

На правах рукописи



Лин Владимир Валерьевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ**

1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы
поисков полезных ископаемых»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

НОВОСИБИРСК 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН)

Научный руководитель *Чепуров Алексей Анатольевич – доктор геолого-минералогических наук*

Официальные оппоненты *Зедгенизов Дмитрий Александрович – доктор геолого-минералогических наук, профессор РАН, ФГБУН Институт геологии и геохимии им. Академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, директор*

Бенделиани Александра Алексеевна – кандидат геолого-минералогических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», геологический факультет, научный сотрудник кафедры петрологии и вулканологии

Ведущая организация *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии им. Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)*

Защита состоится 15 ноября 2024 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.050.02, созданного на базе ФГБУН ИГМ СО РАН, в конференц-зале (630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3).

Отзыв в одном экземпляре, оформленный в соответствии с требованиями Минобрнауки России, просим направлять по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т ак. Коптюга, 3, Гаськовой О.Л. Тел./факс: +7 (383) 373-03-28; +7(383) 373-05-61, e-mail: gaskova@igm.nsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН ИГМ СО РАН https://www.igm.nsc.ru/images/diss/loadfiles_dzubenko/lin/dis-Lin.pdf.

Автореферат разослан 15 сентября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор геолого-минералогических наук



О.Л. Гаськова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. В минералогии детальному изучению минералов переменного состава уделяется много внимания. Хромсодержащий пироп с содержанием более 5 мас.% Cr_2O_3 , наряду с хромитом и пикроильменитом, является одним из главных минералов-индикаторов при поисковых работах шлихо-минералогическим методом новых кимберлитовых трубок. Существующие на сегодняшний день гипотезы образования субкальциевого хромистого граната указывают на его генетическую связь с богатыми хромом деплетированными перидотитами верхней мантии Земли. Одной из важных особенностей химического состава гранатов является распределение редкоземельных элементов (РЗЭ). Для мантийных гранатов различают несколько характерных форм кривых распределения РЗЭ. Среди них синусоидальная форма кривой с ярко выраженным максимумом в области легких РЗЭ (типично Nd – Sm) чаще всего отмечается для магнезиальных гранатов из включений в природных алмазах [Shimizu, Sobolev, 1995; Stachel et al., 1998]. В настоящее время существуют довольно широкие представления по поводу условий формирования кривых распределения РЗЭ в гранатах, а наиболее известные модели основаны на взаимодействии мантийных перидотитов с карбонатитовыми расплавами и связанными с ними флюидами [Griffin et al., 2002; Похиленко и др., 2015]. Очевидно, что исследование микроэлементного состава гранатов весьма актуально для глубокого понимания особенностей процессов метасоматического преобразования мантийных пород. Для моделирования генезиса хромистых гранатов бесспорное значение имеют эксперименты по их синтезу в лабораторных условиях. За последние десятилетия проведено достаточно много экспериментальных работ по исследованию гранатсодержащих ассоциаций, в том числе в хромсодержащих системах [Малиновский, Дорошев, 1974, 1975; Ringwood, 1977; Irifune, Hariya, 1983; Canil, Wei, 1992; Giris, Brey, 1999; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Баталева и др., 2012; Vykova et al., 2014; Dymshits et al., 2015; Sirotkina et al., 2015; Sokol et al., 2016; Sirotkina et al., 2016; Litvin, 2017; Matrosova et al., 2019; Туркин и др., 2021; Eremin et al., 2021]. Продолжением темы являются работы, в которых гранат был синтезирован в присутствии редкоземельных элементов [Bobrov et al., 2014; Kuzyura et al., 2014; Cherpurov et al., 2019].

Цель работы – кристаллизация субкальциевого высокохромистого пироба в модельной системе гарцбургитового состава в присутствии редкоземельных элементов.

Объект исследования – субкальциевые высокохромистые пиропы, синтезированные при высоких Р-Т параметрах в модельной ультраосновной системе в присутствии редкоземельных элементов.

В работе были поставлены следующие задачи:

1. Разработать методику и провести эксперименты по кристаллизации субкальциевого высокохромистого пирропа в модельной ультраосновной системе в присутствии РЗЭ.
2. Исследовать полученные образцы после опытов методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектральным микроанализом с электронным зондом, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.
3. Определить особенности избирательного захвата хромистым пирропом различных РЗЭ.
4. Оценить особенности замещения РЗЭ катионов в структуре хромистого пирропа.
5. Провести сопоставление полученных экспериментальных результатов с данными по природным образцам.

Фактический материал и личный вклад автора. Работа основана на результатах экспериментальных исследований, проведенных в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук в период с 2018 по 2023 годы. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа разрезная сфера «БАРС» в системе, моделирующей природные парагенезисы (оливин-ортопироксен-гранат-шпинель) в присутствии РЗЭ-содержащего флюида. Автор принимал личное участие в экспериментах, включая подготовку и сборку реакционных ячеек, проведение опытов и исследование полученных образцов. Проведено около 50 экспериментов при давлении 5 ГПа и температурах до 1300 °С, включая методические опыты по совершенствованию конструкции ячейки на примере спекания образцов детонационного наноалмаза и эксперименты для получения патента на изобретение РФ. В работе применялся комплексный подход к исследованию полученных образцов методами оптической и электронной микроскопии, рентгеноспектральным микроанализом с электронным зондом, методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Основные работы по изучению продуктов экспериментов производили, используя оборудование и методики в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и ЦКП «Наноструктуры» СО РАН.

Защищаемые положения:

1. При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в результате взаимодействия природного серпентина, хромита, корунда и карбонатита происходит кристаллизация субкальциевого хромистого пирропа, содержащего весь набор редкоземельных элементов (РЗЭ), присутствующих в исходном карбонатите. При добавлении 0.5-1.5 мас.% карбонатита в систему, гранаты демонстрируют кривую распределения РЗЭ с положительным наклоном в сторону тяжелых РЗЭ, при этом содержание легких РЗЭ близко к гранатам природных перидотитов.

2. Показано, что при 5 ГПа и 1300 °С возможно вхождение редкоземельных элементов в структуру субкальциевого хромистого пироба в значительных количествах, вплоть до 7 мас. %.

3. Схема вхождения РЗЭ (R^{3+}) в структуру субкальциевого хромистого пироба при 5 ГПа и 1300 °С отвечает вытеснению ими двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов: $^{VIII}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3^{VI}[A^{2+}_xB^{3+}_{1-x}]_2^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$

Научная новизна работы. При высоких P-T параметрах осуществлена кристаллизация субкальциевого высокохромистого пироба в модельной ультраосновной системе, по составу близкой к природным дунит-гарцбургитам, в присутствии различных концентраций РЗЭ. Экспериментально показано, что при добавлении 0.5-1.5 мас. % карбонатита в систему, в гранате обнаруживаются все РЗЭ, присутствующие в исходном карбонатите, при этом содержание легких РЗЭ близко к таковому в природных гранатах из алмазоносных перидотитов. Впервые продемонстрировано, что при 5 ГПа и 1300 °С возможно вхождение РЗЭ в структуру субкальциевого хромистого пироба в значительных количествах, вплоть до 7 мас. %. Экспериментально показана возможность реализации следующей схемы замещения РЗЭ катионов в структуре хромистого пироба: вытеснение редкоземельными элементами двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов. Конкретизировано представление об эволюции хромистых пиробов, содержащих РЗЭ в природных условиях: карбонатиты могут играть важную роль при взаимодействии с флюидом состава С-О-Н, обогащая его РЗЭ, что подтверждает возможность метасоматического образования в мантийных перидотитах субкальциевых хромистых пиробов, содержащих широкий набор РЗЭ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Изучение хромистых гранатов, содержащих редкоземельные элементы и кристаллизовавшихся в поле устойчивости алмаза совместно с минералами-аналогами природных перидотитов будут полезны для совершенствования геохимических моделей верхней мантии Земли и критериев оценки алмазоносности кимберлитов. При подготовке диссертации была разработана и запатентована конструкция ячейки для проведения экспериментов при высоких давлениях на аппарате БАРС, что способствует дальнейшему развитию методик применения эксперимента для исследования свойств веществ и моделирования природных процессов при высоких давлениях и температурах.

