Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева

Сибирского отделения Российской академии Наук

На правах рукописи

Лин Владимир Валерьевич

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель
д.г.-м.н. Чепуров А.А.

НОВОСИБИРСК 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ АЛМАЗОНОСНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ 11

1.1. Современные взгляды на образование высокохромистых гранатов в природе 11

1.2. Распределение редкоземельных элементов в гранатах, ассоциирующих с природным алмазом 18

1.3. Обзор экспериментальных работ по синтезу высокохромистых гранатов 27

Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ 37

2.1. Аппарат высокого давления типа "разрезная сфера" БАРС 37

2.2. Методика проведения экспериментов 42

2.3. Исходные компоненты и расходные материалы 45

2.4. Методы исследования образцов 49

Глава 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СУБКАЛЬЦИЕВОГО ХРОМИСТОГО ПИРОПА В МОДЕЛЬНОЙ УЛЬТРАОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ПРИРОДНОГО КАРБОНАТИТА, СОДЕРЖАЩЕГО РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ 50

3.1. Хромистый пироп и фазы, синтезированные совместно с гранатом 51

3.2. Монотонная и мозаичная зональность в синтезированном гранате 60

3.3. Особенности распределения редкоземельных элементов в синтезированном гранате 69

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ПИРОПОВ В МОДЕЛЬНОЙ УЛЬТРАОСНОВНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ ОТДЕЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 80

4.1. Кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа в присутствии самария (Sm) 80

4.2. Кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа в присутствии широкого набора РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) 87

Глава 5. ОБЕННОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ КАТИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В СУБКАЛЬЦИЕВОМ ХРОМИСТОМ ПИРОПЕ 97

5.1. Предыстория вопроса 97

5.2. Верификация схемы вхождения РЗЭ в структуру синтетического субкальциевого хромистого пиропа 100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 106

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 108

Введение.

Актуальность работы.

В минералогии детальному изучению минералов переменного состава уделяется много внимания. Одной из таких важных групп породообразующих минералов является группа граната – минерала, характерного для ксенолитов в кимберлитах. Несмотря на большой поток публикаций по кимберлитовой тематике, кимберлитовые породы остаются одним из самых интересных объектов исследований в геологии. Вопросы их происхождения, в особенности барофильных минералов, еще далеки от полного понимания. Актуальность разрабатываемой темы определяется и тем, что исследование типохимизма, микроэлементного состава минералов – это путь как к выявлению минерало-геохимических критериев поиска новых кимберлитовых трубок, так и к познанию природы глубинных пород [Соболев 1969; Sobolev et al., 1973]. Хромсодержащий пироп - один из наиболее информативных минералов мантийных пород перидотитового состава. 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 и кимберлитовых полей [Соболев, 1989]. Существующие на сегодняшний день гипотезы образования субкальциевых хромистых гранатов указывают на генетическую связь гранатов с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии богатыми хромом, которые многократно подвергались влиянию метасоматических флюидов. Подлинный состав флюида и характер его влияния на кристаллизацию гранатов и алмазов до сих пор обсуждается.

Одним из важных критериев при поиске и оценке коренных источников алмаза является особенность распределения редкоземельных элементов в индикаторных минералах. К настоящему времени существуют довольно широкие представления по поводу формирования особенностей кривых

распределения РЗЭ в гранатах. Наиболее выразительной особенностью является синусоидальная форма распределения РЗЭ в гарцбургитовых гранатах с ярко выраженным горбом в области легких РЗЭ (часто Nd – Sm): содержание Sm больше чем Dy, а Er меньше чем Yb [Shimizu, Sobolev, 1995]. Объяснить синусоидальную форму кривой РЗЭ в гранатах по мнению ряда авторов способен метасоматоз с участием карбонатитовых расплавов [Griffin et. al., 1999a], тем не менее происхождение высокохромистых низкокальциевых гранатов остается дискуссионным вопросом мантийной петрологии.

Для совершенствования представления о возникновении минералов в природе бесспорное значение имеют эксперименты по их получению в лабораторных условиях и изучение соответствующих систем. На сегодняшний день в литературе экспериментальных данных, описывающих кристаллизацию высокохромистых гранатов, близких по составу к природным минералам из включений в алмазах, немного. При этом, за последние десятилетия проведено очень много экспериментальных работ по исследованию гранат-содержащих ассоциаций, в том числе в хромсодержащих системах [Малиновский, Дорошев, 1974, 1975; Ringwood, 1977; Irifune, Hariya, 1983; Canil and Wei, 1992; Girnis and Brey, 1999; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Баталева и др., 2012; Bykova 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; Matrosova et al., 2020; Eremin et al., 2021]. Особый интерес в контексте диссертации представляют 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, and 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.

Объектом исследования являются субкальциевые высокохромистые пиропы, синтезированные при высоких P-T параметрах в модельной ультраосновной системе в присутствии редкоземельных элементов.

Цель работы и задачи исследования

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

Задачи:

1. Разработать методику и провести эксперименты по кристаллизации субкальциевого высокохромистого пиропа 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 пиропом различных РЗЭ.
4. Оценить особенности замещения РЗЭ катионов в структуре хромистого пиропа.
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. Автором самостоятельно выполнен литературный обзор. Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате типа разрезная сфера «БАРС» при давлении 5 ГПа и температуре 1300ºС в системах, моделирующих природные парагенезисы в присутствии флюида состава С-О-Н и РЗЭ: оливин-ортопироксен-гранат-шпинель. Автор принимал личное участие в экспериментах, включая сборку реакционных ячеек, проведение опытов и исследование полученных образцов. Проведено около 50 экспериментов при высоких давлениях и температурах. В работе применялся комплексный подход к исследованию полученных образцов. Автором были лично изучены экспериментальные образцы, полученные в опытах при высоких Р-Т параметрах. После опыта образцы изучали методом оптической микроскопии (МБС-10, МБИ-15 и МС2-Zoom). Фотографирование образцов сделано с фото-насадкой МФУ и фотокамерой Canon EOS 1000. Более детальное исследование продуктов экспериментов производили, используя оборудование и методики в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН и ЦКП «Наноструктуры» СО РАН.

Основные защищаемые положения

Первое защищаемое положение.

При давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С в результате взаимодействия природного серпентина, хромита, корунда и карбонатита происходит кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа, 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.

Второе защищаемое положение.

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

Третье защищаемое положение.

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

Научная новизна

При высоких P-T параметрах осуществлена кристаллизация субкальциевого высокохромистого пиропа 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 пиропа в значительных количествах, вплоть до 7 мас.%.

Экспериментально показана возможность реализации следующей схемы замещения РЗЭ катионов в структуре хромистого пиропа: вытеснение редкоземельными элементами двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов.

Конкретизировано представление об эволюции хромистых пиропов, содержащих РЗЭ в природных условиях: карбонатиты могут играть важную роль при взаимодействии с флюидом состава C-O-H, обогащая его РЗЭ, что подтверждает возможность метасоматического образования в мантийных перидотитах субкальциевых хромистых пиропов, содержащих широкий набор РЗЭ.

