



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ
ИМ. А.Н. ЗАВАРИЦКОГО

ЗНЧ | ЗАБАБАХИНСКИЕ
НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ
2023

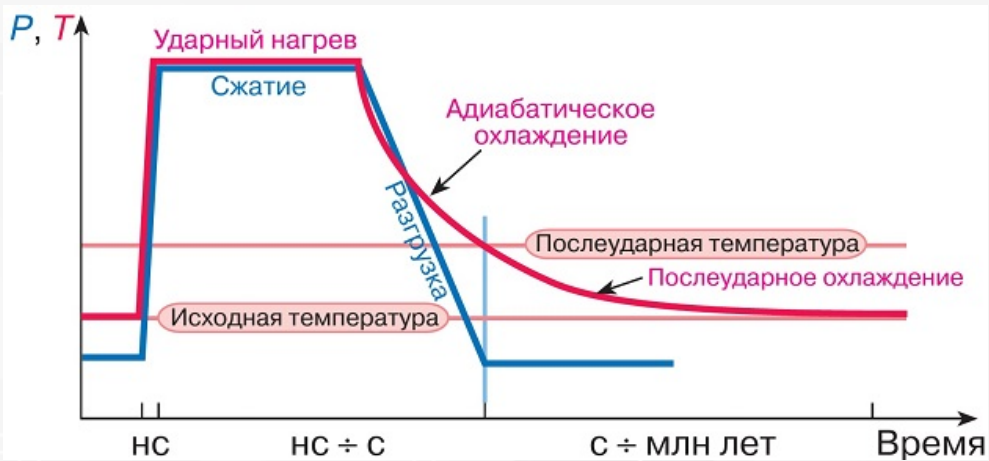
Микроструктуры деформаций кристаллов циркона ($ZrSiO_4$) при давлении 20, 40, 60 ГПа

Замятин Д.А., Ковалева Е.И.

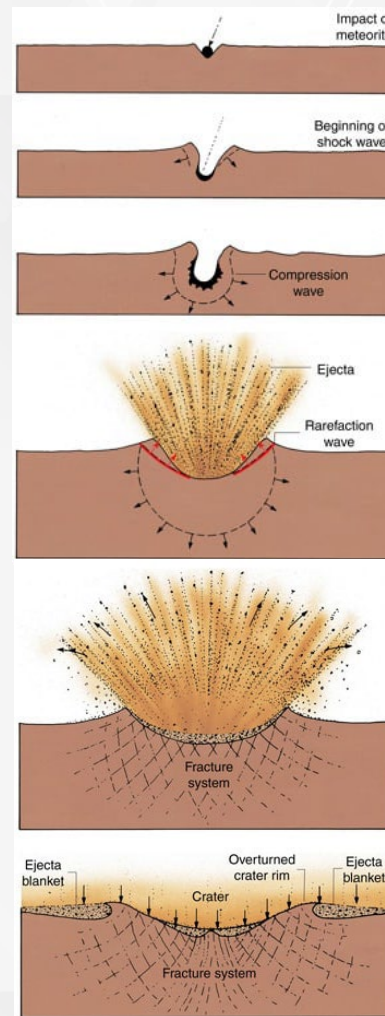
XVI ЗНЧ-2023, 01.06.2023 г.

Образование метеоритных кратеров

Импактный метаморфизм – фундаментальный масштабный планетарный процесс, выделяющийся сверхбыстрыми, высокотемпературными и высокобарическими условиями протеканий.



Изменение давления и температуры в мишени в результате удара метеорита



Контакт объекта с поверхностью

Сжатие метеорита и поверхности

Отражение и затухание ударной волны

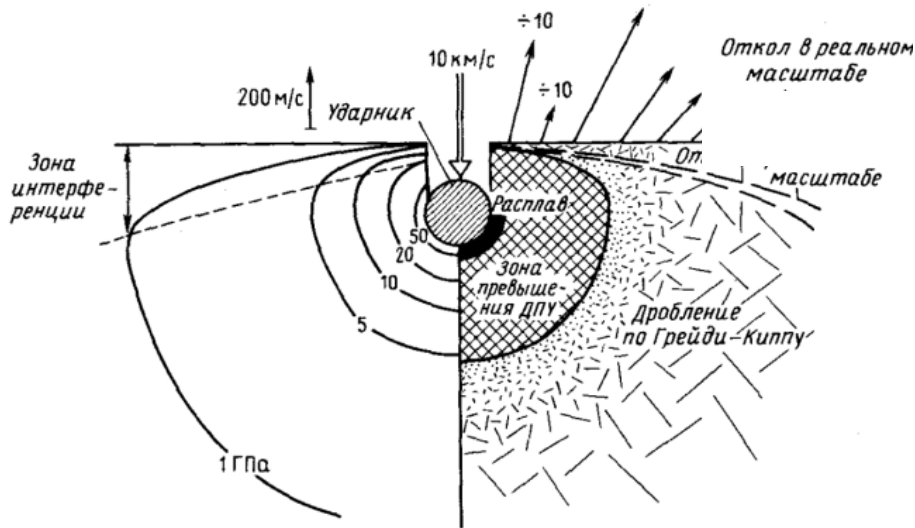
Экскавация и перемещение вещества внутри кратера

Выброс и перемещение продуктов ударного метаморфизма за пределы кратера

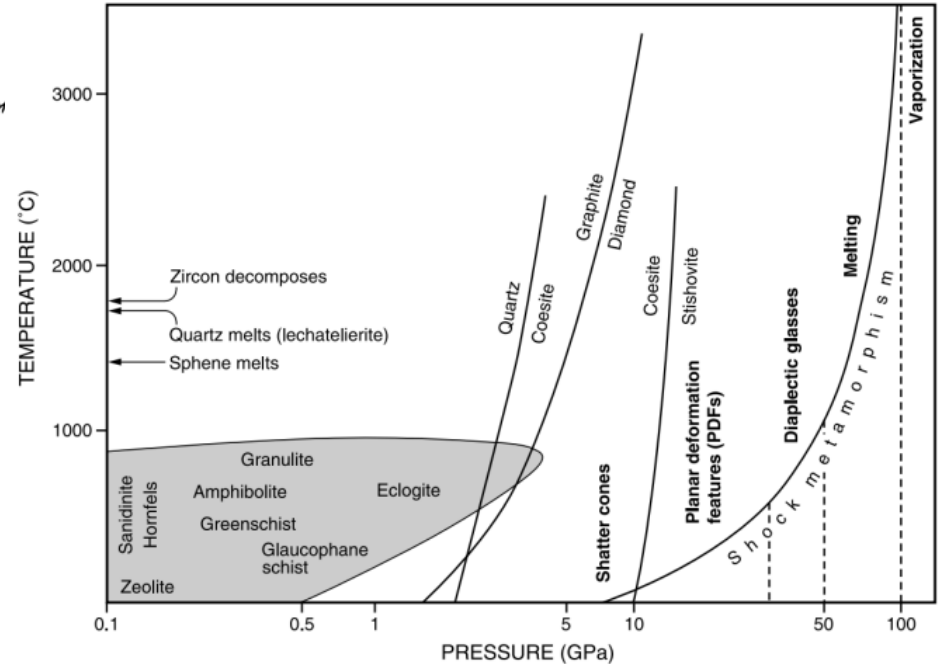
Осаждение продуктов ударного метаморфизма, остывание и выветривание

Импактный метаморфизм – сверхбыстрый УНР УНТ процесс

В контактной зоне мгновенно достигаются давление до 1500 ГПа и температура до 10000 С°.



