

УДК 53:620.22

## Особенности строения и состава гранатсодержащих образцов, синтезированных в системе с самарием при высоком давлении и температуре

*В.В. Лин, А.А. Чепуров, Е.И. Жимулев*

Институт геологии и минералогии СО РАН им. В.С. Соболева  
(Новосибирск, Россия)

## Structural and Compositional Features of Garnet-Containing Samples Synthesized in a System with Samarium at High Pressure and High Temperature

*V.V. Lin, A.A. Chepurov, E.I. Zhimulev*

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Отличительной особенностью гранатов, ассоциирующихся с алмазами, является наблюдаемое в них характерное содержание «легких» редкоземельных элементов. В работе были изучены гранатсодержащие образцы, полученные при высоком давлении и температуре в системе с добавлением самария (Sm). Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Погрешность измерения давления и температуры составляла  $\pm 0.2$  ГПа и  $\pm 25$  °С. В результате экспериментов синтезированы зерна пирропа с содержанием CaO не выше 0.15 мас.%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале 3.61–7.55 мас.%. Гранаты характеризуются стабильной примесью Sm. Гранат содержит значительное количество включений оливина. Кристаллы синтезированной шпинели наблюдаются главным образом в межзерновом пространстве. Выполненное исследование демонстрирует, что при взаимодействии компонентов в системе серпентин — хромит — корунд — Sm происходит кристаллизация пирропового граната, формирующего достаточно крупные сростки отдельных зерен. В зернах граната наблюдается зональность, связанная с переносом компонентов флюидом в ходе эксперимента. Сделан вывод, что содержание Sm в гранате может существенно повышаться в зависимости от его содержания в системе.

**Ключевые слова:** гранат, Sm, эксперимент, высокое давление.

DOI: 10.14258/izvasu(2021)4-06

### Введение

Высокохромистые пирроповые гранаты являются типичными минералами, ассоциирующими с алмазами [1]. Отличительной особенностью химического

A distinctive feature of garnets associated with diamonds is specific containing of “light” rare earth elements. In the paper, the garnet-containing samples obtained at high pressure and high temperature in the system introduced with samarium (Sm) are studied. The experiments are carried out using a multi-anvil high-pressure apparatus of the “split-sphere” type (BARS) at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 °C. The accuracy of measuring the pressure and temperature is  $\pm 0.2$  GPa and  $\pm 25$  °C, respectively. As a result, pyrope grains are synthesized with a CaO content no higher than 0.15 wt.% and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentration within the range of 3.61–7.55 wt.%. The garnets are characterized by the stable presence of an impurity in the form of the Sm constituent. The garnets contain a significant amount of olivine inclusions. Crystals of the synthesized spinel are observed mainly in the interstices. This study demonstrates that the interaction of the components in the serpentine — chromite — corundum — Sm system leads to the crystallization of pyrope garnet, which forms large intergrowths of individual grains. The zoning observed in garnet is due to the transfer of components by fluid during the experiment. It is concluded that the Sm content in garnet can significantly increase depending on its content in the system.

**Key words:** garnet, Sm, experiment, high pressure.

состава таких гранатов является микропримесь редкоземельных элементов [2]. При этом типичная кривая распределения редкоземельных элементов характеризуется повышенными содержаниями таких

элементов, как Pr и Sm [3]. Экспериментальных данных, демонстрирующих кристаллизацию хромистых гранатов в системах с редкоземельными элементами, к настоящему времени получено совсем немного. В существующих работах, направленных на синтез гранатосодержащих ассоциаций, многие из которых уже стали классическими [4–6], авторы исследовали системы с ограниченным числом компонентов. В представленной работе были выполнены эксперименты по кристаллизации хромистых гранатов с добавлением в ростовую систему редкоземельного элемента Sm и изучение внутренней структуры полученных образцов.

#### Методика эксперимента

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» (БАРС) в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Основным рабочим элементом аппарата БАРС является сферический многопуансонный блок, помещенный в раскрываемый корпус. Корпус аппарата состоит из нижнего и верхнего полукорпусов, скрепленных между собой замком фланцевого типа. В полукорпусах имеются каналы для подачи масла в полости аппарата. В нижнем и верхнем полукорпусах расположена система каналов и ниппелей для эффективного охлаждения многопуансонного блока в ходе эксперимента. Многопуансонный блок

аппарата состоит из двух ступеней: внешней, состоящей из 8 стальных пуансонов, и внутренней, состоящей из 6 твердосплавных пуансонов. Во внутреннюю рабочую полость, имеющую форму куба, помещается твердофазная ячейка высокого давления с образцом.