Публикации и апробация работы. По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, входящих в перечень ВАК, из них 4 статьи опубликованы в научных изданиях, индексируемых в Scopus, WoS, в том числе 2 статьи изданы в международных журналах уровня Q1. Получен 1 патент на изобретение РФ. Основные результаты и положения работы обсуждались на Всероссийском

ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ (Москва) в 2019, 2020, 2021, 2023 годах.

Соответствие результатов работы научным специальностям.

1.6.4. – «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых». Направления исследований: 3. Генетическая минералогия, исследование парагенезисов минералов и эволюции минералогенеза в природных и техногенных системах; экспериментальная минералогия.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения общим объемом 137 страниц. В ней содержится 40 рисунков, 13 таблиц. Список литературы включает 262 наименования.

Благодарности. Работа выполнена в лаборатории экспериментальной петрологии (№ 449) ИГМ СО РАН под руководством д.г.-м.н. А.А. Чепурова, которому автор выражает глубокую признательность. За плодотворное сотрудничество и содействие в проведении исследований диссертант благодарен заведующему лабораторией д.г.-м.н. А.И. Чепурову и сотрудникам лаборатории д.г.-м.н. А.И. Туркину, д.г.-м.н. В.М. Сонину, д.г.-м.н. Е.И. Жимулеву, к.г.-м.н. Ю.В. Бабичу, а также В.Г. Дорошкевичу, Н.Н. Стасевич, А.С. Загайнову. За ценные замечания автор признателен академику РАН д.г.-м.н. Н.П. Похиленко, д.г.-м.н. А.А. Томиленко, к.г.-м.н. Н.С. Тычкову. Автор благодарит к.г.-м.н. А.М. Агашева за интересные и полезные советы. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам аналитического ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, а также специалистам ЦКП «Наноструктуры» СО РАН к.ф.-м.н. Д.В. Щеглову и к.ф.-м.н. С.В. Ситникову. Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИГМ СО РАН и при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-27-00129.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обосновывается актуальность темы, формулируются цель и задачи исследования, а также защищаемые положения диссертационной работы, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ АЛМАЗОНОСНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

1.1. Современные взгляды на образование высокохромистых гранатов в природе

Пироп с содержанием более 5 мас.% Cr₂O₃ является одним из главных минералов-спутников алмаза в кимберлитах, а для его оценки была предложена диаграмма CaO/Cr₂O₃ [Соболев и др., 1973]. В международной литературе такие

гранаты известны под названием G10 [Grutter et al., 2004]. Ранние гипотезы образования субкальциевых гранатов предполагали плавление коматиитов [Boyd, Gurney, 1989], многоступенчатые процессы плавления материала в условиях островной дуги [Kesson, Ringwood, 1989], а также субдуцирование океанических серпентинитов на мантийные глубины [Schulze, 1989]. В настоящее время большинство исследователей сошлись во мнении, что из расплава в пределах поля стабильности граната не в состоянии образоваться субкальциевый гранат с высоким отношением Cr/Al. Предполагается, что после истощения расплава в поле стабильности шпинели литосферная мантия была субдуцирована к кратонному корню. В кратонных корнях шпинель с высоким содержанием Cr реагировала с пироксеном, образуя гранат с высоким содержанием Cr и оливин [Johnson et al., 1990; Brey et al., 1990; Stachel et al., 1998; Gibson et al., 2008]. Эти представления хорошо подкрепляются и новыми экспериментальными работами [Matrosova et al., 2019]. Существует и более расширенная гипотеза, предполагающая образование субкальциевого высокохромистого граната метасоматическим путем совместно с алмазом путём окисления богатых метаном флюидов, проникающих в мантийные гарцбургиты [Malkovets et al., 2007].

1.2. Распределение редкоземельных элементов в гранатах, ассоциирующих с природным алмазом

Одним из важных критериев при поиске и оценке коренных источников алмаза является особенность распределения РЗЭ в индикаторных минералах [Griffin et al., 2002]. Первые детальные исследования РЗЭ в гранатах из включений в алмазах как гарцбургитового, так и лерцолитового парагенезиса обнаружили два различных типа закономерностей. Наиболее выразительной особенностью является синусоидальная форма распределения РЗЭ в гарцбургитовых гранатах с ярко выраженным максимумом в области легких РЗЭ (обычно Nd – Sm). Это отличает их от «нормального» вида кривой распределения РЗЭ в лерцолитовых гранатах, которая имеет пологую форму с положительным наклоном от легких к тяжелым РЗЭ [Shimizu 1975; Shimizu, Richardson, 1987; Stachel et al., 1998, 2004]. Изучение флюидных включений в кристаллах природного алмаза показало, что законсервированные в алмазах флюиды имеют очень сложный состав [Zedgenizov et al., 2007, 2009; 2020; Weiss et al., 2008; Sobolev et al., 2019; Gubanov, Zedgenizov, 2023], при этом чрезвычайно фракционированы по распределению РЗЭ и имеют сходство с гранатами G10 [Schrauder et al., 1996; Rege et al., 2005; Klein-Ben David et al., 2007]. Объяснить формирование различных форм кривых распределения РЗЭ в гранатах, по мнению ряда авторов, способен процесс метасоматических преобразований с участием карбонатитовых расплавов [Griffin et al., 2002; Ragozin et al., 2021]. Современные модели предполагают, что на первом этапе при просачивании сильно фракционированных флюидов и расплавов происходило обогащение хромистых гранатов легкими РЗЭ, при этом по мере увеличения отношения флюид/порода пик обогащения смещался от Ce к Sm. При появлении в

ассоциации клинопироксена, происходило обеднение граната легкими РЗЭ и трансформация гарцбургитов в лерцолиты с одновременным выхолаживанием формы кривой распределения РЗЭ [Похиленко и др., 2015].

1.3. Обзор экспериментальных работ по синтезу высокохромистых гранатов

Первое достоверное сообщение о синтезе чистого кноррингита при ~ 70 кбар и 1400°C приведено в работе [Ringwood, 1977]. По результатам экспериментов [Туркин и др., 1983] было показано, что линия реакции $\text{MgSiO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{Mg}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ в P-T координатах расположена в области давлений 8-9.5 ГПа при температурах 1200-1800 $^\circ\text{C}$ и имеет отрицательный наклон. Отрицательный наклон линии реакции в P-T координатах подтвердил и подробный термодинамический анализ систем MASCr и FMASCr [Girnis, Frey, 1999; Дорошев и др., 1997], а также результаты еще одного экспериментального исследования [Klemme, 2004]. Впоследствии появились работы по изучению мэйджорит-кноррингит-пироповой серии твердых растворов в широком интервале давлений до 20 ГПа [Sirotkina et al., 2015; 2016], а в работе [Vykova et al., 2014] авторам удалось впервые исследовать рамановские спектры синтезированного кноррингита. Большой интерес представляет ассоциация форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью, кристаллизующаяся в системе $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, которая моделирует принципиальные особенности природных парагенезисов гранатовых дунит-гарцбургитов. Появление этой ассоциации обусловлено реакцией перехода шпинелевых перидотитов в гранатые, а первые детальные экспериментальные работы были проведены И.Ю. Малиновским и А.М. Дорошевым [Malinovsky et al., 1972, 1977; Малиновский и др., 1972, 1975; Малиновский, Дорошев, 1974]. Одной из важных экспериментальных работ является исследование в системе $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO-Cr}_2\text{O}_3$ [Canil, Wei, 1992], в котором авторы пришли к заключению, что гранаты после одностадийного плавления архейской ультраосновной породы будут содержать не более 4 мас.% Cr_2O_3 . Соответственно, пироповые гранаты с высоким содержанием хрома едва ли способны кристаллизоваться в природных условиях в области стабильности граната из расплава, полученного обностадийным плавлением коматиита или гарцбургита. Особый интерес представляют недавние работы, в которых был синтезирован гранат в присутствии редкоземельных элементов. Так, в статье Боброва с соавторами [Bobrov et al., 2014] сообщается о синтезе мэйджоритового граната, содержащего РЗЭ, и показано различное поведение легких (La, Ce, Pr) в сравнении с остальными РЗЭ (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). В работе [Kuzyura et al., 2014] был осуществлен синтез граната в ассоциации с оливином и клинопироксеном в системе перидотит-карбонатит при 7 ГПа, и было также показано различное поведение легких и тяжелых РЗЭ при кристаллизации граната.

Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ

Экспериментальная часть работы выполнена на многопуансонном аппарате высокого давления типа БАРС (беспрессовый аппарат «разрезная сфера») [Malinovsky et al., 1989], описание которого дается в методической части работы. (Рис. 1.)



Рис. 1. Многопуансонный аппарат высокого давления “БАРС”.

Эксперименты проведены при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. Продолжительность опытов составляла 25 часов. Давление в ячейке до начала нагрева оценивали, используя реперные вещества Bi [Decker et al., 1972] и PbSe [Turkin, 2003].

Температуру определяли термопарой PtRh₃₀-PtRh₆. Температурная калибровка выполнена по точкам плавления чистых Ag и Au [Akella, Kennedy, 1971; Tonkov, Pomyatovsky, 2004]. Погрешность определения давления и температуры оценивали ± 0.2 ГПа и ± 25 °С соответственно. Закалка образца осуществлялась отключением напряжения в цепи нагревателя.

Ячейки высокого давления (ЯВД) были изготовлены на основе тугоплавкого оксида ZrO₂ (марки Ч). Эксперименты по изучению процессов кристаллизации субкальциевого хромистого граната осуществляли, используя несколько схем сборки образцов, главные из которых показаны на Рис. 2.

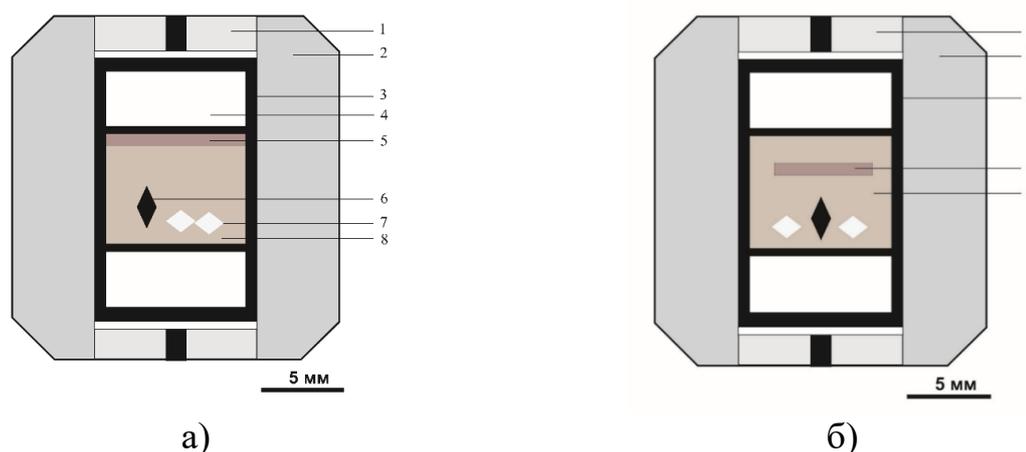


Рис. 2. Схемы сборки ячейки высокого давления. (а) 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба из ZrO₂; 5 – карбонатит; 6 – хромит; 7 – корунд; 8 – серпентин; (б) 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – источник РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu); 5 – серпентин, хромит и корунд.

В главе приводится химический состав исходных компонентов, использованных в экспериментах по кристаллизации хромистых пиропов. В качестве основного компонента системы были выбраны природные образцы серпентина (антигорит) из офиолитов Восточного Саяна. Химический состав серпентина: $\text{SiO}_2 - 42.36$; $\text{TiO}_2 - 0.02$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.93$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.74$; $\text{FeO} - 2.34$; $\text{MnO} - 0.07$; $\text{MgO} - 39.96$; $\text{CaO} - 0.34$; $\text{NiO} - 0.37$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.30$; $\text{K}_2\text{O} - 0.02$; $\text{SO}_3 - 0.10$; ППП - 12.42; сумма - 99.97. Идея подготовки экспериментов состояла в предположении, что материнские породы для образования субкальциевых гранатов должны быть обеднены CaO и содержать существенное количество MgO и Cr_2O_3 . На начальной стадии экспериментов при температуре 700 °C происходила дегидратация серпентина, в результате чего образец серпентина превращался в смесь высокомагнезиального оливина и ортопироксена, а также водосодержащего флюида. Таким образом, в реакционной зоне ячейки находился истощенный модельный перидотит. Образовавшийся флюид присутствовал в интерстициях между зернами минералов. В качестве источника хрома был взят природный хромит следующего состава: $\text{TiO}_2 - 0.67$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6.10$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 54.04$; $\text{FeO} - 26.97$; $\text{MnO} - 0.00$; $\text{MgO} - 11.51$; сумма - 99.29. Источником широкого набора редкоземельных элементов служил природный карбонатит из дайки Снэп-лейк, Канада [Agashev et al., 2008], а также водорастворимые соли Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu. Химический состав карбонатита: $\text{SiO}_2 - 3.74$; $\text{TiO}_2 - 0.12$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.95$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.86$; $\text{MnO} - 0.19$; $\text{MgO} - 18.86$; $\text{CaO} - 31.88$; $\text{Na}_2\text{O} - 0.00$; $\text{K}_2\text{O} - 0.24$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 4.51$; ППП - 36.82; сумма - 100.17.

После опытов образцы изучали методом оптической микроскопии (МБС-10, МБИ-15 и МС2-Zoom). Микрофотографирование сделано с фотонасадкой МФУ и фотокамерой Canon EOS 1000. Детальное исследование продуктов экспериментов производили, используя оборудование и методики в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и ЦКП «Наноструктуры» СО РАН. Анализ химического состава минеральных фаз был определен рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) с электронным зондом, используя микроанализатор JEOL JXA-8100 и JEOL JXA-8530F. Определение малых концентраций редкоземельных элементов было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (лазерная абляция) на квадрупольном приборе ICP-MS iCAP-Q Thermo, сопряженном с модифицированным лазерным микрозондом NewWave UP213.

Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ВЫСОКОХРОМИСТОГО ПИРОПА В МОДЕЛЬНОЙ УЛЬТРАОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО КАРБОНАТИТА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Многочисленные исследования указывают на то, что образование богатых хромом гранатов происходит в условиях истощенных перидотитов верхней мантии Земли [Sobolev et al., 1969; Ringwood, 1977; Boyd & Gurney, 1982; Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Klein-Ben David & Pearson, 2009], а разнообразие их состава обусловлено развитием метасоматических реакций. При этом,

карбонатитовые расплавы часто рассматриваются как источник метасоматических флюидов [Shu, Brey, 2015], содержащих высокие концентрации редкоземельных элементов. В главе приводятся результаты экспериментального исследования по кристаллизации высокохромистых субкальциевых гранатов в модельной ультраосновной системе при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с РЗЭ-содержащим карбонатитом, а также состав и распределение новообразованных фаз, синтезированных совместно с гранатом.