Практическая значимость

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.

Апробация результатов исследования

Основные результаты и положения работы обсуждались на Российских конференциях: Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2019 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2020 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2021 (Москва); Всероссийском ежегодном семинаре по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ВЕСЭМПГ-2023 (Москва).

Публикации

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

Соответствие результатов работы научным специальностям

Результаты работы соответствуют: 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 РНФ № 23-27-00129.

Условные обозначения, принятые в работе

БАРС – беспрессовый аппарат разрезная сфера; ВК-6, ВК-8 – твердый сплав (карбид вольфрама с 6,8 мас.% Co); РЗЭ – редкоземельные элементы; Serp - серпентин; Chr - хромит; Cor - корунд; Carb - карбид; Gar - гранат; Sp - шпинель; Ol - оливин; Opx - ортопироксен; fO_2 – фугитивность кислорода; ячейка высокого давления (ЯВД); высокие давления и температуры (HPHT).

Глава 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХРОМИСТЫХ ГРАНАТОВ АЛМАЗОНОСНЫХ ПАРАГЕНЕЗИСОВ

1.1. Современные взгляды на образование высокохромистых гранатов в природе.

Гранат — один из древнейших драгоценных камней. Наших предков он привлекал тревожным кроваво-красным цветом и высокой твердостью. История знает периоды повышенного интереса к ювелирным гранатам и периоды их полного забвения. В последние годы выращены гранаты, которые значительно превосходят природных собратьев по многим показателям и применяются не только в ювелирном деле, но и во многих областях науки и техники.

Пироп (***Pyrope—Pyrop—Pyrope***) (A.G.Werner, 1803), от греч. “пиропос” — огнеподобный, по его красному цвету, минерал, силикат из группы гранатов. Структурную формулу гранатов представляют формулой $A_3B_2[SiO_4]_3$, где А может быть следующие двухвалентные элементы: Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, а вместо В трехвалентные — Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, а также четырехвалентные, например, Ti^{4+}. Распространенные элементы-примеси: K, Na, P, Ti, W, Zr, группа редкоземельных элементов (РЗЭ), Be и некоторые другие.

Чистый пироп бесцветен, однако в природе такие кристаллы пока не найдены. Вследствие широких вариаций состава природных гранатов, их окраска крайне разнообразна. Так, примесь оксида хрома придает пиропу красный цвет, оксида марганца – ярко-красный, а совместное вхождение хрома и железа – лиловый. Розовый цвет родолита, еще одной разновидности пиропа, обусловлен замещением 1/3 ионов магния железом, т.е., по сути, является твердым раствором пиропа и альмандина. Цвет альмандина красный с фиолетовым оттенком, густо-красный, до черного. Кристаллы спессартина

имеют медово-желтый, желтовато-оранжевый цвет. Окраска кристаллов группы *уграндитов* характеризуется желто-зеленой гаммой: изумрудно-зеленый уваровит; зеленый – гроссуляр, названный так из-за цвета, напоминающего цвет крыжовника; и желтовато-бурый – андрадит. Прозрачный пироп в бриллиантовой огранке называют *благородным гранатом*. [Ахметов С.Ф., 1990].

Среди обширной группы минералов с общей формулой особенно многочисленны минеральные виды двух подгрупп. Рис. 1.1.

Ряд альмандина *(пиральспиты)* — $(Mg, Fe, Mn)_3Al_2[SiO_4]_3$: Пироп — $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, Альмандин — $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$, Спессартин — $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$

Ряд андрадита *(уграндиты)* — $Ca_3(Al, Fe, Cr)_2[SiO_4]_3$: Гроссуляр — $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, Андрадит — $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$, Уваровит — $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$

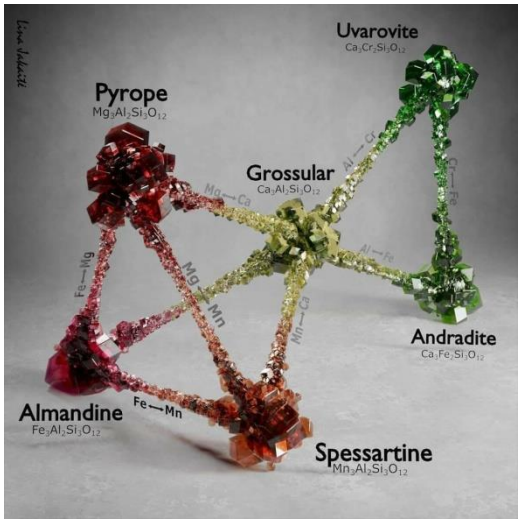


Рис. 1.1. Минералы группы граната.

Гранаты являются важнейшей группой минералов, стабильных в широком диапазоне давления, температуры и химического состава среды. Геохимия гранатов изучена лучше, чем других минералов, не только из-за относительно высокого содержания в них редких элементов, но главным

образом благодаря широкому P-T полю устойчивости гранатов и их способности реагировать на изменение условий образования вариациями состава.

Хромсодержащий пироп - один из наиболее информативных минералов мантийных пород перидотитового состава. 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 и кимберлитовых полей [Соболев, 1989]. Вместе с тем, целенаправленное изучение минералогии кимберлитов Якутии и Южной Африки, а также изучение включений граната в алмазах привело к существенному расширению представлений о пределах колебания состава этих гранатов по содержанию как CaO, так и Cr_2O_3. Развитие микроаналитических методов исследования, в особенности рентгеноспектрального микроанализа с электронным зондом, позволило обнаружить образцы пиропа с чрезвычайно высоким содержанием кнорринговитового компонента до 50 мол.%. Следует подчеркнуть, что именно высокое содержание кнорринговитового компонента (5—20 мол.%) является диагностическим признаком абсолютного большинства гранатов ультраосновного (перидотитового) парагенезиса, встречающихся совместно с алмазом. Это относится к гранатам как гарцбургитового, так и лерцолитового парагенезиса [Туркин, Соболев, 2009]. В международной литературе такие субкальциевые высокохромистые пиропы выделяют под названием “G10” [Dawson, Stephens, 1975; Grutter et al., 2004].

Для хромистых гранатов ультраосновных пород Н. В. Соболевым [Соболев и др., 1973] была предложена диаграмма CaO/Cr_2O_3, представленная на рис. 1.2 .

