffraction Analysis // *Crystals.* 2017. Vol. 7(9), 280-. P. 1–8.
- Miyahara M., Tomioka N., Bindi L.* Natural and experimental high-pressure, shock-produced terrestrial and extraterrestrial materials // *Prog Earth Planet Sci.* 2021. Vol. 8. N 1. P. 1–26.
- Mori H.* Hollandite-type $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ in shocked meteorites // Paper Presented at the 31st High Pressure Conference of the Japan Society of High Pressure Science and Technology. Osaka. November 1990. P. 134–135.
- Prissel K., Fei Y., Strobel T.A.* Feiite: Synthesis, stability, and implications for its formation conditions in nature // *Amer. Mineral.* 2023, V. 108, N7, 1315–1321.
- Pushcharovsky D., Pushcharovsky Yu.* The Mineralogy and the Origin of Deep Geospheres: A Review // *Earth-Sci. Rev.* 2012. Vol. 113, N 2. P. 94–109.
- Putnis A., Price G.D.* High-pressure $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$ phases in the Tenham chondritic meteorite // *Nature.* 1979. Vol. 280. P. 217–218.
- Ricolleau A., Fei Y.* Equation of state of the high-pressure Fe_3O_4 phase and a new structural transition at 70 GPa // *Amer. Mineral.* 2016. Vol. 101. N 3. P. 719–725.
- Ringwood A.E., Major A.* The system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ at high pressures and temperatures // *Phys Earth Planet Inter.* 1970. Vol. 3. P. 89–108.
- Ringwood A.E., Reid A.F., Wadsley A.D.* High-pressure KAlSi_3O_8 , an aluminosilicate with sixfold coordination // *Acta Crystallographica.* 1967. Vol. 23. N 6. P. 1093–1095.
- Schilling H., Wolff H., Dronskowski R., Lerch M.* Fluorite-Type Solid Solutions in the System Y—Ta—O—N: A Nitrogen-Rich Analogue to Ytria-Stabilized Zirconia (YSZ) // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 61 (2006) 6, 660–664.
- Schollenbruch K., Woodland A.B., Frost D.J., Langenhorst F.* Detecting the spinel–post-spinel transition in Fe_3O_4 by *in situ* electrical resistivity measurements // *High Pressure Research: An International Journal.* 2009. Vol. 29. N 4. P. 520–524.
- Sinmyo R., Bykova E., Ovsyannikov S., et al.* Discovery of Fe_7O_9 : a new iron oxide with a complex monoclinic structure // *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6, 32852–.
- Tomioka N., Bindi L, Okuchi T, et al.* Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites // *Commun Earth Environ.* 2021. Vol. 2. № 1. P. 1–8.
- Tomioka N., Mori H., Fujino K.* Shock-induced transition of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ feldspar into a hollandite structure in a L6 chondrite // *Geophysical Research Letters.* 2000. Vol. 27. N 24. 3997–4000.
- Tomioka N., Okuchi T.* A new high-pressure form of Mg_2SiO_4 highlighting diffusionless phase transitions of olivine // *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7(1–9), 17351–.
- Wu X., Steinle-Neumann G., Narygina O., et al.* In-situ high-pressure study of LiNbO_3 -type FeTiO_3 : X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy // *High Pressure Research.* 2010. Vol. 30. N 3. P. 395–405.
- Xie X., Gu X., Yang H., et al.* Wangdaodeite, the LiNbO_3 -structured high-pressure polymorph of ilmenite, a new mineral from the Suizhou L6 chondrite // *Meteoritics & Planetary Science.* 2019. Vol. 55, Issue 1. P. 184–192.
- Zurkowski C. C., Lavina B., Prissel K., et al.* Structure and titanium distribution of feiite characterized using synchrotron single-crystal X-ray diffraction techniques // *Amer. Mineral.* 2024. Vol. 109. N 1. P. 144–149.