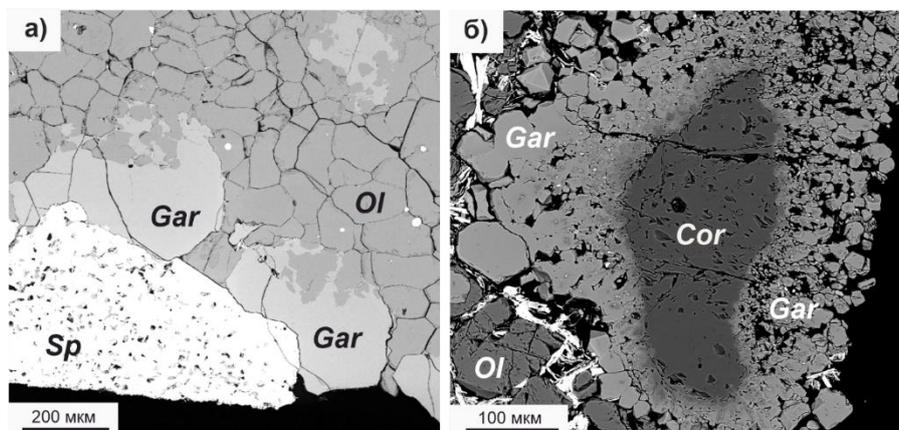
3.1. Хромистый пироп и фазы, синтезированные совместно с гранатом

Оливин занимал большую часть объёма полученных образцов независимо от схемы сборки и чаще всего представлен мелкозернистым агрегатом. Гранат выделялся на фоне основной массы ярким насыщенным малиновым цветом (Рис. 3). Исходные зерна хромита и корунда были обнаружены в образцах из всех опытов и были частично замещены новообразованным гранатом (Рис. 4). Также в образцах после экспериментов был обнаружен ортопироксен. Новообразованная хромистая шпинель представлена небольшими темными ограненными зернами размером не более 0.1 мм, которые в образцах всех экспериментов присутствовали как аксессуарный минерал.



Рис. 3. Крупные зерна новообразованного субкальциевого хромистого пироба в основной массе образца (оливин, ортопироксен).

Рис. 4. (а) Образец с исходным зерном хромита (Sp), новообразованным гранатом (Gar) и оливином (Ol); (б) Детальный вид образца с остатком зерна исходного корунда (Cor) и образовавшейся на нем каймы из зерен граната. СЭМ-изображение.



Оливины из всех экспериментов характеризуются высокой магниальностью, содержание MgO около 54 мас.%. Ортопироксены, обнаруженные в образцах после опытов, высокомагнезиальные (около 37 мас.% MgO). Высокохромистая шпинель из проведенных экспериментов имеет Cr# = 84.64–86.59. Гранат по химическому составу очень близок к природным гранатам, ассоциирующим с алмазом из кимберлитовых месторождений Якутской провинции (Таблица 1), а также других месторождений земного шара.

Таблица 1. Представительные анализы химического состава граната. АВ-79, АО-460, АО-458 – для сравнения приведены составы типичных природных гранатов, ассоциирующих с алмазом [Соболев, 1974].

Образец	1	2	3	АВ-79	АО-460	АО-458
SiO ₂	42.1	42.1	42.3	41.5	42.6	41.4
TiO ₂	0.1	0.1	0.1	0.31	0.02	0.08
Al ₂ O ₃	14.5	15.2	15.0	15.2	17.9	11.1
Cr ₂ O ₃	12.8	11.6	12.0	10.7	7.09	15.9
FeO	3.0	3.2	3.2	5.92	6.93	6.18
MnO	0.3	0.3	0.3	0.36	0.28	0.23
MgO	24.5	23.5	25.0	21.2	22.6	23.1
CaO	2.4	3.5	1.8	3.90	1.24	2.24
Сумма	99.7	99.5	99.7	99.09	98.66	100.23

3.2. Монотонная и мозаичная зональность в синтезированном гранате

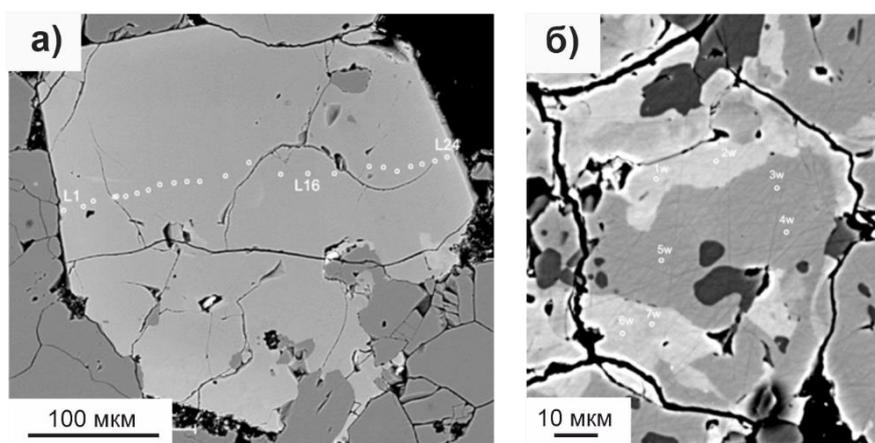


Рис. 5. (а) “Монотонно” – зональный гранат, основная масса – оливин; (б) “Мозаично” – зональный гранат. СЭМ-изображение.

В кристаллах синтезированного граната было обнаружено, что зональность по химическому составу бывает двух типов, условно обозначенных как «монотонная» и «мозаичная» (Рис. 5). В первом случае содержание кальция в гранате закономерно изменяется от центра к краю зерна. Графики изменения

$Ca\#$ ($100 \cdot Ca / (Ca + Mg)$) отчетливо демонстрируют постепенный рост количества кальция во внешних зонах зерен (Рис. 6). Во втором случае – преимущественно по краям относительно темных зерен с «монотонной» зональностью встречаются более светлые участки различной формы со значительно более высоким содержанием кальция, достигающим 9 мас.% CaO.

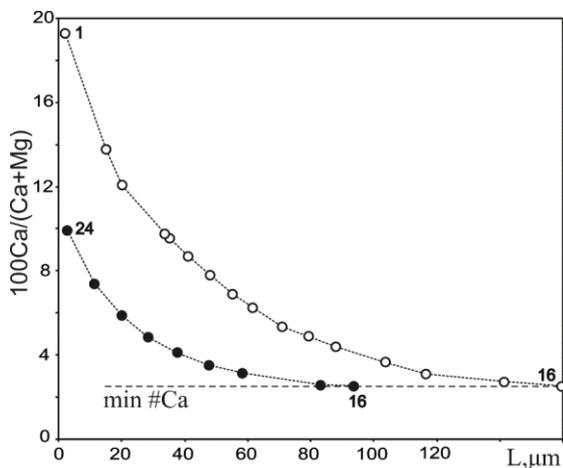


Рис. 6. Зависимость изменения $Ca\#$ в монотонно-зональном зерне граната в зависимости от расстояния до края зерна. Для наглядности соседние точки соединены пунктирными линиями.

Таким образом, в проведенных экспериментах мы наблюдаем два типа зональности в гранате, причем визуально светлые участки, характерные для «мозаичной» зональности, в большей степени приурочены к межзерновым границам между соседними кристаллами граната. В рассматриваемом случае изменялся химический состав среды кристаллизации с локальным обогащением, которое, вероятнее всего, обусловлено неоднородностью поступления компонентов во флюиде. Результаты экспериментов демонстрируют роль флюида состава C-O-H как транспортера петрогенных компонентов, в частности кальция, алюминия и хрома, при метасоматическом преобразовании модельного перидотита.

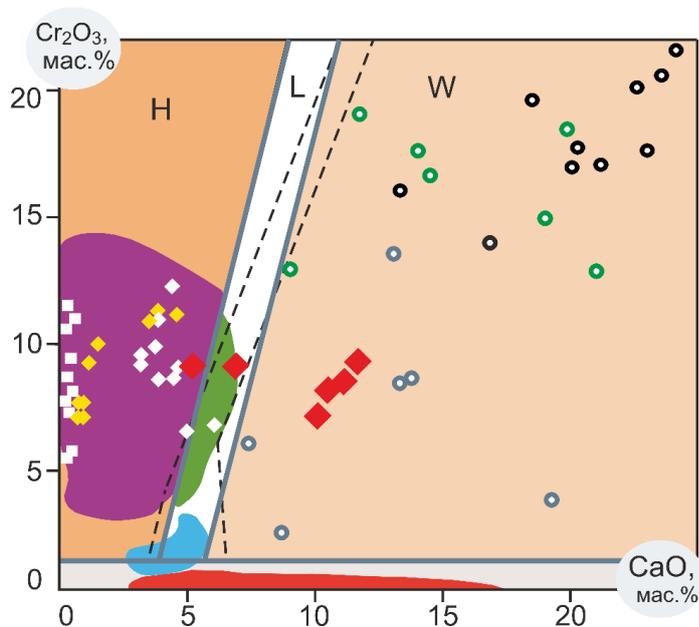


Рис. 7. Соотношение CaO vs. Cr_2O_3 для природных гранатов (мас.%). Парагенетические поля по [Stachel, Harris, 2008]. Составы редких высококальциевых гранатов – серые и зеленые кружки) [Sobolev et al., 1973]. Составы синтезированных гранатов из предыдущих экспериментов: белые квадраты и ромбы, черные кружки [Cherupov et al., 2018]. Гранаты с высокими содержаниями хрома и кальция, синтезированные в экспериментах данной работы, показаны красными ромбами.