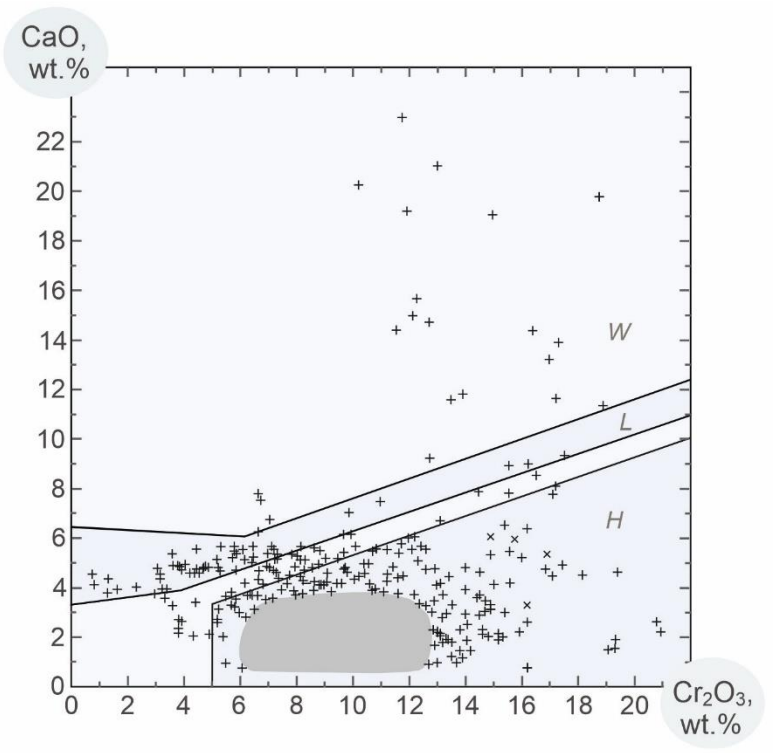


Рис. 1.2. Соотношение содержания Cr_2O_3 и CaO в гранатах из алмазов из основных кимберлитовых месторождений Якутии. Данные из работ [Sobolev et al., 2004; Logvinova et al., 2005]. Овалом выделена область состава 95 % проанализированных гранатов (из 1400 анализов) [Туркин, Соболев, 2009]. Парагенезисы: H – гарцбургитовый, L – лерцолитовый, W – верлитовый.

Гранаты из кимберлитов принято разделять на два основных парагенезисам – перидотитовый P-тип и эклогитовый E-тип. В более редких случаях можно встретить гранаты вебстеритового и верлитового парагенезиса. В большинстве случаев наиболее высокохромистые пиропы находят в качестве включений в алмазах [Соболев, 1969а; Соболев, 1974; Meyer, Boyd, 1972; Gurney, Switzer, 1973, Sobolev, 1977; Nixon, 1987; Sobolev, 2009a].

Изучение включений в алмазах и минералов мантии до сих пор не привело ученых к единому мнению о происхождении высокохромистых низкокальциевых гранатов дунит-гарцбургитового парагенезиса, и продолжает являться предметом обсуждения. Многократно доказанная взаимосвязь между гарцбургитовыми гранатами и алмазами допускает две

интерпретации: (1) гранат и алмаз являются продуктами одного и того же эпизода, или (2) формирование граната предшествовало образованию алмаза. Так, например, некоторые исследователи, основываясь на отсутствие граната в некоторых найденных образцах хромит-содержащих гарцбургитов считают, что гранат является вторичной фазой.

При рассмотрении вопроса о происхождении субкальциевых высокохромистых гранатов, в первую очередь стоит упомянуть одну из ранних гипотез [Boyd F.R., Gurney J.J., 1989], которая состояла в том, что субкальциевые хромистые гранаты получаются в результате коматиитового процесса глубинного плавления. Остаточными фазами, которые кристаллизовались из этого протолита, были оливин и ортопироксен. Богатый хромом гранат образовывался впоследствии из ортопироксена при субсолидусных условиях путем распада твердых растворов. Последующие за этой гипотезой экспериментальные работы, проведенные при высоком давлении [Canil and Wei, 1992] показали, что субкальциевые высокохромистые пиропы, не могут быть в равновесии с коматиитовым расплавом в силу того, что они содержат слишком много Cr_2O_3. Для повышения содержания хрома в этой системе необходимо многостадийное плавление гранат-содержащих остатков, хотя, даже после третьей экстракции остатка плавления, образующиеся гранаты будут содержать не более 4 мас.% Cr_2O_3. Наряду с тем, что Cr и Al являются несовместимыми элементами в остатках плавления гарцбургитов, предполагается, что ни гранат, ни шпинель не могут быть остаточными фазами [Griffin et al., 1998, 2003]. В данной модели глубинного плавления коматиитов [Boyd F.R. and Gurney J.J., 1989], так и не смогли объяснить образование граната с высоким содержанием Cr_2O_3.

Альтернативная гипотеза о происхождении протолита, обеспечивающего кристаллизацию субкальциевых гранатов высказана в работах [Kesson, Ringwood, 1989 a, b], В результате многоступенчатых процессов плавления материала в условиях островной дуги возникали

деплетированные протолиты, которые субдуцировали под континенты и достигали корней растущих кратонов. В ходе субдукции протолит претерпевал метаморфическое преобразование с кристаллизацией оливина и хромового граната за счет ортопироксена и хромшпинели. В гипотезе [Schulze, 1989] образование субкальциевых гранатов происходит в субдуцирующих на мантийные глубины серпентинитах. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит также типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород. Вследствие выщелачивания он обеднен кальцием и имеет достаточно высокое отношение Mg/(Mg+Fe), для того, чтобы в ходе субдукционного погружения раскристаллизоваться при соответствующих P-T условиях в гарцбургит – дунитовый парагенезис. При этом процессы преобразования стимулируются за счет выделяемой при разложении серпентина воды [Ulmer, Trommsdorff, 1995].

Основываясь на экспериментальных работах, большинство исследователей сошлись во мнении, что истощенный расплав в пределах поля стабильности граната не в состоянии образовать субкальциевые гранаты с наблюдаемым высоким отношением Cr/Al [Brey et al.,1990; Canil and Wei, 1992; Stachel et al., 1998]. В работе [Stachel et al. 1998] авторы предположили, что после истощения расплава в поле стабильности шпинели литосферная мантия была субдуцирована к кратонному корню. Хотя некоторые авторы оспаривали возможность субдукции в горячей архейской Земле [Stern, 2005], объясняя это тем, что экстремальное истощение расплава увеличивает плавучесть субдуцированной плиты. [Van Hunen and Van den Berg 2008] показали, что субдукция была возможна в архее, и что отрыв плит был более распространенным явлением. Следовательно, эта модель может быть применена к большинству кратонов [Pearson and Wittig, 2008]. В кратонных корнях шпинель с высоким содержанием Cr реагировала с пироксеном, образуя гранат с высоким содержанием Cr и оливин [Johnson et. al., 1990;

Gibson et. al., 2008]. Крайнее истощение расплава литосферной мантии привело к образованию гарцбургитовых и, вероятно, дунитовых остатков [Bernstein et. al., 2007; Pearson and Wittig, 2008]. Дальнейшие исследования природных образцов Северо-Запада Канады [Pearson et. al., 2008] позволили закрепить предположение, что гранаты G10 образовались в перидотитовом протолите, который подвергся высокой степени обеднения расплава в поле стабильности шпинели, а сами гранаты кристаллизовались уже в поле устойчивости алмаза [Klein-BenDavid, Pearson, 2009]. Эти представления хорошо подкрепляются и новыми экспериментальными работами [Matrosova et al., 2019].