Ячейка высокого давления изготавливалась из тугоплавких оксидов  $ZrO_2$ , CaO и MgO с трубчатым графитовым нагревателем. Передача электротока на нагреватель осуществлялась через молибденовые контакты. Схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления приведена на рисунке 1. Параметры проведения экспериментов: давление 5 ГПа, температура 1300 °С. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной  $\pm 0.2$  ГПа и  $\pm 25$  °С соответственно. Режим опытов был следующим: подъем давления, нагрев исследуемого образца, выдержка в течение 20 часов при заданных P-T параметрах и быстрое охлаждение. Время закалки составляло 2–3 сек, что обусловлено эффективным водяным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата БАРС. Давление определяли по кривой, выражающей зависимость давления в ЯВД от внешнего давления на многопуансонный блок аппарата БАРС. В качестве реперов для калибровки ячейки использовались PbSe и Bi. Методические особенности и детали приведены в работе [7].

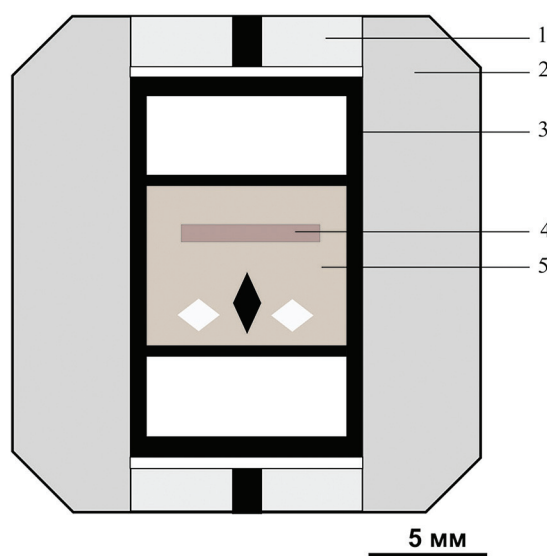


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления для проведения экспериментов: 1 — торцевая шайба с электрическим контактом; 2 — контейнер; 3 — графитовый нагреватель; 4 — источник самария; 5 — образец

Исходными материалами для экспериментов были природный серпентин, хромит и корунд. В качестве редкоземельного элемента был добавлен Sm. Химический анализ синтезированных минералов после экспериментов делали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

#### Результаты и обсуждение

Исходный серпентин разлагался в эксперименте при высоком давлении и высокой температуре с образованием оливина и ортопироксена, а также водного флюида [8]. В результате взаимодействия исходных компонентов образца в ходе эксперимента дополнительно были синтезированы гранат, а так-

же шпинель, что подтверждает ранее проведенные эксперименты [9]. В гранате характерно присутствие значительного количества включений оливина, которые имеют неправильную форму без элементов огранки (рис. 2а). Зерна граната образуют плотные сростки многочисленных кристаллов с индивидуальным размером до 1 мм в поперечнике (рис. 2б). Крупные гранаты чаще всего имеют огранку. Грани кристаллов блестящие. В зернах наблюдается мно-

го трещин, которые в большинстве случаев приурочены к межзерновым границам. Границы между соседними зернами граната обычно четкие, а синтезированная шпинель чаще всего встречается в межзерновом пространстве (рис. 2б). Многочисленные каверны в межзерновом пространстве указывают на присутствие значительного количества флюидной фазы в эксперименте, из которой происходила кристаллизация минералов (рис. 2г).

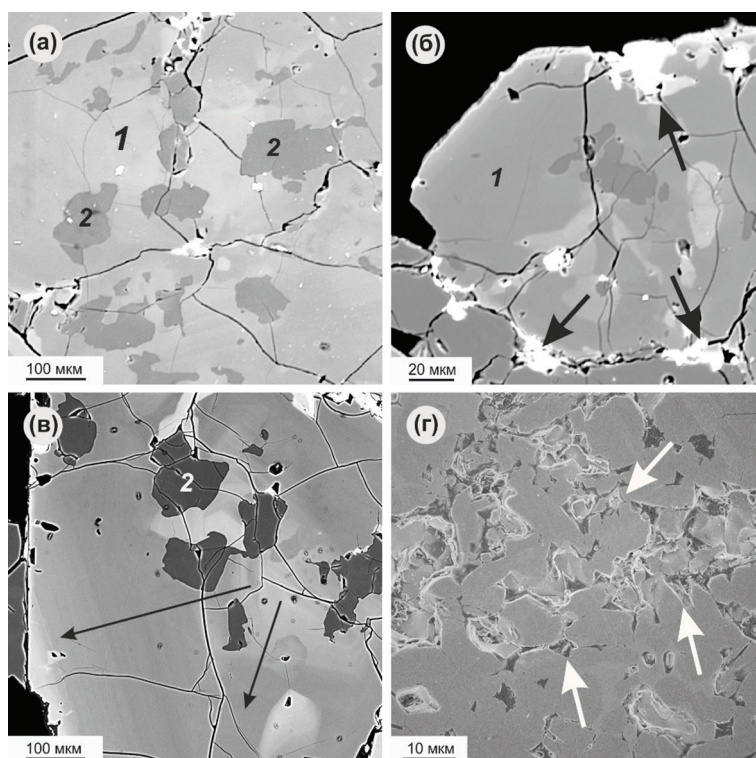


Рис. 2. Микрофотографии образцов после экспериментов при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С: а — зерно граната (1), содержащее многочисленные включения оливина (2); б — зерна синтезированной шпинели (светлые участки, указанные черными стрелками) по периферии крупного зерна граната; в — ростовая зональность в крупном зерне граната (указано черными стрелками); г — многочисленные каверны в образце (указано светлыми стрелками)