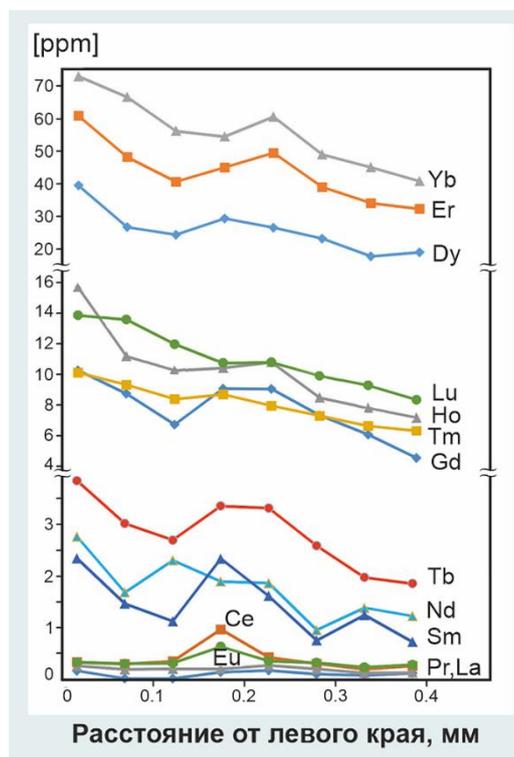
Одним из важных результатов данного исследования является кристаллизация гранатов, составы которых на диаграмме CaO- Cr_2O_3 находятся в

переходной области от гарцбургитовых и лерцолитовых к верлитовым гранатам. Таким образом, представленными в данной работе новыми экспериментальными данными на диаграмме $\text{CaO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ дополнены составы гранатов-аналогов природных образцов из включений в алмазах из различных кимберлитовых месторождений мира и показаны возможные условия их образования (Рис. 7).

3.3. Особенности распределения редкоземельных элементов в синтезированном гранате

В синтезированных гранатах был обнаружен весь спектр РЗЭ, содержащихся в исходном карбонатите. Содержание средних и тяжелых РЗЭ резко преобладало над легкими РЗЭ, при этом содержание всех элементов увеличивается от центра к краю зерен (Рис. 8). Общая тенденция заключается в увеличении концентрации РЗЭ от центра кристаллов к краевым зонам, что связано с постепенным насыщением среды кристаллизации граната редкоземельными элементами. При этом наблюдаемое понижение содержаний РЗЭ в промежуточных зонах можно связать с временным недостатком РЗЭ в среде, что обусловлено увеличением скорости роста этих секторов кристалла в конкретный период времени (Рис. 8).

Рис. 8. Распределение РЗЭ в синтезированном гранате, левый край является внешней зоной кристалла.



Кривые распределения РЗЭ в гранате, нормированные на состав хондрита, имеют пологую форму с положительным наклоном в сторону тяжелых РЗЭ (Рис. 9). Поведение РЗЭ в синтезированных гранатах согласуется с известными экспериментальными данными по коэффициентам распределения гранат/расплав [Green et al., 2000; Le Roex et al., 2003; Tuff, Gibson, 2007; Dasgupta et al., 2009]. Полученные в работе экспериментальные данные также демонстрируют достаточно контрастное распределение РЗЭ в гранате с резким преобладанием тяжелых РЗЭ, что указывает на высокие значения коэффициентов распределения между гранатом и метасоматическим флюидом. Флюид в эксперименте имел многокомпонентный состав системы С-О-Н, что обусловлено взаимодействием исходного водного флюида после разложения серпентина с добавленным карбонатитом и графитовой капсулой, в которой находился образец. Предварительный анализ флюида указывает на присутствие в нем

восстановленных компонентов, что объясняет наблюдаемую в гранате отрицательную Eu аномалию: вероятнее всего, более восстановительные условия способствовали тому, что часть Eu переходила в двухвалентное состояние и не входила в состав граната (Рис. 9).

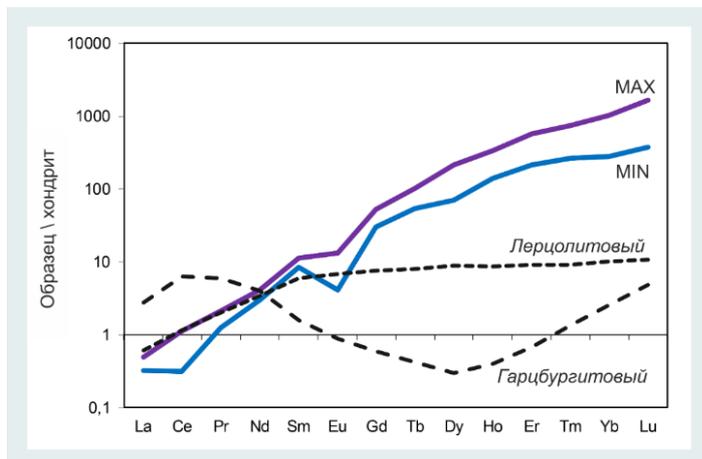


Рис. 9. Кривые распределения РЗЭ в гарцбургитовых и лерцолитовых гранатах из ксенолитов кимберлитовой трубки “Удачная” [Pokhilenko et al., 2015] в сравнении с синтезированными гранатами с добавками 0.5 мас.% (Min) и 1.5 мас.% (Max) карбонатита.

Результаты экспериментов продемонстрировали кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пироба, содержащего широкий набор РЗЭ в ассоциации с фазами, которые по химическому составу очень близки к минералам алмазоносных дунит-гарцбургитов: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хромшпинелью. Эксперименты подтвердили, что в ультраосновной системе флюид состава С-О-Н способен транспортировать все РЗЭ при кристаллизации субкальциевого хромистого пироба. Обнаружено, что в синтезированных гранатах содержание легких РЗЭ близко к таковому в природных гранатах из алмазоносных перидотитов (Рис. 9). Проведенное исследование конкретизирует представление об эволюции хромистых пиробов, содержащих РЗЭ в природных условиях: карбонатиты могут играть важную роль при взаимодействии с флюидом состава С-О-Н, обогащая его РЗЭ, что подтверждает возможность метасоматического образования в мантийных перидотитах субкальциевых хромистых пиробов, содержащих широкий набор РЗЭ.

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ПИРОПОВ В МОДЕЛЬНОЙ УЛЬТРАОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ОТДЕЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1. Кристаллизация субкальциевого хромистого пироба в присутствии самария (Sm)

В большинстве случаев для гранатов, ассоциирующих с алмазом, характерно количественное преобладание легких над тяжелыми РЗЭ [Shimizu, Richardson, 1987; Шимизу и др., 1997; Stachel et al., 2004; Logvinova et al., 2005; Stachel, Harris, 2008]. Существующие в литературе оценки указывают на повышенное содержание легких РЗЭ в составе среды кристаллизации граната, однако, расчетные значения варьируют в довольно широком интервале [Stachel et al., 2004; Gibson, 2017; Shchukina et al., 2017]. Для предварительного

определения возможных пределов содержания легких РЗЭ в хромистом гранате для проведения экспериментов был выбран элемент Sm.

В результате опытов, проведенных при давлении 5 ГПа и температуре 1300°C, были получены образцы, содержащие крупные зерна хромистого граната. Основная масса образцов представлена фазами: оливин, ортопироксен и шпинель. Синтезирован гранат, который характеризуется высоким содержанием самария, достигающим 2.34 мас.% Sm₂O₃ (Таблица 2).