В свою очередь, в работе [Malkovets et al., 2007] предложена гипотеза образования алмаза, связанную с окислением богатых метаном кремнезем-содержащих флюидов: Fe_2O_3 (хромит) + CH_4 → C (алмаз или графит) + H_2O + FeO; при этом происходит следующая реакция: хромит ± оливин ± ортопироксен + Si, Ca (во флюиде) → субкальциевый высокохромистый гранат. По мнению авторов, эти реакции могут объяснить прямую генетическую связь между алмазом и субкальциевым высокохромистым пиропом [Malkovets et. al., 2007].

Между обсуждаемыми моделями есть несколько общих черт. Обе модели утверждают, что разложение хромита является основным источником Cr для образования граната, однако существуют недостаточно ясные моменты. Проблематичным для модели [Malkovets et. al., 2007] является распространенность изолированных гранатов G10, полностью заключенных в крупные кристаллы оливина в ксенолитах, найденных в якутских месторождениях [Pokhilenko et. al., 1991; Pearson et. al., 1995b]. Тем не менее, весомыми аргументами в пользу жильной модели [Malkovets et. al., 2007] являются различия в составе ксенолитов в близкорасположенных трубках и установленная зависимость между кристаллизацией высокохромистого граната и алмаза; в данной модели гранат и алмаз имеют метасоматическое

происхождение за счет преобразования хромитсодержащих деплетированных перидотитов под воздействием флюида, содержащего значительную долю метана [Rege et. al., 2008, 2010].

В заключении можно утверждать, что существующие на сегодняшний день гипотезы образования субкальциевых хромистых гранатов указывают на генетическую связь гранатов с деплетированными перидотитовыми породами верхней мантии богатыми хромом, которые многократно подвергались влиянию метасоматических флюидов. Подлинный состав флюида и характер его влияния на кристаллизацию гранатов и алмазов до сих пор обсуждается. Приняв во внимание все вышесказанное можно лишь утверждать, что флюид обладал достаточно сложным составом, а процесс метасоматических изменений был неоднократным. А также, что в процессах образования алмазов и субкальциевых хромистых гранатов участвовали одни и те же флюиды, имеющие долгую историю эволюции.

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 редкоземельных элементов в индикаторных минералах. Одним из основных разработчиков данного метода является австралийский ученый Билл Гриффин [Griffin et al., 2002], позволяет, используя характер распределения РЗЭ в минералах-спутниках алмаза, не только определять условия минералообразования, но и с высокой точностью решать вопрос алмазоносности отдельно взятого кимберлитового тела. Гранаты характеризуются разнообразным составом элементов-примесей, содержания которых варьируют в достаточно широких пределах. Кроме того, информация о химическом и редкоэлементном составе пиропов позволяет достаточно эффективно оценивать не только продуктивность отдельных кимберлитовых и лампроитовых тел, но и алмазоносность новых территорий

древних платформ. Развитие современной аналитической базы дает возможность по-новому проанализировать, и оценить те ореолы, которые оторваны от своих коренных источников, но имеют ключевую роль для поисков - возможность идентификации и локализации ореолов на основе современных аналитических возможностей.

Редкоземельные элементы являются общепризнанными геохимическими индикаторами петрогенетических процессов, поскольку характер их распределения отражает источники и способы формирования горных пород. Редкоземельные элементы (REE – rare earth elements, реже используется устаревшая аббревиатура TR от латинского terra rara) представляют собой самую большую химически когерентную группу, занимающую одну «клетку» лантана в Периодической таблице. Именно поэтому РЗЭ также называются лантаноидами. Название «редкоземельные» сложилось исторически в связи с тем, что в XIX веке, когда было открыто большинство РЗЭ, они считались малораспространёнными (что на самом деле не совсем верно), отсюда – «редкие», а «земли» – это старинное название труднорастворимых оксидов (металлов), характерных для этих элементов.

К группе РЗЭ обычно относят 15 лантаноидов (№ 57–71): лантан (La) – 57, церий (Ce) – 58, празеодим (Pr) – 59, неодим (Nd) – 60, прометий (Pm) – 61, самарий (Sm) – 62, европий (Eu) – 63, гадолиний (Gd) – 64, тербий (Tb) – 65, диспрозий (Dy) – 66, гольмий (Ho) – 67, эрбий (Er) – 68, тулий (Tu) – 69, иттербий (Yb) – 70, лютеций (Lu) – 71, а также подобный им по свойствам иттрий (Y) – 39. Лантаноиды имеют близкие химические и кристаллохимические свойства. Последнее обстоятельство обусловлено тем, что, по мере возрастания атомного номера радиус ионов не увеличивается как у всех остальных элементов вертикальных групп периодической системы, а остаётся примерно постоянным (0.99–1.22 А). Это объясняется явлением лантаноидного сжатия, открытого В. Гольдшмидтом в 1923 г.

По особенностям строения атомов редкие элементы разделяются на две группы: 1) цериевую (легкие лантаноиды), в которой выделяют лантановую (La, Ce, Pr) и неодимовую (Nd, Sm, Eu, Gd) подгруппы; 2) иттриевую (тяжёлые лантаноиды) с подгруппами диспрозиевой (Tb, Dy, Y, Ho) и иттербиевой (Er, Tm, Yb, Lu) [Коган, 1979]. Лантаноиды цериевой группы являются более сильными основаниями и по этим свойствам приближаются к Ca, иттриевой – примерно соответствуют Mg.

От La к Lu происходит закономерное изменение физических и химических свойств РЗЭ. Соответственно РЗЭ, разделяют на три группы: к тяжелым РЗЭ (HREE) относят элементы от Gd до Lu, к легким РЗЭ (LREE) – от La до Nd (по другим данным до Sm), к средним РЗЭ (MREE) причисляют Sm и Eu (некоторые авторы эту группу расширяют от Nd до Tb). Характерная особенность РЗЭ – изоморфизм, обусловленный близостью их ионных радиусов (0.99–1.22 А).

В свободном состоянии это типичные металлы. Они легко окисляются на воздухе (особенно La, Ce, Pr) с образованием стойких оксидов, разлагают воду с образованием гидроксидов, которые прокаливанием можно превратить в оксиды, растворяются в минеральных кислотах, взаимодействуют с водой с выделением водорода и образованием оксидов, могут поглощать водород. Тяжёлые лантаноиды иттриевой группы более устойчивы. Лабораторными исследованиями было установлено, что РЗЭ могут находиться в двухвалентном (Ce, Nd, Sm, Eu, Tm, Yb), трехвалентном (все РЗЭ) и четырехвалентном (Ce, Pr, Nd, Tb, Dy) состояниях. В природе РЗЭ встречаются в основном в трехвалентной форме, некоторые, например, Ce в четырехвалентной и Eu в двухвалентной форме.

