

## Синтез пиропового граната с высоким содержанием самария при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С\*

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

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

## Synthesis of Pyrope Garnet with High Samarium Content at 5 GPa and 1300 °C

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

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

В природных гранатах, ассоциирующих с алмазом, часто наблюдается повышенное содержание «легких» редкоземельных элементов, в особенности самария. При этом существуют различные оценки состава среды кристаллизации. Экспериментальных данных по синтезу хромистых гранатов, содержащих редкоземельные элементы, пока немного. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа «разрезная сфера» (БАРС) при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Ячейку высокого давления изготавливали из оксидов  $ZrO_2$  и  $CaO$ . В качестве нагревателя применяли трубчатый графитовый элемент. Погрешность измерения давления и температуры составляла  $\pm 0.2$  ГПа и  $\pm 25$  °С. Исходными материалами для экспериментов были природный серпентин-антигорит, хромистая шпинель и корунд. В результате экспериментов синтезированы кристаллы пиропы с высоким содержанием самария в интервале 0.77–2.34 мас.%  $Sm_2O_3$ . Выполненное исследование демонстрирует, что при взаимодействии компонентов в системе серпентин-хромит-корунд-Sm в присутствии флюида происходит кристаллизация пиропового граната, содержание самария в котором может достигать высоких значений, при этом превышать известные концентрации Sm в природных гранатах, ассоциирующих с алмазом.

**Ключевые слова:** гранат, редкоземельные элементы, высокое давление, кристаллизация.

DOI: 10.14258/izvasu(2023)1-06

### Введение

Повышенное содержание «легких» редкоземельных элементов (РЗЭ) является отличительным признаком пироповых гранатов, встречающихся совместно с природным алмазом [1, 2]. Одним из наиболее представительных элементов этой группы являет-

In natural garnets associated with diamonds, an increased content of "light" rare-earth elements, especially samarium, is often noticed. There are various estimates of the composition of the crystallization medium. Experimental data on the synthesis of Cr-rich garnets containing rare-earth elements are still scarce. The experiments were carried out on a multi-anvil apparatus of the "split-sphere" type (BARS) at a pressure of 5 GPa and a temperature of 1300 °C. The high pressure cell was made of  $ZrO_2$  and  $CaO$ . A tubular graphite element was used as a heater. The measurement error of pressure and temperature was  $\pm 0.2$  GPa and  $\pm 25$  °C. The starting materials for the experiments were natural serpentine-antigorite, chromium spinel, and corundum. As a result of the experiments, pyrope crystals with a high content of samarium were synthesized in the range of 0.77 to 2.34 wt%  $Sm_2O_3$ . The study demonstrates that the interaction of components in the serpentine-chromite-corundum-Sm system in the presence of fluid leads to crystallization of pyrope garnet with samarium content exceeding the values known for natural garnets associated with diamond.

**Key words:** garnet, rare earth elements, high pressure, crystallization.

ся самарий (Sm). Существующие оценки указывают на повышенное содержание Sm в составе среды кристаллизации, однако расчетные значения варьируют в довольно широком интервале [3, 4]. Экспериментальных данных по синтезу хромистых гранатов, содержащих редкоземельные элементы,

\* Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН.

пока немного [5, 6]. В нашей более ранней работе исследовалась кристаллизация граната совместно с другими фазами в системе, в которую был введен самарий [7]. Результаты экспериментов показали, что синтезированный гранат характеризуется стабильной примесью самария, что подтверждают ранее сделанные выводы о влиянии состава среды кристаллизации при синтезе граната. В представленной работе были выполнены эксперименты по синтезу хромистых пиропов в системе, существенно обогащенной самарием.

#### Методика эксперимента

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная

сфера» (БАРС) в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Основой аппарата является сферический многопуансонный блок, в котором создается рабочее давление в центре посредством мультипликации прикладываемого внешнего давления масла. Для проведения экспериментов ячейку высокого давления изготавливали из оксидов  $ZrO_2$  и  $CaO$ . В качестве нагревателя применяли трубчатый графитовый элемент. Передача электротока на нагреватель осуществлялась через молибденовые контакты. Схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления приведена на рисунке 1.