Таблица 2. Химический анализ зонального граната, синтезированного с добавлением в систему Sm.

	Центр	Промежуточная область	Внешний край
SiO ₂	42.69	41.77	40.00
MgO	23.32	20.91	17.07
CaO	4.08	6.94	11.54
FeO	3.45	3.25	2.42
MnO	0.39	0.37	0.26
Al ₂ O ₃	18.84	16.55	10.74
Cr ₂ O ₃	6.09	8.34	14.88
Sm₂O₃	0.77	1.38	2.34
Сумма	99.63	99.50	99.26

В синтезированном гранате наблюдается зональность, выраженная в обогащении Sm внешних зон кристаллов (Рис. 10). В некоторых зернах граната ростовая зональность выражена настолько, что разница в содержаниях Sm в центральной зоне и на периферии кристалла достигает более 1 мас.% Sm₂O₃ (Таблица 2). Вероятнее всего, наблюдаемая зональность отражает процесс постепенного насыщения зоны кристаллизации, т.к. источник Sm находился на некотором расстоянии от зоны кристаллизации граната, что задавалось

условиями сборки образца (Рис. 2), при этом поступление РЗЭ в процессе синтеза граната происходило постепенно через межзерновое пространство.

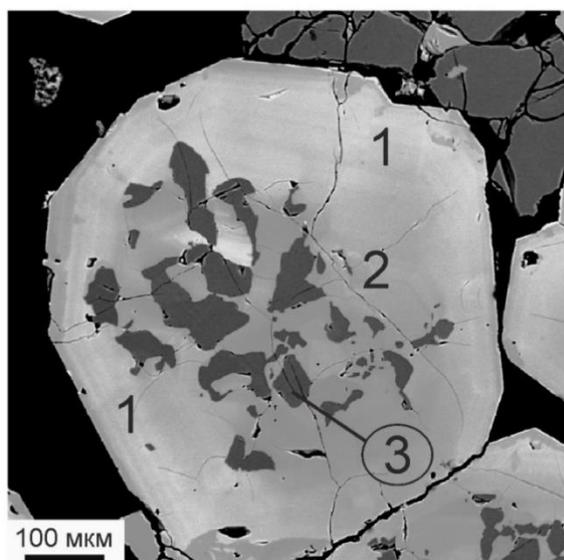


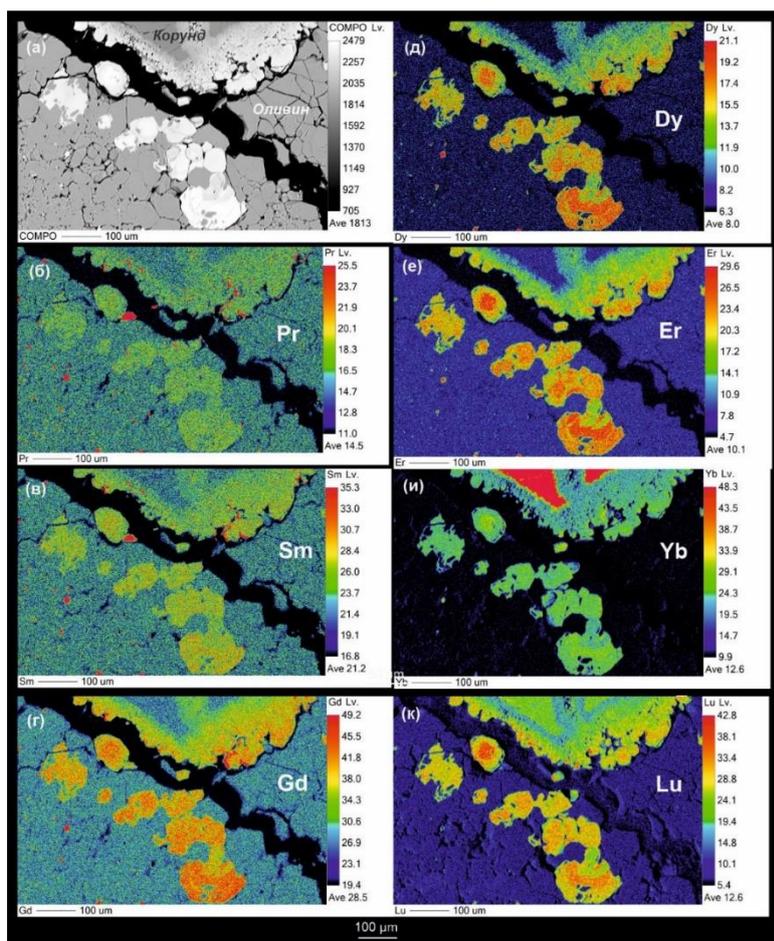
Рис. 10. СЭМ-изображение зонального кристалла граната. Внешние светлые зоны (1) обогащены Sm по сравнению с центром кристалла (2) (Таблица 2). В гранате присутствуют включения оливина (3).

Таким образом, подтверждается способность флюида состава С-О-Н служить агентом перемещения высоких концентраций легких РЗЭ, при этом способна происходить кристаллизация хромистого граната в ассоциации с минералами перидотитовой ассоциации. Определено, что содержание Sm в хромистом гранате может достигать высоких значений, превышающих известные концентрации легких РЗЭ в природных гранатах, ассоциирующих с алмазом, что позволяет моделировать состав среды кристаллизации природных гранатов с различными содержаниями легких РЗЭ.

4.2. Кристаллизация субкальциевого хромистого пироба в присутствии широкого набора РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu)

Для оценки условий кристаллизации граната с различными РЗЭ, присутствующими в больших концентрациях в среде, был выбран следующий набор элементов в одинаковых весовых количествах: Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu.

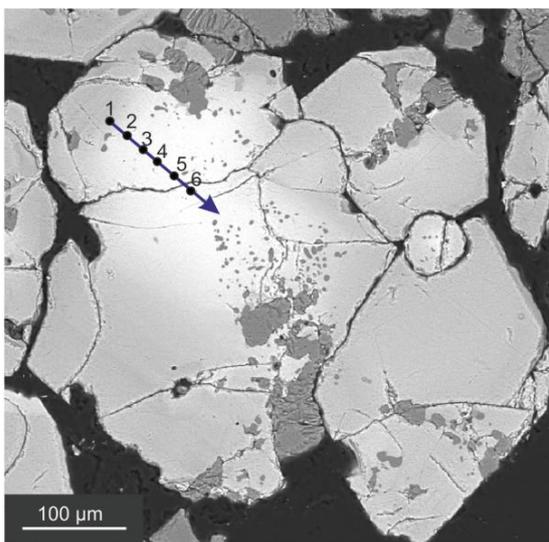
В результате проведенных экспериментов были получены образцы, содержащие крупные зерна хромистого граната. Основная масса образцов представлена фазами: оливин, ортопироксен и шпинель. Синтезированный гранат представляет собой высокохромистый субкальциевый пироп, содержание Cr_2O_3 , CaO и FeO – 10.15-11.21, 0.06-0.11 и 3.01-3.39 мас.% соответственно.



Микронзондовым анализом в гранате обнаружено высокое содержание РЗЭ (Таблица 3). В режиме элементного сканирования показано распределение Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu в кристаллах граната (Рис. 11). Интенсивность Pr и Sm невелика по сравнению с остальными РЗЭ. Результаты отчетливо демонстрируют зональное строение кристаллов граната.

Рис. 11. (а) СЭМ-изображение участка образца после эксперимента, исходное зерно корунда частично замещено новообразованным гранатом; (б-к) содержание различных РЗЭ в гранате в режиме элементного сканирования.

Детальное изучение зональных гранатов выявило участки в кристаллах (Рис. 12), соответствующие наиболее высоким концентрациям РЗЭ. Суммарное содержание всех семи РЗЭ достигло 7.12 мас.% (Таблица 3). Следует отметить, что обогащение центральных зон кристаллов РЗЭ является вероятным



следствием насыщения флюида в начальный этап эксперимента, т.к. источник РЗЭ находился непосредственно в зоне образования кристаллов граната (Рис. 2). В последующие этапы эксперимента, рост граната происходил в условиях постепенного уменьшения РЗЭ в образце.