Затухание давление вблизи точки удара
[Мелош, 1992]

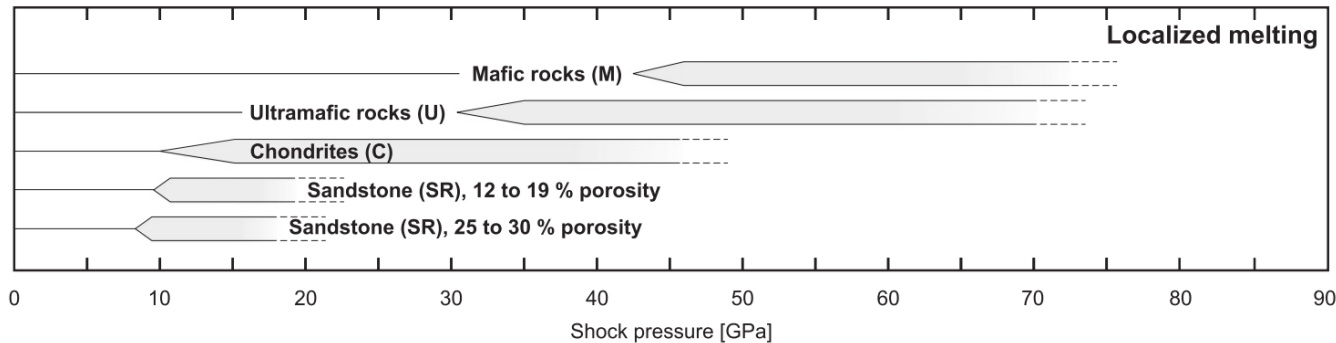
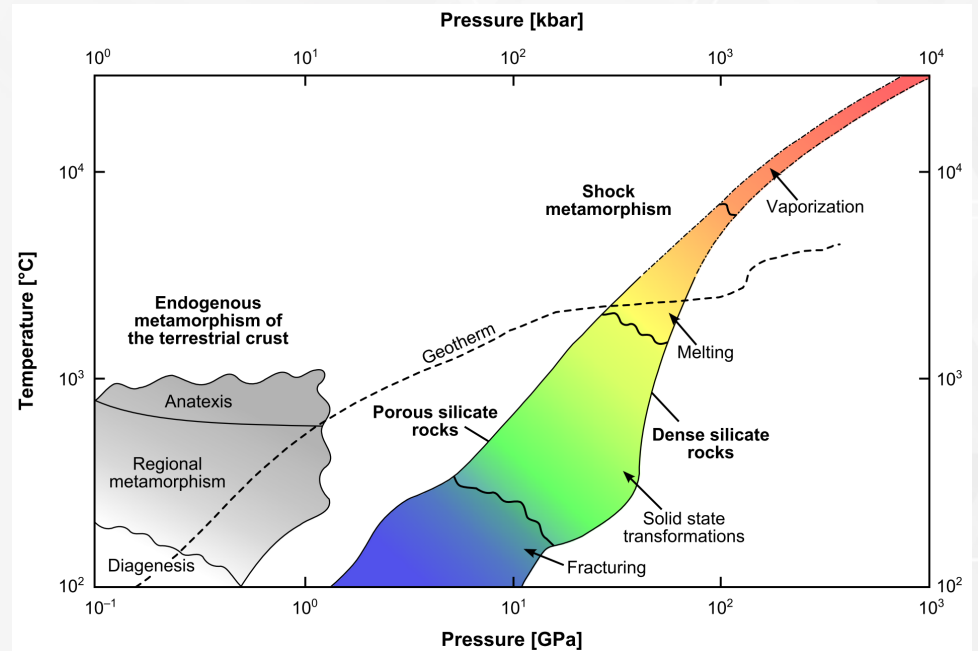


Условия импактного метаморфизма
[French, 1998]

Давления и температуры сопоставимы с реализуемыми в мантии (верхняя 0-15 ГПа, нижняя 24-136 ГПа) и ядре (136-364 ГПа) Земли.

Импактный метаморфизм

PT-области импактного и эндогенного метаморфизма силикатных пород [Stöffler et al., 2018]



Частичное плавление пород мишени и метеорита [Stöffler et al., 2018]

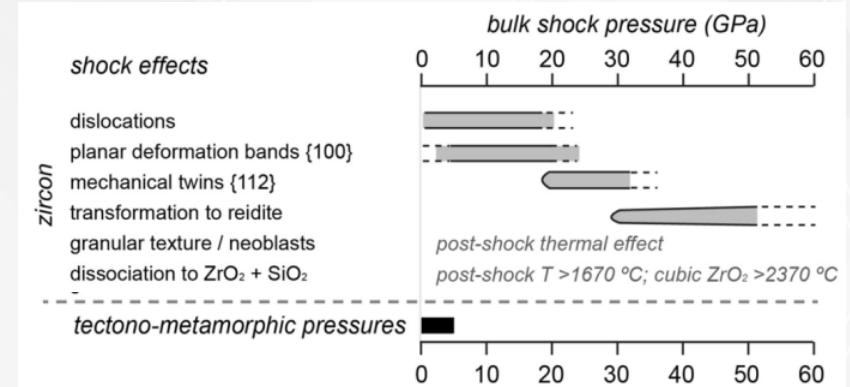
Микродеформации в импактных цирконах

Микроструктура деформации минерала – импактный геотермобарометр. Актуальна разработка и калибровка геотермобарометров, исследование процессов.

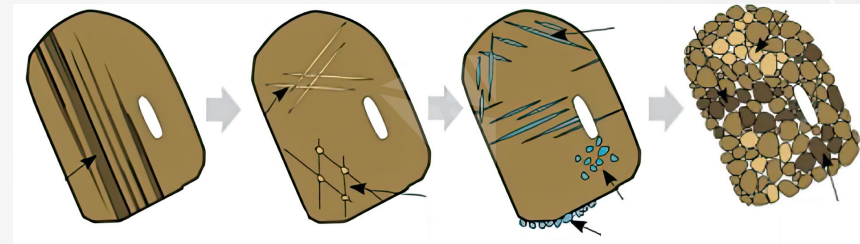
Контролируемый лабораторный взрывной эксперимент – способ разработки импактных микроструктурных геотермобарометров.

Циркон ($ZrSiO_4$, пр. группа I 4/amd) является одним из наиболее изученных тугоплавких минералов, используемых для определения P-T-условий в импактных породах по его внутренней микроструктуре деформаций.

Цель работы - исследование микроструктур деформаций, механизмов формирования рейдита и аморфного состояния циркона, возникших в результате взрывных экспериментов.



Микродеформации в цирконе при разных давлениях [Timms et al., 2019]

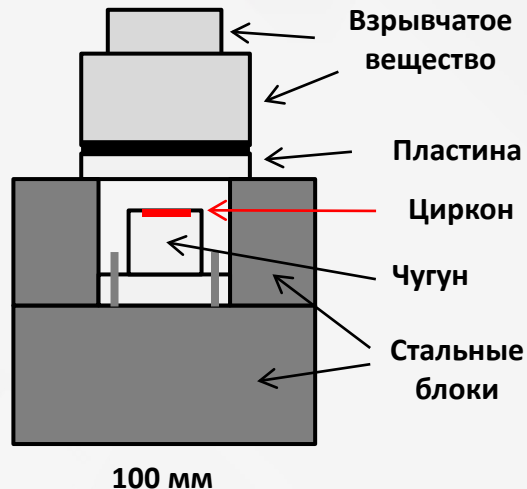


Импактные микродеформации в цирконе [Timms et al., 2017]

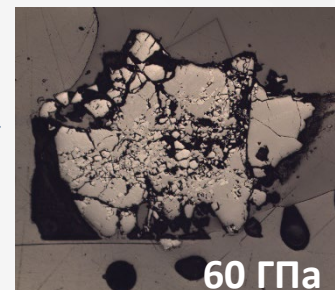
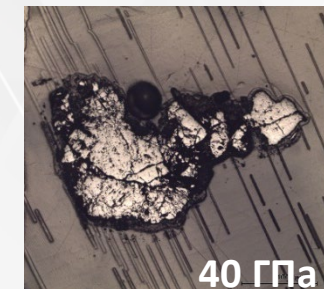
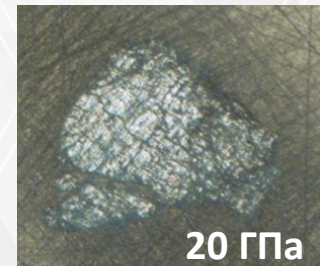
Образцы и взрывной эксперимент

Замятин Д.А.
Ковалева Е.И.
Leroux H.