Распределение редких и редкоземельных элементов в минералах подчиняется закону Генри и является функцией температуры и давления. Это позволяет определять коэффициенты распределения редких элементов между

твердыми фазами и расплавом. В зависимости от поведения в системе твердые фазы – расплав, редкие элементы делятся на две группы:

а) кристаллохимически близкие к петрогенным и изоморфно входящие в структуру породообразующих минералов (способность к изоморфным замещениям определяется в свою очередь величиной ионного радиуса, зарядом иона и электроотрицательностью), что может приводить к снижению их концентраций в расплаве по мере кристаллизации;

б) обладающие слишком большими или малыми величинами ионных радиусов и/или зарядов, а, следовательно, не входящие в структуру породообразующих минералов и накапливающиеся в остаточном расплаве.

Первые известны под названием совместимых или когерентных элементов, а вторые − несовместимых или некогерентных.

При характеристике распределения редкоземельных элементов в магматических породах наиболее универсальным и информативным является (La/Yb)n отношение (нормированное по углистому хондриту (Cl), C1 по устаревшей классификации, эталоном класса является метеорит Ивуна), которое отражает степень фракционирования легких лантаноидов относительно тяжелых в исходном примитивно-мантийном PM (базальты срединно-океанического хребта MORB), близком к хондритовому источнику. Несовместимость РЗЭ уменьшается от La к Lu с уменьшением ионного радиуса [Туркина, 2014]. В настоящее время для определения низких содержаний РЗЭ наиболее распространенным является метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), уровень чувствительности которого достигает 10^{-5}–10^{-6} %, и достаточен для анализа большинства природных образцов.

Первые детальные исследования РЗЭ в гранатах из включений в алмазах (Биримские месторождения, Гана) как гарцбургитового, так и лерцолитового

парагенезиса обнаружили два различных типа закономерностей для этих двух парагенезисов. Стоит отметить, что в гарцбургитовом парагенезе гранат является основным носителем РЗЭ, тогда как в лерцолитовом парагенезисе РЗЭ распределяются между гранатом и клинопироксеном [Stachel et al., 1998]. Наиболее выразительной особенностью в гарцбургитовых гранатах является синусоидальная форма распределения РЗЭ с ярко выраженным максимумом в области легких РЗЭ (типично Nd – Sm): содержание Sm больше чем Dy, а Er меньше чем Yb [Shimizu, Sobolev, 1995]. Это отличает их от «нормального» вида кривой распределения РЗЭ в лерцолитовых гранатах, которая имеет пологий положительный наклон от легких к тяжелым РЗЭ [Stachel et al., 2004]. Рис. 1.3.

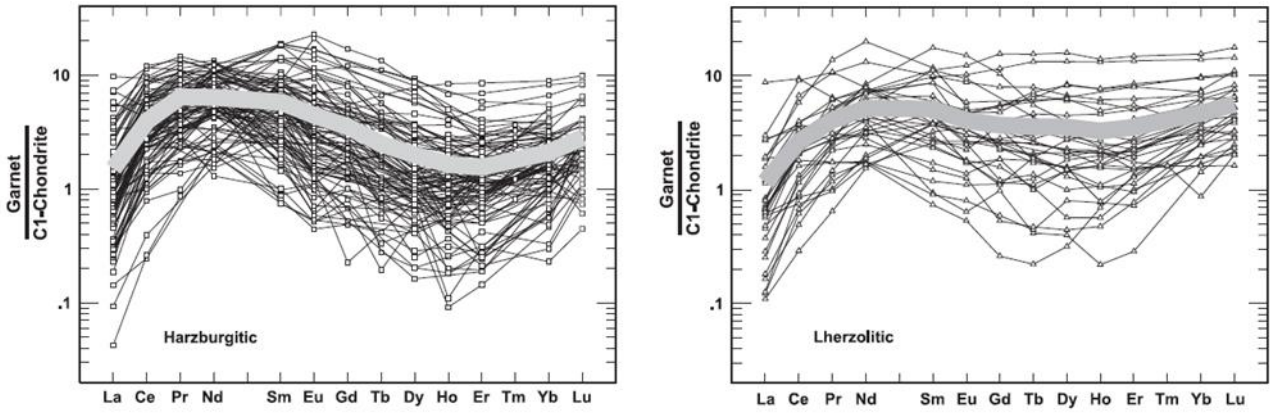


Рис. 1.3. Нормализованные к хондриту кривые распределения РЗЭ в гарцбургитовых и лерцолитовых гранатах из включений в алмазах из различных месторождений мира. Усредненные составы показаны широкими линиями [Stachel et. al., 2004].

К настоящему времени существуют довольно широкие представления по поводу формирования особенностей кривых распределения РЗЭ в гранатах. Основываясь на изучении флюидных включений в кристаллах природного алмаза, авторы заключили [Klein-Ben David et al., 2007], что законсервированные в алмазе флюиды чрезвычайно фракционированы по распределению РЗЭ и имеют большое сходство с гранатами G10 [Schrauder et al., 1996; Rege et al., 2005; Weiss et al., 2008a]. При этом, обогащение углеродом

и водой является типичной характеристикой таких флюидов [Schrauder and Navon, 1994; Izraeli et. al., 2001; Klein-BenDavid et. al., 2004, 2007]. В работе [Pearson, Klein-BenDavid, 2009] сделан вывод, что алмазообразующие флюиды можно рассматривать как основной метасоматический флюидный компонент, изменяющий литосферную мантию. Существующая модель заключается в том, что раннее обогащение РЗЭ в литосферной мантии привело к образованию обогащенных слюдой метасоматических жил, таких как глиммериты. Эти жилы развивались в течение 2 млрд. лет или дольше, чтобы сформировать основной компонент метасоматических обогащенных водой флюидов системы C-O-H. Эти флюиды были неотъемлемой частью ростовой среды, обогащенной хромом. Предполагают, что метасоматический флюид, участвующий в этом взаимодействии, также способен участвовать при формировании алмазов, демонстрируя связь между гранатами G10 и алмазами [Klein-BenDavid, Pearson, 2009].

В качестве альтернативы было предложено неравновесное происхождение источника синусоидального распределения РЗЭ [Shimizu and Richardson, 1987; Shimizu and Sobolev, 1995; Pearson et al., 1995b]. Эта модель основана на неоднородном содержании микроэлементов в разных частях одного кристалла [Pearson et al., 1995b]. Такие наблюдения привели к предположению, что гранаты кристаллизовались незадолго до захвата кимберлитом. Данные по коэффициенту диффузии и распределения микроэлементов в гранатах [Van Orman et. al., 2002; Tirone et. al., 2005] также допускают короткое время пребывания граната в источнике перед извержением кимберлита [Klein-Ben David, Pearson, 2009].