Рис. 12. СЭМ-изображение зонального кристалла граната. Светлые участки кристалла наиболее обогащены РЗЭ. Точки составов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Химический анализ зерна зонального граната (Рис. 12).

	Точки сканирования, Рис. 12					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	40.97	40.71	40.85	40.40	40.49	40.09
TiO ₂	0.04	0.01	0.05	0.05	0.06	0.04
Al ₂ O ₃	14.77	13.74	13.91	13.12	13.22	13.13
Cr ₂ O ₃	10.15	10.93	10.69	11.21	10.69	10.54
FeO	3.23	3.12	3.24	3.09	3.24	3.22
MnO	0.28	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
MgO	25.53	25.37	25.48	25.24	25.31	24.84
CaO	0.09	0.08	0.08	0.10	0.09	0.08
Pr ₂ O ₃	0	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
Sm ₂ O ₃	0.07	0.09	0.05	0.13	0.14	0.11
Gd ₂ O ₃	0.18	0.30	0.31	0.29	0.29	0.31
Dy ₂ O ₃	0.68	0.79	0.79	0.88	0.92	0.92
Er ₂ O ₃	1.00	1.14	1.25	1.34	1.45	1.55
Yb ₂ O ₃	1.08	1.23	1.37	1.48	1.67	1.76
Lu ₂ O ₃	1.47	1.71	1.89	1.98	2.34	2.47
Сумма	99.55	99.46	100.20	99.55	100.16	99.27
Сумма РЗЭ	4.48	5.28	5.67	6.10	6.82	7.12

Анализ результатов показал, что при равной концентрации различных РЗЭ в исходной шихте их количество в гранате отчетливо зависит от размера ионного радиуса (Рис. 13). Это согласуется с известными данными о предпочтительном вхождении тяжелых РЗЭ в структуру граната по сравнению с легкими РЗЭ [Van Westrenen et al., 2000; Carlson et al., 2014].

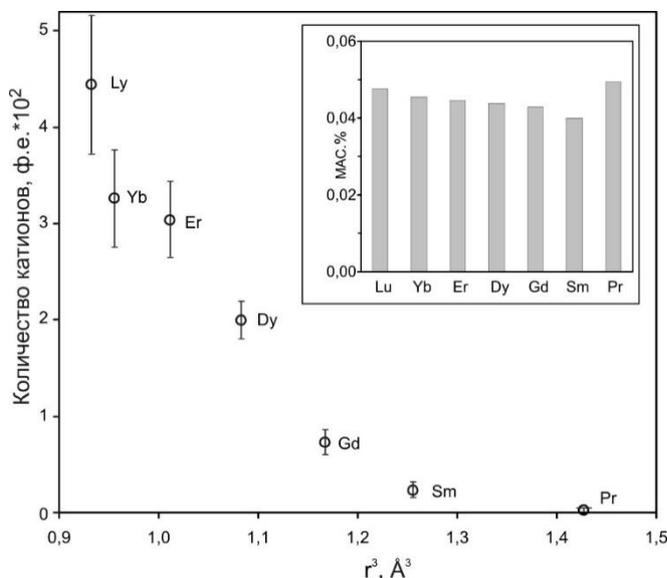
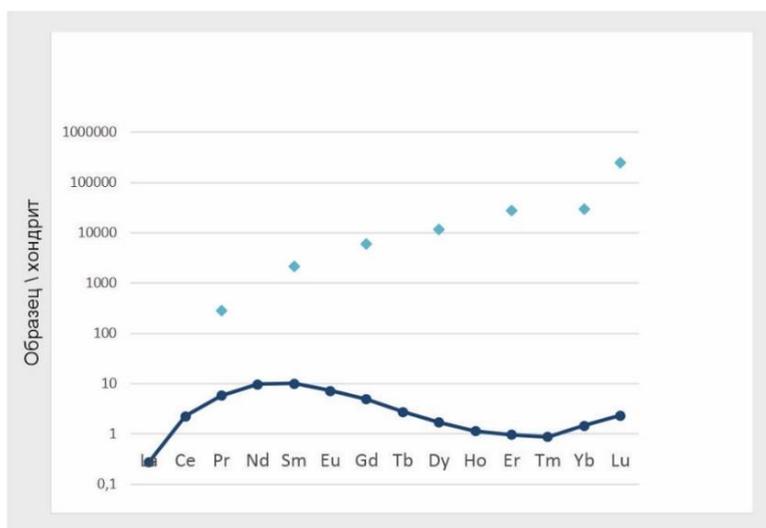


Рис. 13. Зависимость формульных количеств РЗЭ в гранате от куба их ионного радиуса. На врезке показана гистограмма заданных массовых процентов РЗЭ в исходной шихте.

Таким образом, при Р-Т параметрах алмазообразования в модельном гарцбургите продемонстрирована кристаллизация субкальциевого хромистого граната, в котором различные РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) присутствуют в концентрациях, суммарно превышающих 7 мас.%. Результаты подтвердили, что субкальциевые хромистые гранаты с любыми известными для природных гранатов, ассоциирующих с алмазом, содержаниями редкоземельных элементов могут образовываться метасоматическим путем при участии флюида состава С-О-Н, обогащенного РЗЭ (Рис. 14).

Рис. 14. Положение точек соответствует концентрациям РЗЭ в синтезированном гранате (нормализовано к хондриту). Синусоидальная кривая распределения РЗЭ для природного граната из включения в алмазе из месторождения Мир (Якутия).



Глава 5. ОСОБЕННОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В СУБКАЛЬЦИЕВОМ ХРОМИСТОМ ПИРОПЕ

Структурную формулу гранатов можно представить следующим образом: ${}^{\text{VIII}}[\text{A}]_3{}^{\text{VI}}[\text{B}]_2{}^{\text{IV}}[\text{Z}]_3\text{O}_{12}$, где $\text{A} = \text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$; $\text{B} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti}^{3+,4+}, \text{V}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$. $\text{Z} = \text{Si}^{4+}$, который частично может замещаться на $\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$. Вопрос о механизмах вхождения РЗЭ в мантийные гранаты, ассоциирующие с алмазом, остается не до конца понятным. Это отчасти связано с весьма малыми концентрациями РЗЭ в пироповых гранатах [Burgess et al., 2004], что затрудняет определение положения этих элементов в гранате прямыми кристаллохимическими методами. В настоящее время преобладает мнение, что РЗЭ в силу своего относительно большого ионного радиуса 1,143–0,977 Å от ${}^{\text{VIII}}\text{Ce}$ к ${}^{\text{VIII}}\text{Lu}$ [Shannon, 1976] входят в структуру граната в позиции с координацией 8 [Jaffe, 1951; Rajendran et al., 2006]. Эти позиции обычно заняты двухвалентными катионами, и замена их трехвалентными требует компенсации заряда, которая может быть обеспечена различными схемами катионного замещения. В представленном разделе диссертации проведена оценка возможной схемы вхождения РЗЭ в структуру субкальциевого хромистого пироба.

Для проведения оценок были использованы образцы, полученные при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С, представленные высокомагнезиальным оливином, ортопироксеном, хромшпинелью и гранатом. Гранат по составу соответствует субкальциевому высокохромистому пиробу с содержанием Cr_2O_3 на уровне 10-11 мас.% и CaO , не превышающим 1 мас.%. В гранате содержание отдельных РЗЭ достигает 1 мас.% и более. Определено, что количество трехвалентных катионов (+Ti) в шестерной координации имеет отчетливую обратную корреляцию с суммарным количеством РЗЭ³⁺ (Рис. 15).