- Кристаллы циркона из Шри-Ланки и Австралии.
- Подверглись ударным лабораторным давлениям 20, 40 и 60 ГПа с распространением ударной волны вдоль оси с [Leroux et al., 1999].
- Продукты эксперимента были отполированы.
- Стадийная шлифовка и полировка перпендикулярно оси с на алмазных пастах и коллоидах с размерностью частиц от 10 мкм до 50 нм.
- Напыление углеродного покрытия толщиной 5-7 нм.



Установка для взрывного плоского эксперимента осколочно-фугасного типа, Ernst-Mach-Institute, Germany



Методы исследования

Сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira LMS:

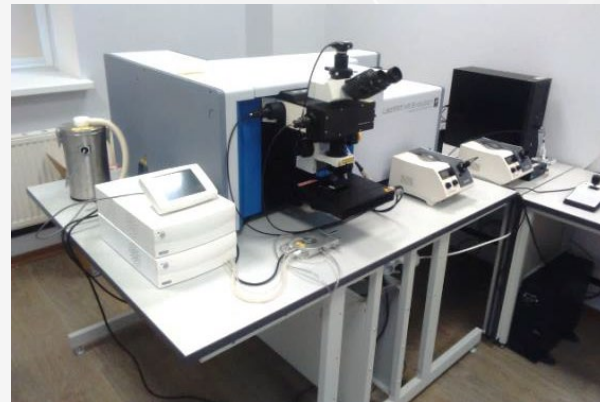
- Oxford Instruments EBSD NordlysNano;
- Oxford Instruments EDS X-max80;
- Программы AZtec v.3.2, Channel5;
- Детекторы BSE, SE, CL



Сканирующий электронный микроскоп
Tescan Mira LMS, ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН

КР-спектрометр Horiba LabRAM HR800 Evolution:

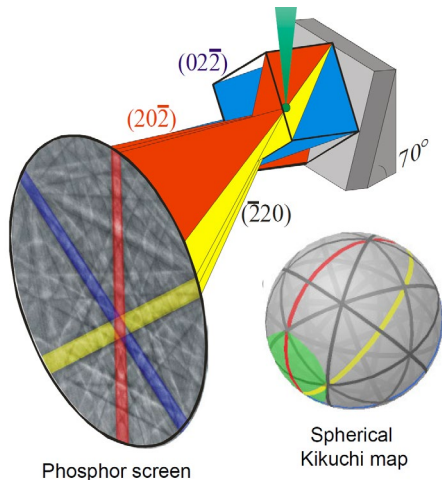
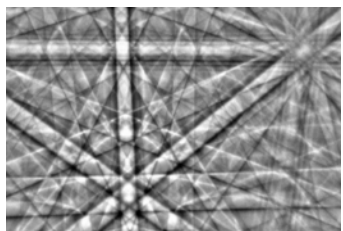
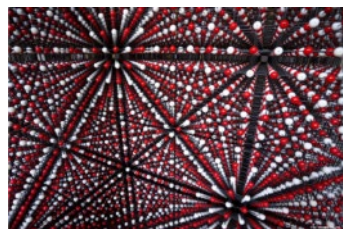
- дифракционные решетки 600 и 1800 шт/мм;
- лазер He-Ne, излучение 633 нм;
- Ar-лазер, излучение 488, 514 нм;
- Объективы Olympus x10, x50, x100;
- Программа LabSpec 6.3.



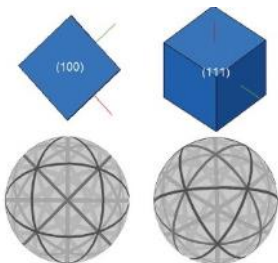
КР-спектрометр Horiba LabRAM HR800,
ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН

Основы метода дифракции отраженных электронов (EBSD)

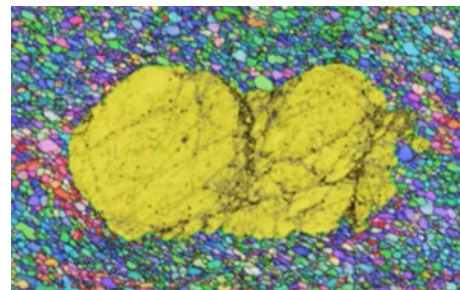
Формирование дифракционных изображений Кикучи (EBSP)



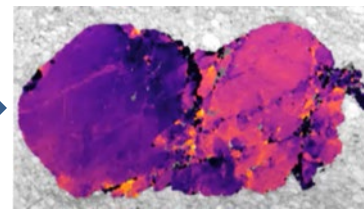
Ориентация



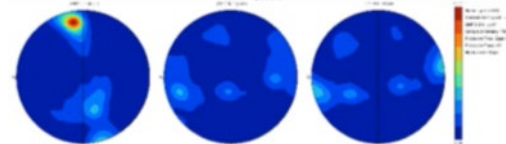
EBSD-карта полевого шпата в кварцевом милоните



Деформации



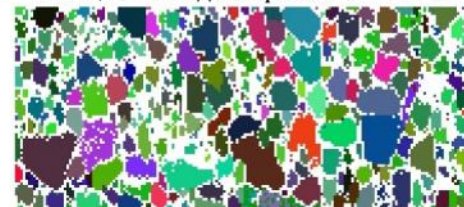
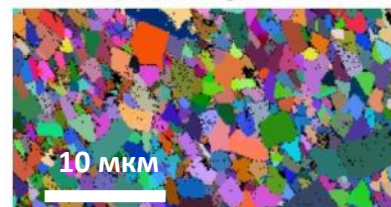
Текстура породы



Ориентационная карта в цветах Эйлера

MIRA, 93% индексированных точек

VEGA, 65% индексированных точек



Применение КР-спектроскопии к импактному циркону

Zamyatin D. A. Application of Raman Spectroscopy for Studying Shocked Zircon from Terrestrial and Lunar Impactites: A Systematic Review // Minerals, 2022. V. 12. Iss. 8. P. 969.