Авторы работы [Shimizu, Richardson, 1987] проанализировав содержание редкоземельных элементов в субкальциевых высокохромистых пиропах из алмазов провинций Финша и Кимберли, а также из алмазоносных ксенолитов гарцбургит-дунита из кимберлитовой трубки "Удачная", предположили, что закономерность распределения микроэлементов является

признаком древнего мантийного метасоматоза, предшествовавшего образованию перидотитовых гранатов и алмазов [Shimizu, Richardson, 1987]. Минералы, находящиеся в непосредственном контакте в условиях мантии, будут поддерживать равновесие при обмене элементами. Однако, некоторые гранатовые перидотиты из трубок Африки и Сибири обладают минерально-химическими особенностями, которые не могут быть объяснены равновесием. [Richardson et al., 1985, Gunther and Jagoutz 1994, 1997] обнаружили, что многие низкотемпературные перидотиты демонстрируют изотопное неравновесие между клинопироксеном и гранатом, двумя основными концентраторами элементов в системах Sm-Nd и Rb-Sr. Это явление обычно приписывают метасоматозу незадолго до извержения. Однако неясно, образовалась ли одна из фаз во время метасоматоза без уравновешивания с другой или в какой степени изотопный и элементный обмен произошел между метасоматическим агентом и ранее существовавшими минеральными фазами.

Степень обогащения РЗЭ хромистых пиропов могут быть связаны с фракционированием граната из расплавов, которые испытали «фракционную кристаллизацию» [Burgess and Harte, 1999; Burgess and Harte, 2004; Malkovets et al., 2007]. Авторы утверждают, что этот процесс приводил к уменьшению содержания тяжелых РЗЭ в расплаве, таким образом, формируя синусоидальное распределение РЗЭ в субкальциевых гранатах. По этой модели, гранаты образовались при взаимодействии остаточного ортопироксена и хромита при окислении метан - содержащих флюидов с высоким содержанием легких РЗЭ (Рис. 1.4.). В этой модели расплавы просачиваются вверх и подвергаются фракционированию, которое сопровождается взаимодействием вещества с минералами перидотита. Лерцолитовые гранаты кристаллизуются в условиях высоких температур в основании литосферы. После осаждения минералов и фракционирования, отношение легкие/тяжелые РЗЭ остаточного расплава увеличивается, образуя синусоидальное распределение РЗЭ в структуре граната. Дальнейшее

просачивание расплава все больше смещает составы в сторону лерцолитов и, следовательно, гранаты G10 будут меняться в сторону более богатых Ca составов. В работе [Gibson et al., 2008] авторы утверждают, что температура, при которой происходит этот процесс, оказывает сильное влияние на разделение РЗЭ и может оказывать фундаментальное влияние на захват РЗЭ гранатом.

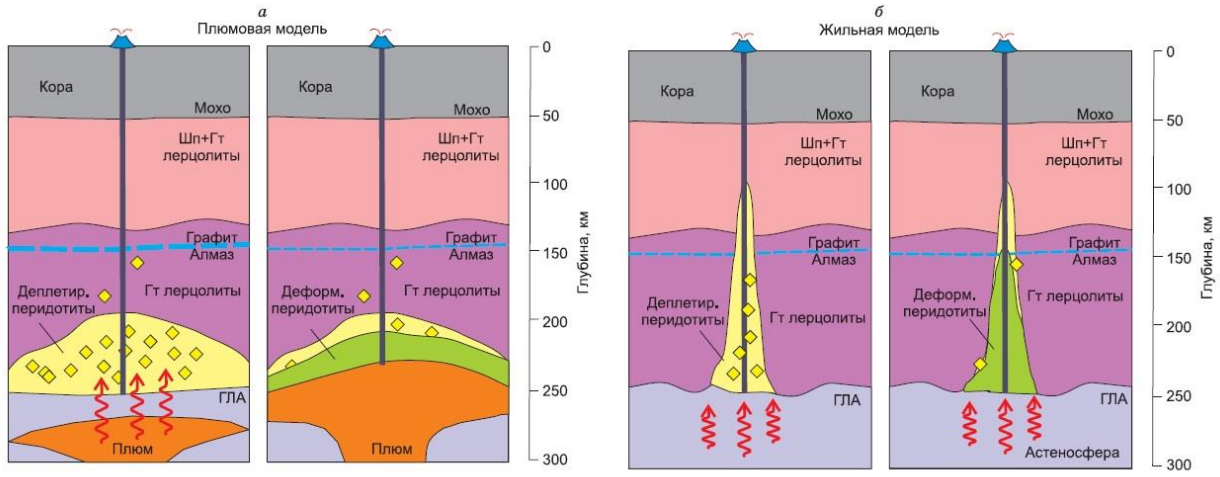


Рис. 1.4. Модели метасоматического преобразования корневой части кратонной мантии: а — плюмовая модель. Метасоматическому преобразованию подвергается широкая область под кратонами [Sharygin et al., 2015]; б — жильная модель. Метасоматическое преобразование локальных ослабленных зон под кимберлитовыми трубками. Согласуется с данными геохимического и изотопного исследования ксенолитов [Malkovets et al., 2007]. Стрелками показаны потоки расплавов/флюидов. Ромбы — распространение алмазов. ГЛА — граница литосферы и астеносферы.

Объяснить синусоидальную форму кривой РЗЭ в гранатах по мнению ряда авторов способен метасоматоз с участием карбонатитовых расплавов [Griffin et al., 1999a]. По данным изучения природных алмазов подтверждается сложный состав флюидных включений [Zedgenizov et al., 2007, 2009, 2020; Klein-BenDavid et al., 2009; 2014; Gubanov, Zedgenizov, 2023] с широким спектром содержаний несовместимых элементов. Во многих изученных алмазах состав флюида определен как магнезиокарбонатит. Такой флюид,

предполагается, мог быть источником формирования высокохромистых гранатов с синусоидальным распределением РЗЭ [Klein-Ben David et al., 2009]. Находки в алмазах включений магнезита, доломита, Sr-Ba карбонатов [Logvinova et al., 2008; Логвинова и др., 2011], в том числе в ассоциации с флогопитом [Соболев и др., 2009], подтверждают роль карбонатитового метасоматоза в генезисе перидотитовых алмазов [Похиленко и др., 2015]. Многими авторы сходятся во мнении, что высокохромистые гранаты из ксенолитов дунитов и гарцбургитов, имеющие четко выраженное синусоидальное распределение РЗЭ, могут быть получены в результате воздействия обогащенных легкими РЗЭ флюидов или расплавов, химически родственных карбонатитам [Pokhilenko et al., 2012; Klein-BenDavid et al., 2014; Ragozin et al., 2021]. Процессам метасоматических преобразований при участии карбонатитовых расплавов и сопутствующих флюидов, которые могут приводить к образованию алмаза, посвящен ряд экспериментальных работ [Pal`yanov, Sokol, 2002; Pal`yanov et al., 1999, 2002, 2013].