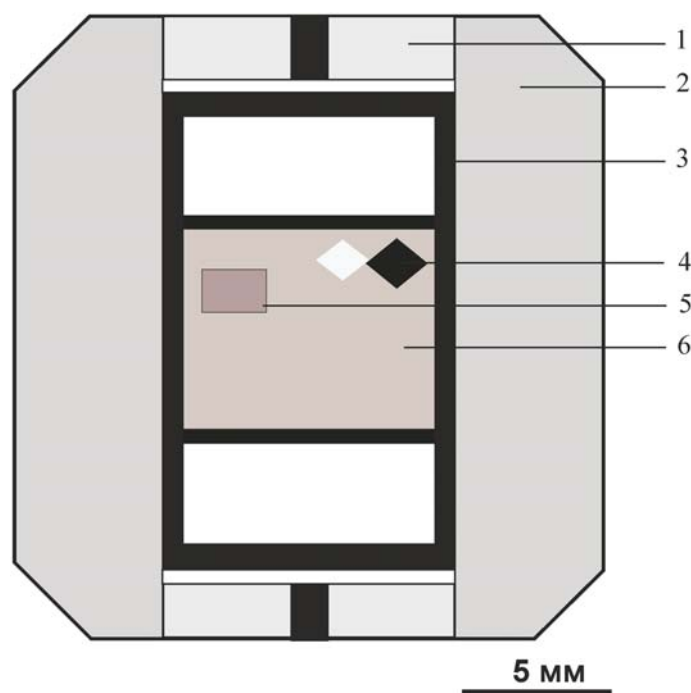


Рис. 1. Сборка ячейки высокого давления для проведения экспериментов: 1 — торцевая шайба с электрическим контактом; 2 — контейнер; 3 — графитовый нагреватель; 4 — хромит + корунд; 5 — источник самария; 6 — серпентин

Эксперименты проведены при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Погрешность измерения давления и температуры принимали равной  $\pm 0.2$  ГПа и  $\pm 25$  °С соответственно. Опыты проводили по следующему графику: подъем давления, нагрев образца до рабочей температуры, выдержка образца в течение 20 часов и охлаждение закалкой. Давление определяли по кривой, выражающей зависимость давления в ЯВД от внешнего давления на многопуансонный блок аппарата БАРС. В качестве реперов для калибровки ячейки использовали вещества PbSe и Vi. Конструкция аппарата и методические детали проведения опытов приведены в более ранних работах, например в [8].

Исходными материалами для экспериментов были природный серпентин-антигорит, хромистая шпинель и корунд. Состав серпентина:  $SiO_2$  42.36;  $TiO_2$  0.02;  $Al_2O_3$  0.93;  $Cr_2O_3$  0.74; FeO — 2.34; MnO — 0.07; MgO — 39.96; CaO — 0.34; NiO — 0.37;  $Na_2O$  — 0.30;  $K_2O$  — 0.02;  $SO_3$  0.10; ппп — 12.42; сумма — 99.97. Состав шпинели:  $TiO_2$  0.67;  $Al_2O_3$  6.10;  $Cr_2O_3$  54.04; FeO — 26.97; MgO — 11.51; сумма — 99.29. Самарий был добавлен в систему в виде 40 мг нитрида  $Sm(NO_3)_3 \times 6H_2O$ . Химический анализ граната и сопутствующих фаз после экспериментов осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU и X-ray микроанализатора JXA-8100.

**Результаты и обсуждение**

В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие крупные зерна граната. Основная масса образцов представлена фазами: оливин, ортопироксен и шпинель. Кристаллы грана-

та малинового цвета имеют хорошую огранку, часто грани кристаллов блестящие. Размер отдельных кристаллов достигает 1 мм в поперечнике. В гранате много включений оливина (рис. 2).

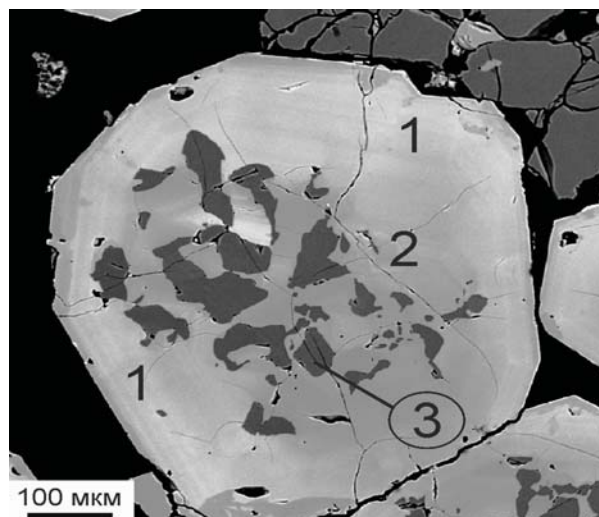


Рис. 2. Микрофотография зонального кристалла граната. Внешние светлые зоны (1) обогащены Sm по сравнению с центром кристалла (2). В гранате видны включения оливина (3)