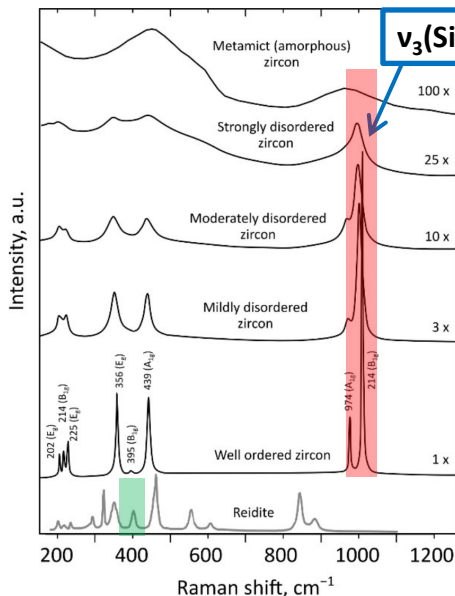
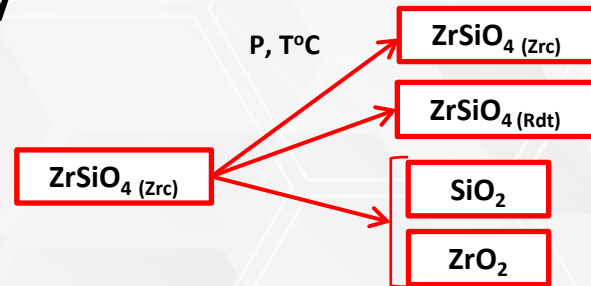
1. Идентификация полиморфов циркона и продуктов его разложения
2. Получение данных об ориентации и микроструктурных деформациях
3. **Определение степени метамиктности (аморфизации)**

Gucsik et al. (2004) обнаружил эффект влияния шокового давления на ширину и положение полосы $\nu_3(\text{SiO}_4)$.

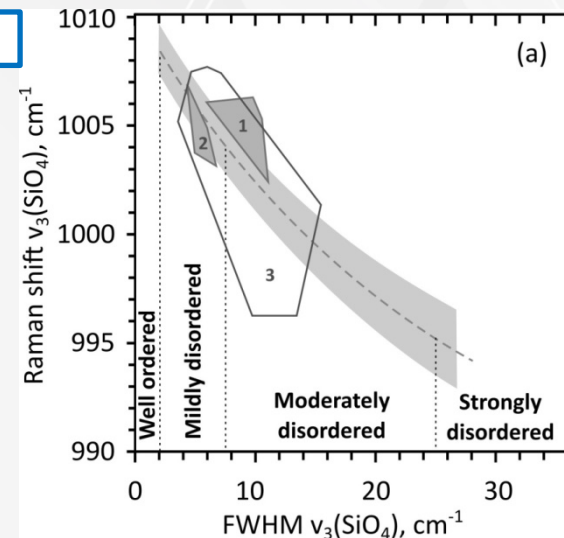
Erickson et al. (2017) отметил *“Although moderately metamict zircon will hinder the development of lamellar reidite during shock metamorphism, granular reidite will preferentially nucleate in zircon domains with high levels of amorphization”*



Степень метамиктности циркона в момент импакта определяет характер трансформации циркона в реидит



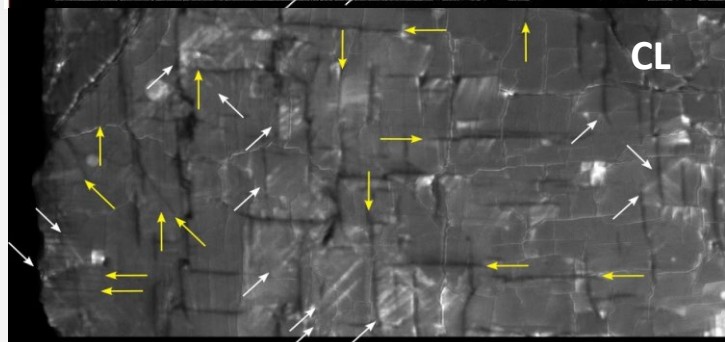
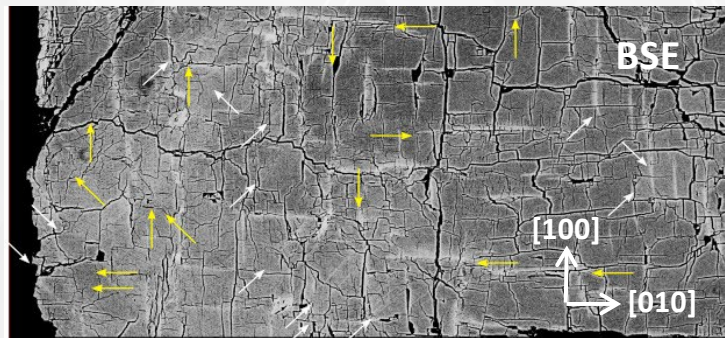
КР-спектр циркона различной степени радиационной метамиктности



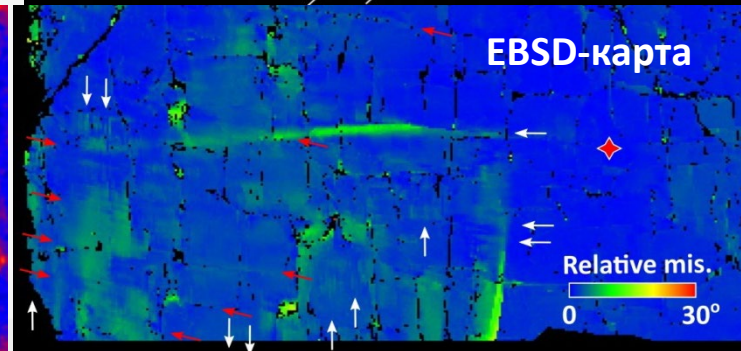
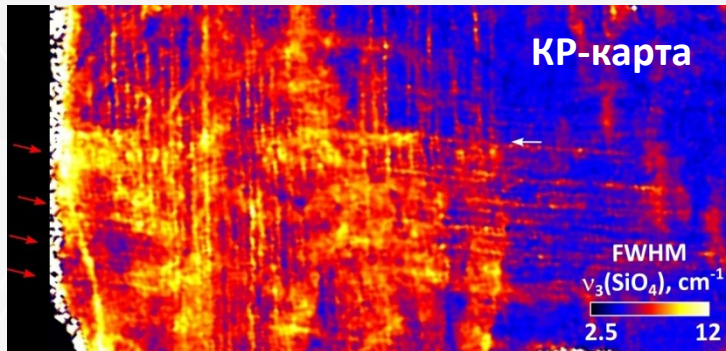
Ширина и положение КР-линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$ циркона различной степени метамиктности. 1, 2, 3 построены по [Wittman et al., 2006].

Циркон после 20 ГПа: ориентированная аморфизация

- Разориентация циркона до 15° , полосы деформаций (PDB) ориентированы вдоль $\langle 100 \rangle$.
- Большинство трещин ориентированы примерно вдоль $\langle 100 \rangle$.
- BSE и CL изображения показывают присутствие нетипичных доменов:
 - с яркой CL (белые стрелки), ориентированные вдоль $\langle 110 \rangle$
 - с темной CL (желтые стрелки), ориентированные вдоль $\langle 100 \rangle$.
- Ширина (full width at half maximum = FWHM) линий $\nu_3(\text{SiO}_4)$ варьирует от 2.5 до 11 cm^{-1} .
- На КР-карте проявляются полосы почти параллельные $\{100\}$. Полосы формируют периодическую структуру с шагом 2-4 мкм. Ширина меняется с шагом $2-3 \text{ cm}^{-1}$.