Как отмечалось выше, происхождение высокохромистых низкокальциевых гранатов остается дискуссионным вопросом мантийной петрологии. Согласно экспериментальным данным [Canil, Wei, 1992], гранаты с содержанием Cr_2O_3 выше 4 мас.% не могут быть реститовой фазой при частичном плавлении перидотита. Они, вероятнее всего, могут быть продуктом реакции Sp + Opx = Ol + Gar и последующем воздействии карбонатитового метасоматоза [Agashev et al., 2013]. Подводя итоги, следует подчеркнуть, что метасоматический агент должен был быть сильно фракционирован и иметь широкие вариации содержаний РЗЭ с высоким соотношением легкие/тяжелые РЗЭ [Stachel et al., 2004a]. Современные модели мантийного метасоматоза предполагают, что на первом этапе, при просачивании сильно фракционированных флюидов и расплавов, происходило обогащение высокохромистых гранатов легкими РЗЭ, при этом по мере увеличения отношения агент/порода пик обогащения смещался от Ce

к Sm. При появлении в ассоциации клинопироксена, происходило обеднение граната легкими РЗЭ и превращение гарцбургитов в лерцолиты с одновременным выполаживанием формы кривой распределения РЗЭ [Похиленко и др., 2015].

1.3. Обзор экспериментальных работ по синтезу высокохромистых гранатов

Генетическая минералогия охватывает разнообразные вопросы, относящиеся к возникновению и изменению минералов. Огромный объем наблюдений, служащих основой выяснения природных процессов минералообразования, продолжает непрерывно возрастать, что само по себе обеспечивает прогресс в расшифровке генезиса минералов. Кроме того, для совершенствования представления о возникновении минералов в природе бесспорное значение имеют эксперименты по их получению в лабораторных условиях и изучение соответствующих систем. Краткому обзору таких работ и посвящена данная глава.

За последнее столетие неоднократно показано выдающееся значение экспериментальных исследований и получения экспериментальных образцов для объяснения образования минералов. Возможности достаточно обоснованного прогноза в этой области весьма велики. Так, например, еще в 1953 г. Л. Коус опубликовал работу об искусственно полученной им новой плотной модификации кремнезема; вскоре появилось сообщение о находке этого вещества, названного коэситом, в Метеорном кратере в Аризоне, а несколько позже и в других местах. Другая модификация кремнезема, известная под названием стишовита (стиповерита), была описана в 1961 г. и установлена (по сопоставлению с рентгеновскими данными для искусственного вещества) в Метеорном кратере в Аризоне в 1962 г. Много идей в области генетических вопросов было высказано Д. С. Коржинским и

его учениками. В. Д. Келлер (1954) вычислил энергии связи для некоторых распространенных силикатов, суммируя энергии связи составляющих их элементов; полученные данные хорошо согласуются (за некоторыми исключениями) с соотношениями соответствующих минералов в природе. Энергетическое сопоставление процессов кристаллизации и перекристаллизации обстоятельно освещено В. И. Лебедевым (1957).

С середины 20-го века начал накапливаться большой фактический материал в области термобарометрии минералов. В частности, большое внимание было уделено выяснению влияния давления на минералообразование. Этому вопросу многое посвящено в работах В.С. Соболева, который подчеркивал, что повышение давления должно способствовать физико-химическим реакциям с повышением координационного числа, т. е. оказывать действие, противоположное повышению температуры (модификации с более высоким координационным числом атомов обладают меньшим удельным объемом); превращения с увеличением объема, т. е. с уменьшением координационного числа, должны происходить с поглощением энергии. Таким образом было установлено, что важной особенностью структуры гранатов является повышенное координационное число Mg и Fe^{2+} по сравнению с другими силикатами. Во всех силикатах Mg и Fe^{2+} имеют координационное число 6, в гранатах же для них характерна восьмерная координация. Для Mg и Fe^{2+} повышение координационного числа связано с повышением давления при их образовании. С.М. Стишовым в 1962 году была сделана попытка теоретически обосновать возможное состояние вещества в глубоких частях Земли до ее ядра. Тогда же получили развитие идеи о влиянии давления и температуры на изоморфные замещения. Приведены доводы в пользу положения об увеличении с возрастанием давления (глубины) роли более мелких катионов, например, магния в железистых минералах, марганца — в кальциевых минералах и т. д. С повышением давления образуются фазы с меньшими параметрами

кристаллической решетки. Кроме того, при высоких давлениях более устойчивым будет сочетание ионов, дающее кристаллы с большими величинами так называемой энергии атомизации, которая приблизительно в 2 раза больше теплоты образования соединения. Вместе с тем отмечается, что в веществах, имеющих одинаковую или сходную структуру, давление в отличие от температуры не изменяет однозначно границы твердых растворов, т. е. в одних системах оно приводит к уменьшению, в других — к увеличению областей устойчивости изоморфных смесей. При этом делается вывод, что влияние давления на изоморфную смесимость компонентов с одинаковой кристаллической структурой невелико. Также имеются обоснования представления о том, что с повышением давления при постоянной температуре «изоморфная емкость» минералов по отношению к большинству редких элементов уменьшается.

На сегодняшний день в литературе можно встретить сравнительно немного экспериментальных данных, посвященных кристаллизации высокохромистых гранатов, близких по составу к природным минералам из включений в алмазах, несмотря не то, что за последние десятилетия проведено много экспериментальных работ по исследованию гранатсодержащих ассоциаций, в том числе в хромсодержащих системах [Малиновский, Дорошев, 1974, 1975; Ringwood, 1977; Irifune, Hariya, 1983; Canil and Wei, 1992; Girnis and Brey, 1999; Klemme, 2004; Grutter et al., 2006; Туркин, Соболев, 2009; Zou, Irifune, 2012; Баталева и др., 2012; Bykova et al., 2014; Dymshits et al., 2015; Sirotkina et al., 2015, 2016, 2018; Sokol et al., 2016; Litvin, 2017; Matrosova et al., 2019, 2020; Eremin et al., 2021]. Имеющийся к настоящему времени обширный фактический материал свидетельствует о том, что типичные минералы-спутники алмаза – гранат, оливин, хромшпинелид имеют ярко выраженные особенности химического состава [Соболев 1971, 1974; Соболев и др., 1969, 1970, 2001; Meyer, Boyd, 1972]. В гранате это выражено, в первую очередь, низким содержанием кальция, незначительным колебанием

железистости и повышенным содержанием хрома. Отчетливым признаком шпинелей является их принадлежность к богатым хромом разновидностям – свыше 80 мол.% пикрохромита, при относительно невысокой железистости (Fe# 20%). Содержание Cr_2O_3 и Al_2O_3, как правило, колеблется в узких пределах: 63-64 и 4-7 мас.%, соответственно. Эти особенности состава ассоциирующих с алмазом минералов позволили выделить в области устойчивости алмаза гранат-гарцбургитовый парагенезис: оливин + хромсодержащий низкокальциевый пироп + энстатит + хромит [Sobolev et al., 1973]. Для химизма этого парагенезиса отчетливо наметилась общая тенденция к снижению роли железа и кальция и повышению роли хрома. Все это привлекло большое внимание, и уже первые эксперименты продемонстрировали изменение давления перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые при добавлении хрома в модельную систему MgO-Al_2O_3-SiO_2.