Состав синтезированного граната приведен в таблице. Содержание кальция в гранате находится в интервале 4.08–11.54 мас.% CaO. Содержание хрома находится в интервале 6.09–14.98 мас.% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такой гранат по химическому составу отвечает высокохромистому пиропу. Гранат характеризуется высоким содержанием Sm, достигающим 2.34 мас.% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В синтезированных гранатах наблюдается ростовая зональность, выраженная в обогащении Sm внешних зон кристаллов (рис. 2). В некоторых зернах граната ростовая зональность выражена настолько заметно, что разница в содержаниях Sm в центральной зоне и на периферии достигает 1 мас.% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл.).

Химический анализ граната, синтезированного при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO <sub>2</sub>	42.69	42.48	41.10	41.00	42.09	41.41	41.77	41.42	41.31	41.62	39.95	40.00
MgO	23.32	23.34	18.25	18.45	21.55	18.92	20.91	18.95	18.94	21.74	17.15	17.07
CaO	4.08	4.27	10.79	10.73	6.69	10.06	6.94	9.62	9.62	5.68	11.46	11.54
FeO	3.45	3.48	2.34	2.33	3.22	2.83	3.25	2.81	2.92	3.51	2.34	2.42
MnO	0.39	0.42	0.22	0.26	0.37	0.33	0.37	0.33	0.33	0.44	0.25	0.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.84	18.71	14.07	14.53	18.36	17.65	16.55	15.85	16.62	16.96	10.68	10.74
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.09	6.27	11.87	11.16	6.41	6.90	8.34	8.85	7.87	7.46	14.98	14.88
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.77	0.91	0.98	1.03	1.06	1.23	1.38	1.39	1.76	1.89	2.14	2.34
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02	0.00
total	99.65	99.88	99.64	99.48	99.74	99.32	99.50	99.25	99.36	99.28	98.98	99.26
Si	3.037	3.024	3.034	3.025	3.023	3.021	3.037	3.044	3.032	3.030	3.040	3.040
Mg	2.474	2.477	2.008	2.029	2.307	2.058	2.266	2.076	2.072	2.359	1.946	1.934
Ca	0.311	0.326	0.854	0.848	0.515	0.786	0.541	0.758	0.757	0.443	0.935	0.940
Fe <sup>++</sup>	0.206	0.207	0.144	0.144	0.193	0.173	0.198	0.173	0.179	0.213	0.149	0.154
Mn	0.023	0.025	0.014	0.016	0.023	0.020	0.022	0.020	0.020	0.027	0.016	0.016
Al	1.579	1.570	1.224	1.263	1.554	1.518	1.418	1.373	1.437	1.455	0.958	0.962
Cr	0.343	0.353	0.692	0.651	0.364	0.398	0.479	0.515	0.457	0.429	0.901	0.894
Sm	0.019	0.022	0.025	0.026	0.026	0.031	0.035	0.035	0.045	0.047	0.056	0.061
Yb	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
total	7.992	8.004	7.995	8.004	8.005	8.005	7.997	7.995	7.999	8.004	8.002	8.001
* Cr#	0.178	0.184	0.361	0.340	0.190	0.208	0.253	0.273	0.241	0.228	0.485	0.482

$$* Cr\# = Cr / (Al + Cr)$$

Показано, что количество самария в гранате неоднозначно зависит от его хромистости,  $Cr/(Al+Cr)$ , возрастая с ростом последней в интерва-

ле  $\sim 0.18-0.5$  и после  $\sim 0.4$  и уменьшаясь в интервале  $\sim 0.25-0.4$  (рис. 3).