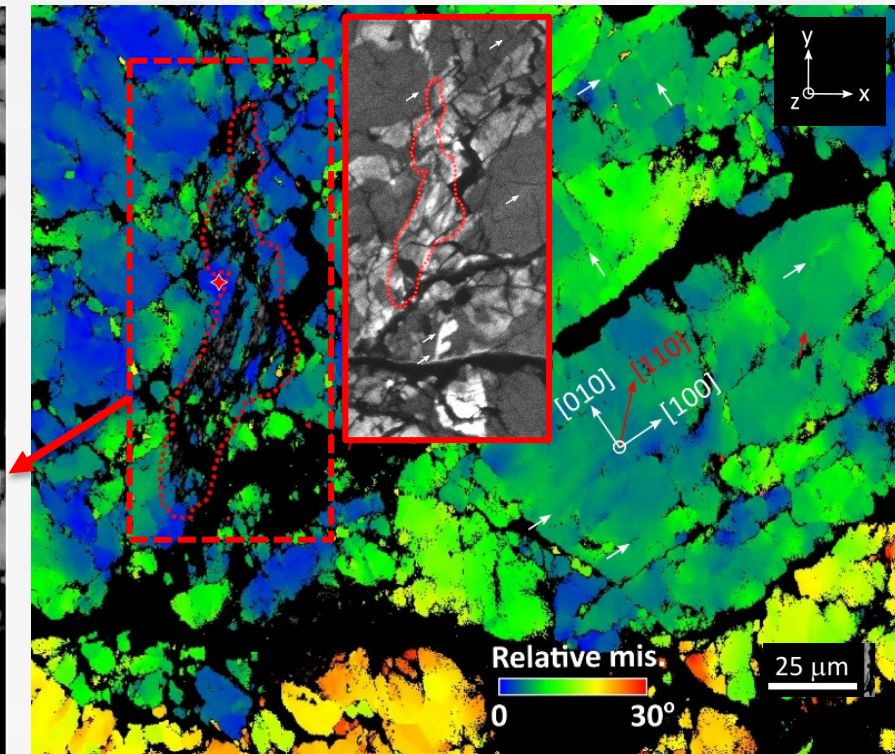
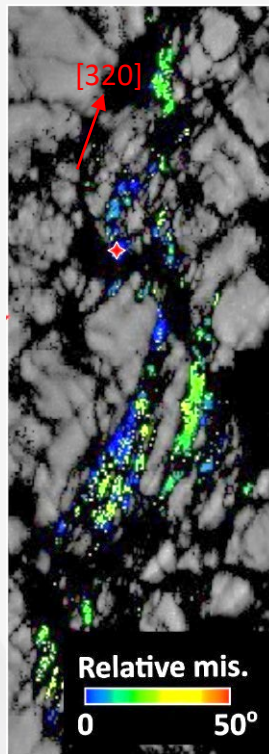


Кристаллографическая ориентированность доменов различной степени кристалличности, что означает их импактную природу

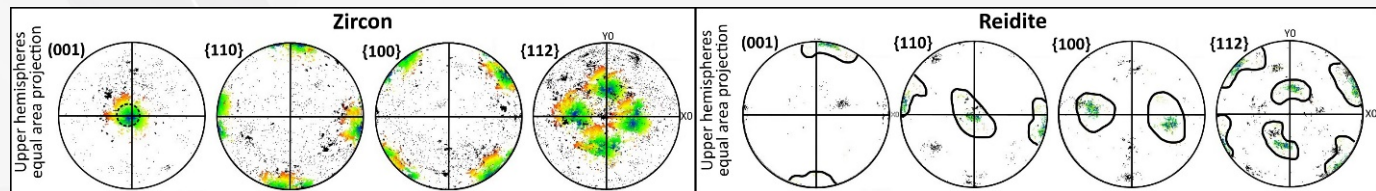


Циркона после 40 ГПа: образование рейдита

- Разориентация циркона до 30° , полосы деформаций (PDB) ориентированы вдоль $\langle 100 \rangle$.
- Границы между блоками ориентированы параллельно $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$.
- Домены с яркой CL распределены несистематически, некоторые состоят из полос параллельных $\langle 100 \rangle$.
- Рейдит формирует ламели (менее 5% объема циркона) примерно параллельные $\langle 100 \rangle$ или $[320]$ циркона.
- Рейдит обнаружен в этих ярких участках.
- Эти яркие домены более кристаллически и сформировались после других участков циркона.



$$\begin{matrix} \langle 110 \rangle_{\text{Rdt}} & || & \langle 110 \rangle_{\text{Zrc}} \\ \langle 110 \rangle_{\text{Rdt}} & || & \langle 001 \rangle_{\text{Zrc}} \end{matrix}$$



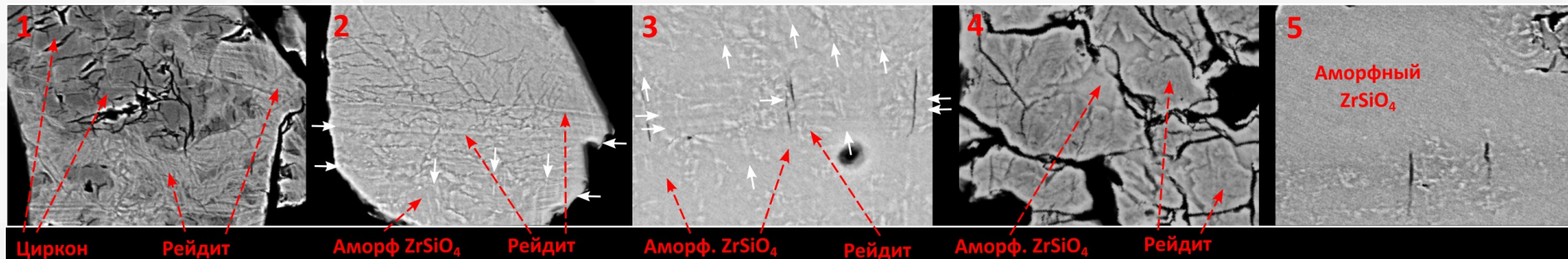
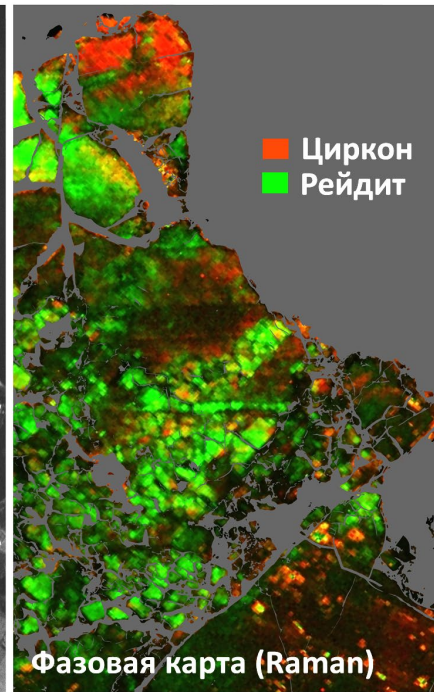
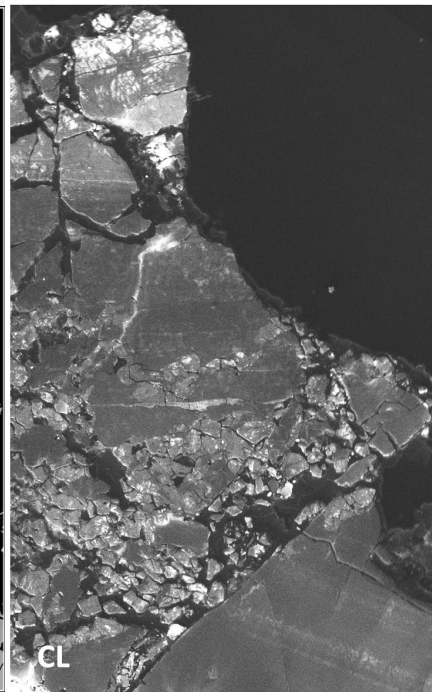
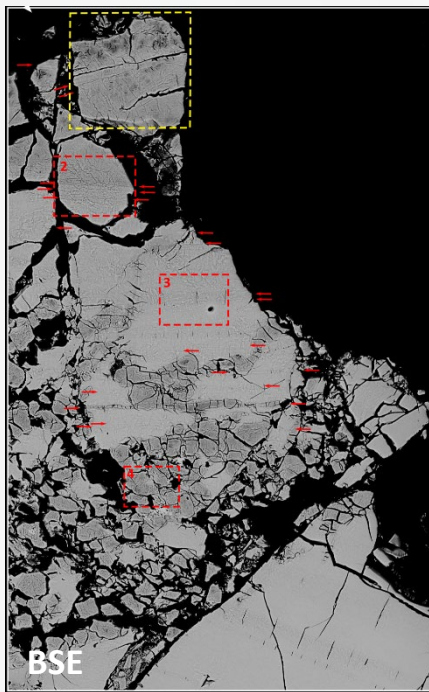
Циркона после 60 ГПа

Циркон почти весь аморфный.