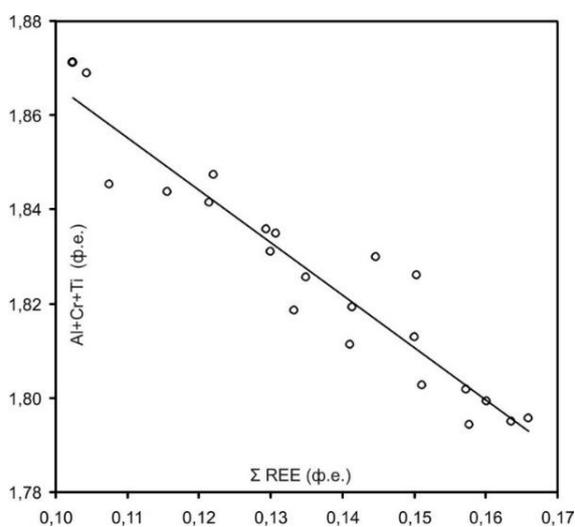


Рис. 15. Соотношение суммарных количеств Al, Cr, Ti с общим количеством РЗЭ в гранате. Прямой показана линейная аппроксимация.

В пределах аналитической ошибки, Si занимает все позиции координации 4. Сумма двухвалентных катионов превышает 3, а сумма трехвалентных – заметно меньше 2. К трехвалентным добавлен Ti^{4+} , поскольку он также может располагаться в структуре граната в координации 6 [Ackerson et al., 2017]. На основании полученных данных сделан вывод, что часть двухвалентных катионов (Mg, Fe, Mn) располагается в координации 6 совместно с Al, Cr и Ti, дополняя

суммарное количество катионов на этой позиции до двух. Кальций в силу своего относительно большого ионного радиуса остается на позициях восьмерной координации. Добавляя на эту позицию все РЗЭ, сумма катионов на ней приближается к трем (Таблица 4). Весьма малый дефицит катионов в координации 8 вероятнее всего связан с наличием вакансий. Это соответствует выводам теоретического исследования по сравнительной энергетике различных схем изоморфного вхождения этих компонентов в структуру граната [Carlson et al., 2014].

Таблица 4. Формульно-структурные характеристики представительных зерен синтезированного граната.

Образец	1	2	3	4
ΣA^{2+}	3.026	3.022	3.031	3.019
$\Sigma^{VI}(Al+Cr+Ti)$	1.819	1.830	1.813	1.826
$\Sigma^{VI}A^{2+}$	0.181	0.170	0.187	0.174
$\Sigma^{VIII}(A^{2+}+R^{3+})$	2.986	2.997	2.994	2.996
$^{VIII}\{ \}^0$	0.014	0.003	0.006	0.004

Таким образом, результаты исследования продемонстрировали, что для субкальциевого хромистого пирропа, минерала-спутника природных алмазов, реализуема следующая схема вхождения РЗЭ, которая отвечает вытеснению ими двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Эксперименты по кристаллизации высокохромистых субкальциевых гранатов в модельной ультраосновной системе, при взаимодействии природного серпентина, хромита и корунда с РЗЭ-содержащим карбонатитом, позволили исследовать состав и распределение фаз образующейся ассоциации гранат-шпинелевого дунит-гарцбургита. Полученные результаты и анализ образцов после экспериментов демонстрируют кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пирропа совместно с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах близок к природным алмазоносным дунит-гарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе, ортопироксен и хромшпинель. Гранат по химическому составу близок к природным пирропам из включений в природных алмазах. Одним из важных результатов исследования является кристаллизация граната, состав которого на диаграмме CaO/Cr₂O₃ находится в переходной области от гарцбургит-лерцолитовых к верлитовым гранатам. Таким образом, новыми экспериментальными данными показаны условия образования высококальциевых хром-пирропов в процессах мантийного метасоматоза при участии карбонатитов.

2. В экспериментах с природным карбонатитом показано, что все редкоземельные элементы, присутствовавшие в исходном карбонатите, перемещались во флюиде и были обнаружены в синтезированном гранате. Содержание легких РЗЭ в синтезированном гранате близко к таковому в природных гранатах из алмазоносных перидотитов. Проведенное исследование демонстрирует, что мантийные карбонатиты могут играть важную роль при взаимодействии с флюидом состава С-О-Н, обогащая его РЗЭ, что подтверждает возможность метасоматического образования в мантийных перидотитах субкальциевых хромистых пиропов, содержащих широкий набор РЗЭ.
3. Было показано, что при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в системе серпентин-хромит-корунд-Sm происходит кристаллизация пиропового граната, который характеризуется примесью Sm, достигающей 2.34 мас.% Sm₂O₃. Выполненное исследование подтверждает способность флюида служить агентом перемещения легких РЗЭ в значительных концентрациях при кристаллизации хромистого граната в ассоциации с минералами перидотитовой ассоциации.
4. Показана кристаллизация субкальциевого хромистого пироба в модельном гарцбургите из флюида состава С-О-Н с большим содержанием различных РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu). Суммарное содержание РЗЭ в гранате превышает 7 мас.%. Гранаты продемонстрируют преобладание тяжелых РЗЭ над легкими РЗЭ, подтверждая, что вхождение РЗЭ в хром-пироп сильно зависит от ионного радиуса, что хорошо согласуется с литературными данными по гранатам других типов. Результаты подтвердили, что субкальциевые хромистые пиробы с любыми содержаниями РЗЭ, известными для природных гранатов ассоциирующих с алмазом, могут образовываться метасоматическим путем при участии флюида состава С-О-Н, обогащенного РЗЭ.
5. Подтверждена схема вхождения РЗЭ в синтезированный при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С субкальциевый хромистый пироп, которая отвечает вытеснению двухвалентных катионов редкоземельными элементами с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов: $^{VIII}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3^{VI}[A^{2+}_x B^{3+}_{1-x}]_2^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах:

1. 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, V. 195(1), P. 65-78. <https://doi.org/10.1127/njma/2018/0084>
2. Bogdanov D., Plotnikov V., Bogdanov A., Makarov S., Vins V., Yelissev A., Lin V., Chepurov A. Consolidation of nanocrystals of detonation diamonds at high-pressure high-temperature sintering. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, V. 71, P. 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2017.10.026>

3. 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, V. 509, P. 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.011>
4. Туркин А.И., Чепуров А.А., Жимулев Е.И., Лин В.В., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование образования зональных магнезиальных гранатов в условиях изменяющегося в среде кристаллизации содержания Са, Al и Cr под воздействием водного флюида. *Геохимия*, 2021, Т. 66, № 8, С. 731-744. <https://doi.org/10.1134/S0016702921080097>
5. 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.
6. Лин В.В., Чепуров А.А., Жимулев Е.И., Туркин А.И. Синтез пиропового граната с высоким содержанием самария при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. *Известия АлтГУ*, 2023, № 1, С.
7. Лин В.В., Туркин А.И., Чепуров А.А. К вопросу о вхождении редкоземельных элементов в структуру хромпироповых гранатов. *Известия Иркутского Государственного Университета. Серия: Науки о Земле*, 2021, Т. 38, С. 71-87.

Патент на изобретение:

1. Чепуров А.А., Жимулев Е.И., Ишутин И.А., Карпович З.А., Лин В.В., Сонин В.М., Чепуров А.И. Реакционная ячейка многопуансонного аппарата высокого давления и температуры для обработки алмаза. Патент РФ на изобретение № 2705962. Приоритет от 09.04.2019. Зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 12 ноября 2019. Патентообладатель: Институт Геологии и Минералогии СО РАН.

Тезисы докладов конференций:

1. Чепуров А.А., Лин В.В., Ишутин И.А. Зональность распределения петрогенных элементов в субкальциевых хромистых гранатах: Экспериментальное изучение. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. Москва, 2019, С. 51-54.
2. Лин В.В., Чепуров А.А., Ишутин И.А. Кристаллизация субкальциевого высокохромистого пироба, содержащего редкоземельные элементы. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. Москва, 2020, С. 43-46.
3. Лин В.В., Чепуров А.А. Синтез субкальциевого хромистого пироба в присутствии Pr-Sm-содержащего флюида. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. Москва, 2021, С. 155.
4. Лин В.В. Редкоземельные элементы в структуре синтетического хром-пироба. Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Тезисы докладов. Москва, 2023, 081.