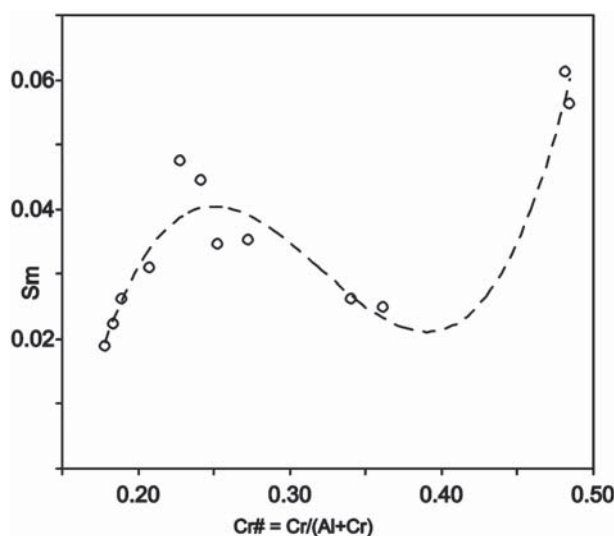


Рис. 3. Соотношение количества самария (ф.е.) в гранате и его хромистости. Пунктирная линия — аппроксимация точек полиномом третьей степени

Процесс преобразования вещества в эксперименте происходил в два основных этапа. На первом этапе при повышении температуры выше  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  исходный серпентин разлагался с образованием основных фаз — оливина, ортопироксена и выделением флюида преимущественно водного состава [9]. Перенос компонентов в образце при высоких P-T параметрах осуществлялся во флюиде. На втором этапе происходил рост граната из флюида, в котором присутствовал добавленный в исходную шихту Sm. Вероятнее всего, наблюдаемая ростовая зональность в гранате отражает процесс неравномерного насыщения зоны кристаллизации, так как поступление вещества в процессе синтеза граната происходило через межзерновое пространство в образце. Тем не менее подтверждается высокая способность водного флюида служить транспортом при кристаллизации граната.

Таким образом, при участии флюида преимущественно водного состава осуществлен синтез пиропового граната, по химическому составу близкого к хромистым пиропам, ассоциирующим с природным алмазом [10, 11]. Высокое содержание Sm в кри-

сталлах граната согласуется с высоким содержанием самария в ростовой среде и существенно превышает известные концентрации Sm в природных гранатах, ассоциирующих с алмазом.

#### Заключение

В представленной работе при давлении 5 ГПа и температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  были выполнены эксперименты по синтезу хромистых пиропов в системе, существенно обогащенной самарием. Эксперименты проведены на многоуансонном аппарате типа «разрезная сфера» (БАРС). Гранат характеризуется высоким содержанием самария в интервале  $0.77-2.34$  мас.%  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . В зернах граната наблюдается зональность распределения самария, выраженная обогащением периферии кристаллов по сравнению с центром зерен. Выполненное исследование демонстрирует, что при кристаллизации пиропового граната из флюида содержание самария в гранате может достигать значений, существенно превышающих известные концентрации Sm в природных гранатах, ассоциирующих с алмазом.

### Библиографический список

1. Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe. *Nature*, 1995. Vol. 375.
2. Stachel T., Viljoen K.S., Brey G., Harris J.W. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998. Vol. 159.

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).
4. Gibson S.A. On the nature and origin of garnet in highly-refractory Archean lithospheric mantle: constraints from garnet exsolved in Kaapvaal craton orthopyroxenes. *Mineralogical Magazine*, 2017. Vol. 81 (4).
5. Chepurov A.A., Faryad S.W., Agashev A.M., Strnad L., Jedlicka R., Turkin A.I., Mihaljevic M., Lin V.V. Experimental crystallization of a subcalcic Cr-rich pyrope in the presence of REE-bearing carbonatite. *Chemical Geology*, 2019. Vol. 509.
6. Bobrov A.V., Litvin Yu.A., Kuzyura A.V., Dymshits A.M., Jeffries T., Bindi L. Partitioning of trace elements between Na-bearing majoritic garnet and melt at 8.5 GPa and 1500–1900 °C. *Lithos*, 2014. Vol. 189.
7. Лин В.В., Чепуров А.А., Жимулев Е.И. Особенности строения и состава гранатсодержащих образцов, синтезированных в системе с самарием при высоком давлении и температуре // *Известия АлтГУ*. 2021. № 4. С. 43–46.
8. Chepurov A.I., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Sonin V.M. Where did the largest diamonds grow? The experiments on percolation of Fe-Ni melt through olivine matrix in the presence of hydrocarbons. *Lithos*, 2021. Vol. 404–405.
9. Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 1995. Vol. 268. № 5212.
10. Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н., Соболев Е.В. Хромовые пиропы из алмазов Якутии // *Доклады Академии наук СССР*. 1969. Т. 189. № 1.
11. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Логвинова А.М., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространенность и состав минеральных включений в крупных алмазах Якутии // *Доклады Академии наук*. 2001. Т. 376. № 3.