Предлагается стадийная модель образования рейдита в цирконе:

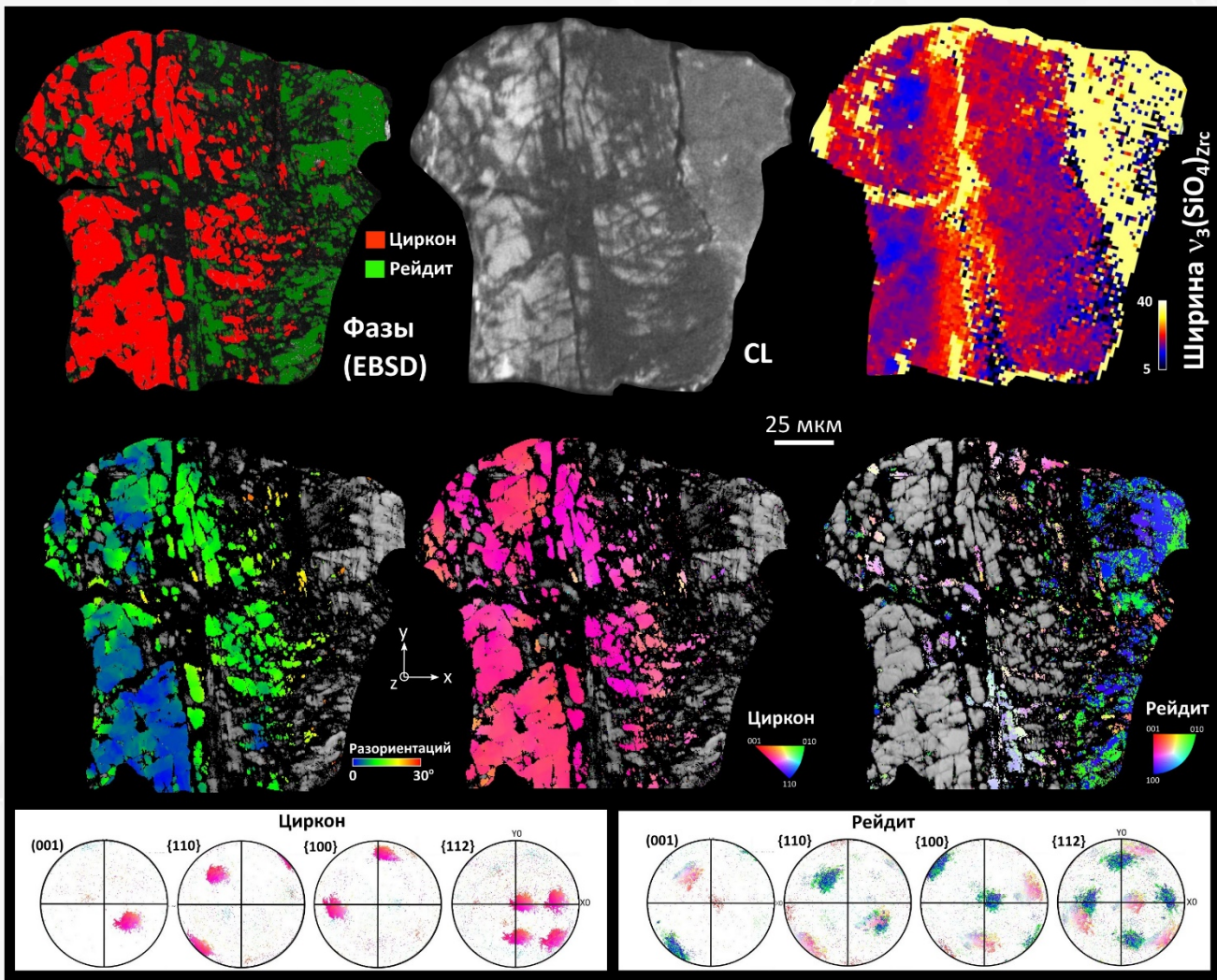
- кристаллический циркон;
- аморфный циркон;
- ламели рейдита;
- массивный рейдит;

Аморфизация циркона – обязательный этап образования рейдита



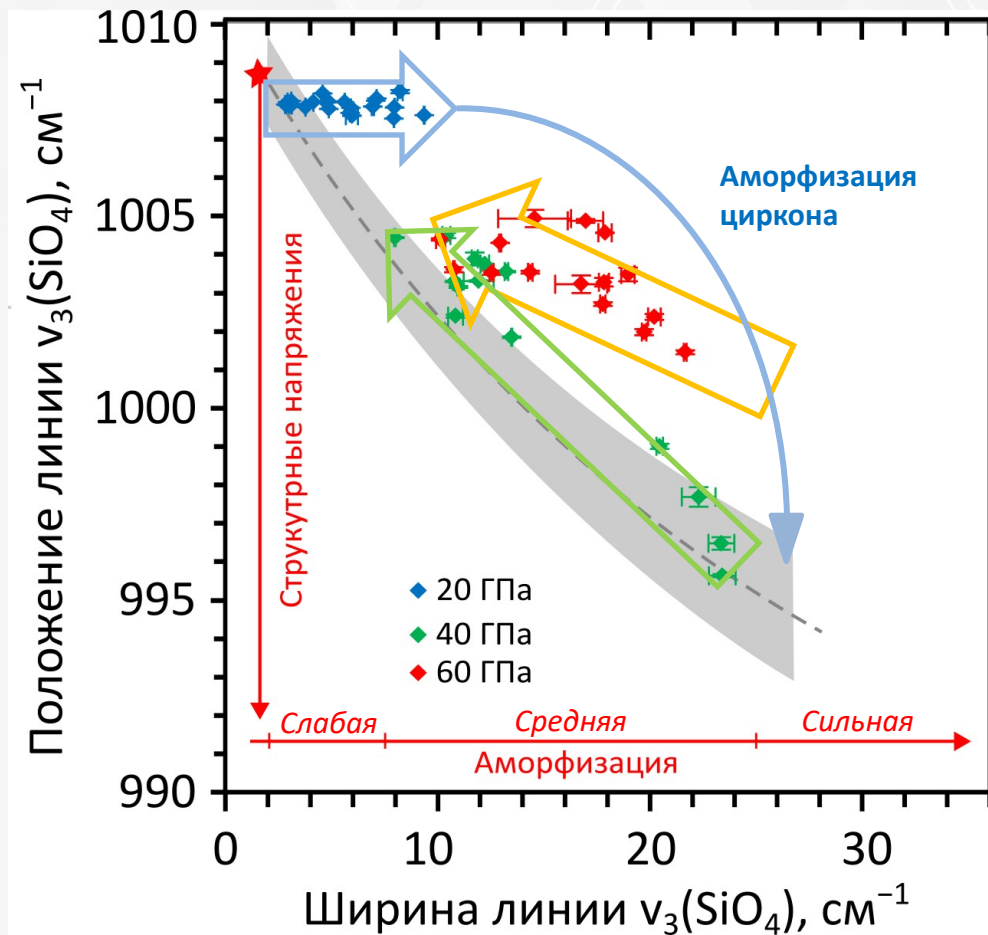
Циркона после 60 ГПа

- Ширина линии $\nu_3(\text{SiO}_4)$ циркона варьирует от 10 до 20 см^{-1} (в крупных фрагментах линия уже, чем в мелких).
- Циркон с разориентирован до 30°
- Рейдит образует две типичные ориентировки относительно циркона с разориентацией около 30° :
 $\langle 110 \rangle_{\text{reidite}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{zircon}}$ и
 $\langle 110 \rangle_{\text{reidite}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$