Состав граната приведен в таблице (см. стр. 46). Содержание кальция в гранате не превышает 0.15 мас.% CaO. Содержание хрома находится в интервале 3.61–7.55 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Гранат характеризуется стабильной примесью Sm, содержание которого находится в интервале 0.17–0.35 мас.% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Вхождение Sm в структуру граната согласуются с существующими индивидуальными особенностями вхождения редкоземельных элементов в ряду Ce-Lu, которая многократно обсуждалась [10]. Распределение основных компонентов в гранате демонстрирует ростовую зо-

нальность (рис. 2в). Такая зональность отражает процесс кристаллизации зерен граната из флюида, состав которого может варьировать в условиях эксперимента. Таким образом, в модельной системе при участии флюида преимущественно водного состава происходила кристаллизация крупных зерен граната, по составу близкого к низкокальциевым хромистым пиропам, минералам-спутникам природного алмаза. При этом содержание Sm в гранате может существенно повышаться в зависимости от его содержания в ростовой среде.

## Представительные анализы зерен граната, синтезированных при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	43.09	43.05	42.94	43.03	42.53	42.76
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.12	0.15	0.10	0.14	0.13
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	0.24	0.17	0.21	0.35	0.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.12	19.90	20.46	21.19	17.56	19.23
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.25	4.74	4.14	3.61	7.55	5.60
FeO	4.49	4.52	4.46	4.35	4.35	4.42
MnO	0.38	0.37	0.35	0.37	0.39	0.39
MgO	26.46	26.27	26.39	26.29	26.13	26.32
CaO	0.11	0.15	0.12	0.15	0.12	0.10
Сумма	99.33	99.36	99.18	99.30	99.12	99.25

**Заключение**

Выполненное исследование демонстрирует, что при взаимодействии компонентов в системе серпентин — хромит — корунд — Sm происходит кристаллизация пиропового граната, формирующего достаточно крупные сростки отдельных зерен. Гранат содержит значительное количество включений оливина. Кристаллы синтезированной шпинели наблюдаются главным образом в межзерновом пространстве. Химический состав синтезированного граната

по главным компонентам близок к редкой разновидности низкокальциевого хромистого пироба, встречающегося совместно с природным алмазом. В зернах граната наблюдается зональность, связанная с переносом компонентов флюидом в ходе эксперимента. Синтезированный гранат характеризуется стабильной примесью Sm.

**Благодарности**

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

**Библиографический список**

1. Sobolev N.V., Lavrent'ev Yu.G., Pokhilenko N.P., Usova L.V. Chrome-rich garnets from the kimberlites of Yakutia and their parageneses // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1973. Vol. 40. DOI: 10.1007/BF00371762.
2. Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // *Nature*. 1995. Vol. 375. DOI: 10.1038/375394a0.
3. Stachel T., Aulbach S., Brey G.P., Harris J.W., Leost I., Tappert R., Viljoen K.S. The trace element composition of silicate inclusions in diamonds: a review // *Lithos*. 2004. Vol. 77 (1–4). DOI: 10.1016/j.lithos.2004.03.027.
4. Malinovsky Yu., Doroshev A. M., Ran E. N. Stability of Cr-bearing garnets of the pyrope–knorringite series; in *Experimental Studies in Mineralogy (1974–1975)*, Ed. by V.S. Sobolev and A.A. Godovikov. Novosibirsk, 1975.
5. Gurnis A.V., Brey G.P. Garnet-spinel-olivine-orthopyroxene equilibria in the FeO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: II Thermodynamic analysis // *European Journal of Mineralogy*. 1999. Vol. 11. DOI: 10.1127/ejm/11/4/0619.
6. Zou Y., Irifune T. Phase relations in Mg<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2012. Vol. 107. DOI: 10.2465/jmps.120318.
7. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулёв Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного флюида во включениях в минералах и межзерновом пространстве при высоких P–T параметрах в процессе разложения антигорита // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 3.
8. Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*. 1995. Vol. 268. № 5212. DOI: 10.1126/science.268.5212.858.
9. Chepurov A.A., Dereppe J.M., Turkin A.I., Lin V.V. From subcalcic pyropes to uvarovites: experimental crystallization of Cr-rich garnets in ultramafic systems with presence of Ca-bearing hydrous fluid // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 2018. Vol. 195 (1). DOI: 10.1127/njma/2018/0084.
10. Carlson W.D., Gale J.D., Wright K. Incorporation of Y and REEs in aluminosilicate garnet: Energetics from atomistic simulation // *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99. DOI: 10.2138/am.2014.4720.