Импактная аморфизация циркона и образование рейдита

- Импактная аморфизация отличается расположением точек в правой верхней части графика.
- Циркон 20 ГПа – слабая степени аморфизации, 40 ГПа – средняя, 60 ГПа – средняя и сильная степень аморфизации.
- Образование рейдита сопровождается повышением степени кристалличности циркона.
- Аморфизация циркона – промежуточный этап образования рейдита, скрытый в импактных цирконах кратеров.



Параметры КР-полосы $v_3(\text{SiO}_4)$ циркона при 20, 40, 60 ГПа

Заключение

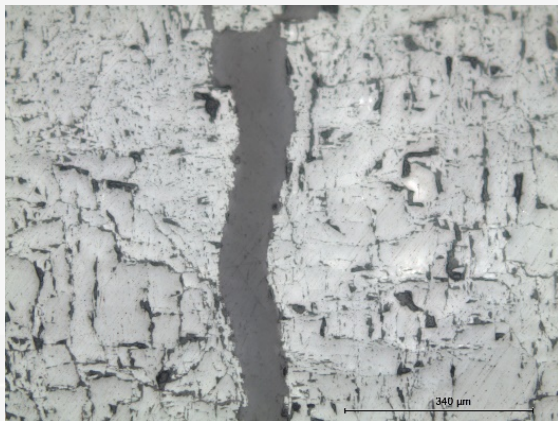
- По мере увеличения давления плоского ударного эксперимента от 20 до 60 ГПа возрастает разброс ориентаций, степень аморфизации (разупорядоченности) кристаллической структуры циркона увеличивается от слабой до полностью аморфной. Области аморфизации и рекристаллизации кристаллографически ориентированы.
- Под давлением 40 и 60 ГПа в цирконе образуется ламелярный и массивный рейдит. При 40 ГПа доля рейдита менее 5% объема, а при 60 ГПа – более 50% объема экспериментального образца. Образование рейдита сопровождается повышением степени кристалличности окружающего циркона.
- EBSD карты показывают, что в обоих случаях рейдит имеет определенные кристаллографические отношения с зерном циркона: примерное совпадение $\langle 110 \rangle_{\text{рейдит}}$ с $\langle 110 \rangle_{\text{циркон}}$ и $\langle 110 \rangle_{\text{рейдит}}$ с $\langle 001 \rangle_{\text{циркон}}$.
- Импактная аморфизация и радиационная метамиктизация отличаются по параметрам линий $\nu_3(\text{SiO}_4)$ КР-спектров, ориентированностью и механизмам образования. Аморфизация циркона – промежуточный этап образования рейдита, скрытый в импактных цирконах кратеров.

Благодарю за внимание!

Содержание доклада

- 1. Импактный метаморфизм**
- 2. Взрывной эксперимент с цирконами**
- 3. Микроструктуры деформаций экспериментальных импактных цирконов**
- 4. Импактная аморфизация циркона и образование рейдита**

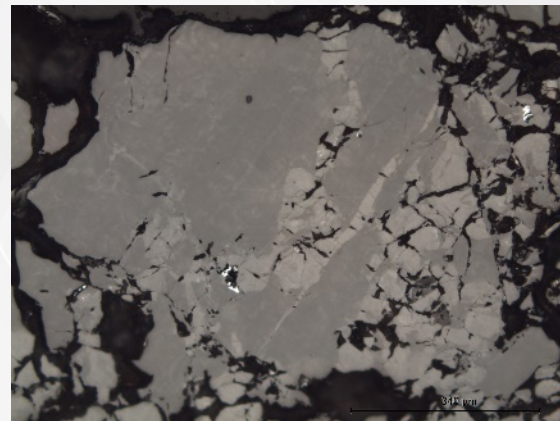
Оптическая микроскопия



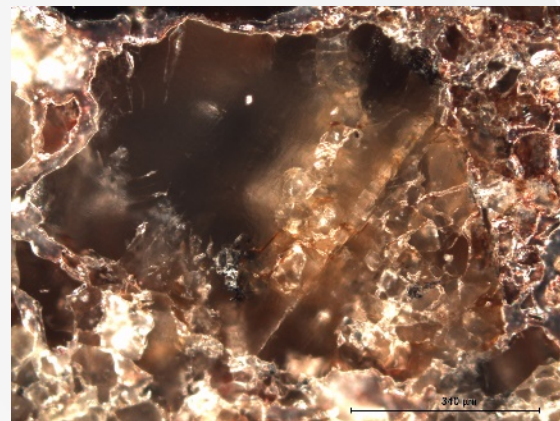
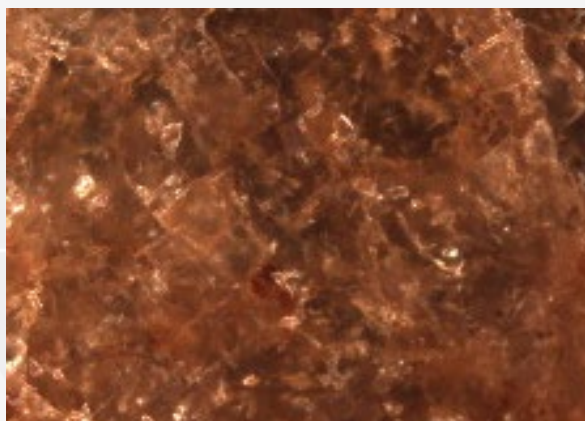
20 ГПа



40 ГПа



60 ГПа



II. Metamictization Degree by Raman Spectroscopy

Gucsik et al. (2004) reported an increase of the width and frequency shifts of Raman band $\nu_3(\text{SiO}_4)$ in experimentally shocked natural zircon at shock pressure of 20 GPa.

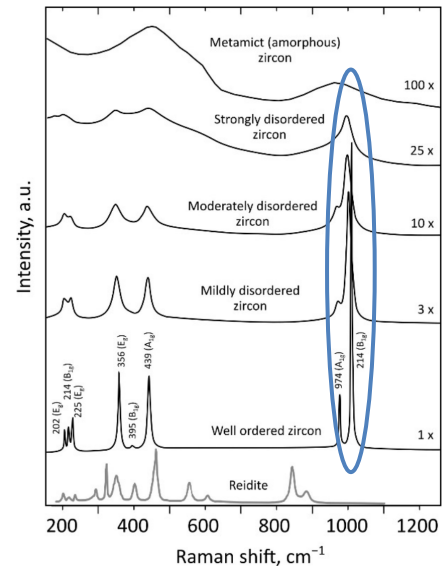


The effect of shock pressure on parameters of Raman band $\nu_3(\text{SiO}_4)$

Erickson et al. (2017) highlighted that “*Although moderately metamict zircon will hinder the development of lamellar reidite during shock metamorphism, granular reidite will preferentially nucleate in zircon domains with high levels of amorphization*”



The metamictization degree of zircon at the moment of impact determines the transformation to reidite additionally to other factors



Raman spectra in zircon with various degrees of radiation damage. Modified after [Nasdala et al., 2001]

Raman spectra of shocked zircons could be different from non-shocked zircon.

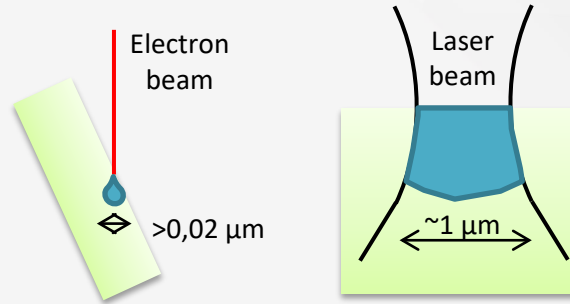
Further detailed Raman studies of metamict state caused by shock deformation are necessary.



I. Identification of Zircon Polymorphs and Products of Its Decomposition - Raman vs. EBSD method

EBSD maps resolve significantly more details as compared to Raman maps of micrometer phases.

Nevertheless, in the case of nano-sized mixtures, the EBSD method demonstrates smoothed low quality Kikuchi patterns, which often does not allow the detection of phases in grains.

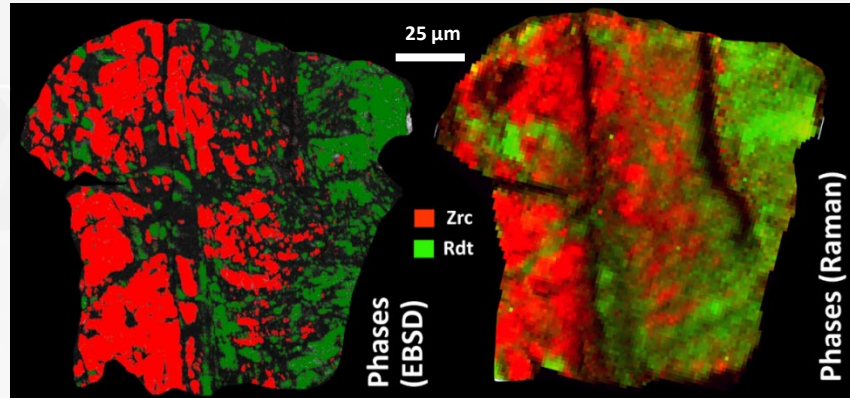
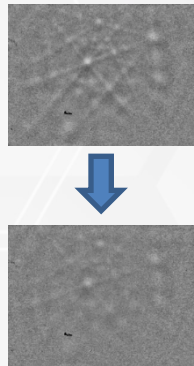


The presence of both phases in Raman spectra indicates that the untransformed zircon remnants are smaller than the laser beam size (~1 μm)

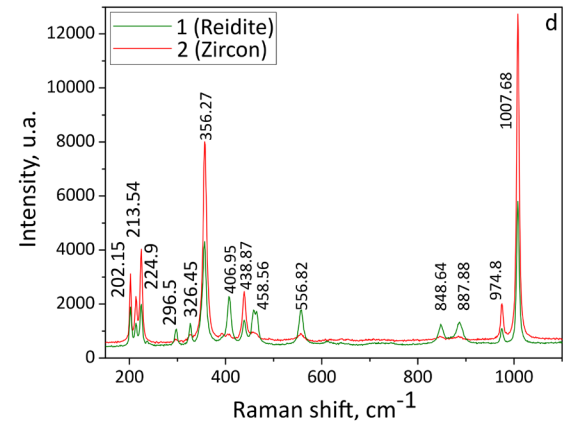
While the spatial resolution of Raman technique is ~1 μm, the Raman spectra of nano-sized mixtures usually contain components of all phases.

The intensity ratio reflects the relative contents of the two phases

Spatial resolution of Raman and EBSD techniques

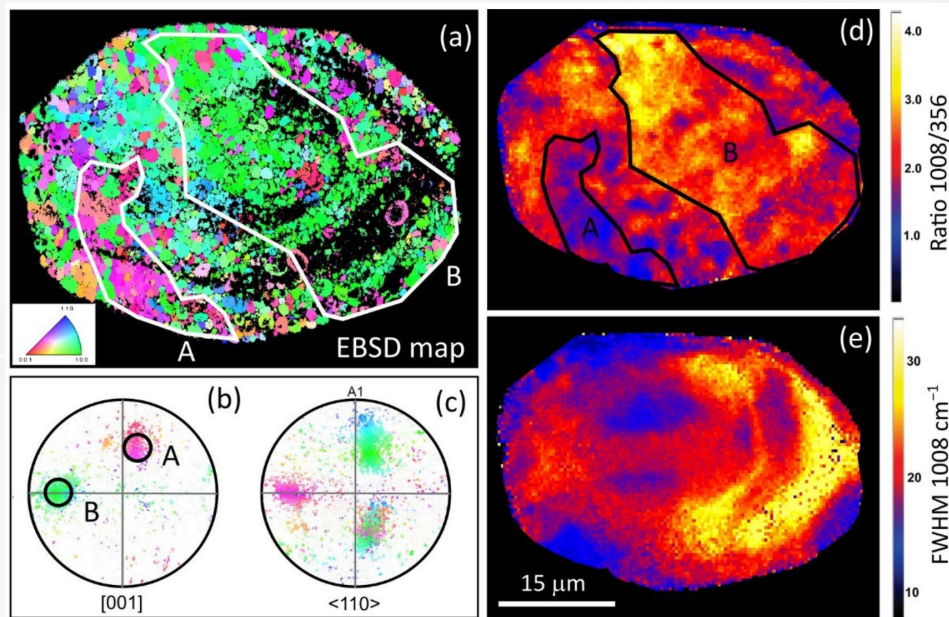


Experimentally shocked zircon at 60 GPa pressures

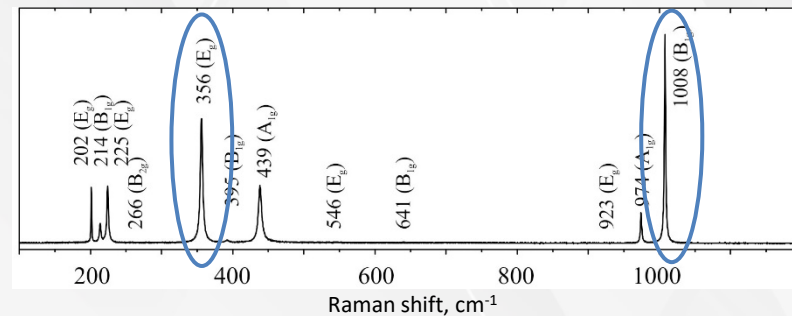


Raman spectra of reidite and host zircon

III. Obtaining the data on the orientation and microstructural deformations



Correlation of EBSD and Raman spectroscopy data. (a) – EBSD orientation inverse pole figure map; (b, c) – equal angle lower hemisphere projection pole figures for zircon [001] and <110> directions; (d) – Raman band intensity ratio B_{1g}/E_g map shows patchy distribution; (e) – full width at half maximum (FWHM) of B_{1g} (1008 cm^{-1}). Modified after [Kovaleva et al., 2019].



We firstly studied orientation effect on Raman spectra in zircon and showed that Raman band intensity ratio B_{1g}/E_g could be used to find deformation of textures with high misorientation [Kovaleva et al., 2019; Kovaleva, Zamyatin, 2021].

The intensity of Raman bands is not only sensitive to the crystal orientation, but also to other factors (chemical composition, radiation damage degree, presence of other phases, etc.), which must be minimized to allow applying Raman band intensities for study orientation effects.

EBSD method allows to get all need information about misorientation.