Первое упоминание о синтезе MgCr-граната появилось в работе Коэса, но в его публикации полностью отсутствовали детали, касающиеся методики получения или физических свойств новой фазы. Именно благодаря уникальной роли хрома в образовании минералов верхней мантии и связью кноррингитовых гранатов и их парагенезисов с образованием алмазов, [Малиновский, Дорошев, 1974] использовали модельную систему MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2 (MASCr) для экспериментального изучения закономерностей, присущих формированию парагенезиса гранатовых гарцбургитов. Ассоциация форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью, позволяющая моделировать принципиальные особенности природных гранатовых гарцбургитов, выявила главную закономерность, заключающуюся в том, что содержание кноррингитового компонента в гранате увеличивается с повышением давления и температуры.

Первое достоверное сообщение о синтезе чистого кноррингита при ~ 70 кбар и 1400°C приведено в работе [Ringwood, 1977]. Им были также синтезированы гранаты с содержанием $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ 50, 75 и 90 мол.%. Автор

отмечает, что кноррингит был получен в нескольких опытах, проведенных в диапазоне 6-8 ГПа, 1400-1500°С, но конкретные Р-Т параметры указаны только для одного из них – 7 ГПа, 1400°С. Подробное исследование [Малиновский, Дорошев, 1975] в системе MgO-SiO_2-Cr_2O_3 показало, что нет никаких оснований считать эту фазу стабильной до давления 5 ГПа, в интервале 2-5 ГПа (1400°С) устойчива ассоциация $MgSiO_3$+Cr_2O_3. При исследовании этого вопроса на основании экспериментов, проведенных со смесью оксидов методом синтеза, авторы работы [Irifune et al., 1982] определили нижнюю по давлению границу поля устойчивости кнорринга как линию, имеющую положительный наклон в Р-Т координатах. По их данным кнорринг стабилен при давлении выше 10.5 ГПа (1200°С) и 118 кбар (1400°С). Практически в это же время [Туркин и др.,1983] проводили эксперименты, определяющие область устойчивости кнорринга в системе MgO-Cr_2O_3-SiO_2. По результатам экспериментов было показано, что линия моновариантной реакции $3MgSiO_3+Cr_2O_3=Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ в Р-Т координатах расположена в области давлений 8-9.5 ГПа при температурах 1200-1800 °С и имеет отрицательный наклон ($\Delta P/\Delta T < 0$, рис. 1.5.).

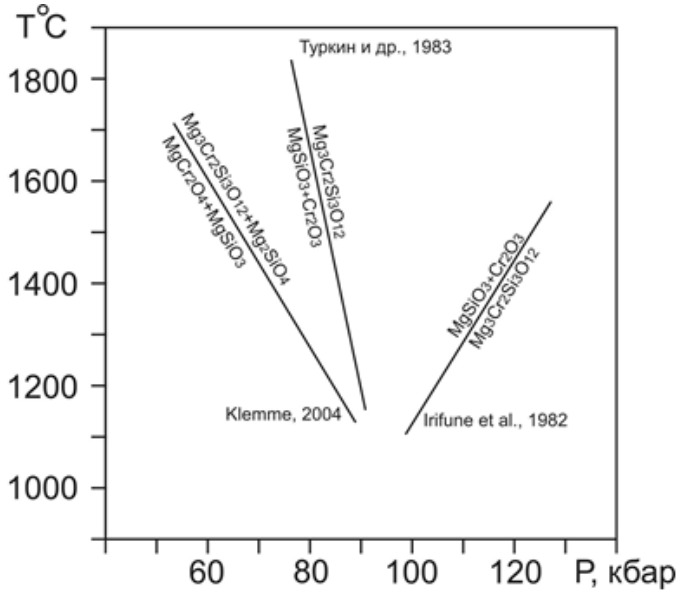


Рис. 1.5. Положение границы устойчивости кнорринга по данным разных авторов.

Впоследствии подробный термодинамический анализ систем MASCr и FMASCr, проведенный А.В. Гирнисом с коллегами [Girnis, Brey, 1999; Дорошев и др., 1997], подтвердил отрицательный наклон линии реакции $3MgSiO_3+Cr_2O_3=Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ в P-T координатах. Отметим результат экспериментального исследования в системе $MgO-Cr_2O_3-SiO_2$ [Klemme, 2004]: автор определил в P-T координатах положение линии реакции $MgCr_2O_4+2Mg_2Si_2O_6 = Mg_3Cr_2Si_3O_{12}+Mg_2SiO_4$. Эта линия близка с установленной [Туркин и др., 1983] для реакции $3MgSiO_3+Cr_2O_3 = Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при 1200°C, несколько смещена в сторону низких давлений и также имеет отрицательный наклон. Недавно появилось сообщение об экспериментах, показавших отрицательный наклон и для реакции $3MgSiO_3+Al_2O_3 = Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ [Fockenberg, 2008]. В работе [Bykova et al., 2014] кноррингит с 21 мол.% мейджорита был синтезирован при давлении 16 ГПа и температуре 1600 °C, авторам удалось впервые исследовать рамановские спектры синтезированного кноррингита.

Необходимо заметить, что для некоторых фаз поле синтеза и поле устойчивости частично не совпадают, в частности, глиноземистый аналог кноррингита – пироп синтезируется, в зависимости от температуры, на 0.2 - 1 ГПа выше по давлению границы поля устойчивости [Малиновский, Дорошев, 1975]. В области низких давлений (P<2.5 ГПа) фазовые соотношения в сечении пироп-кноррингит носят сложный характер. В равновесии с хромсодержащим гранатом находятся энстатит, сапфирин и кианит, последний при еще более низких давлениях переходит в силлиманит [Малиновский и др., 1975]. Малиновский с соавторами также изучили фазовые соотношения в этом сечении при 3, 4 и 5 ГПа и получили гранаты, содержащие до 26 мол.% $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$. Было показано, что с повышением температуры и давления содержание кноррингитового компонента в гранате увеличивается [Малиновский и др., 1975]. Эти выводы нашли подтверждение в работе

[Ringwood, 1977], который синтезировал полный ряд гранатов пироп-кноррингит, увеличив давления и температуры в своих опытах.

Большой интерес представляет ассоциация Gar+Fo+Opx+Sp в системе MASCr. Ассоциация форстерита с гранатом, ортопироксеном и шпинелью, кристаллизующаяся в системе MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2 моделирует принципиальные особенности природных парагенезисов гранатовых гарцбургитов и дунит-гарцбургитов. Появление этой ассоциации обусловлено реакцией перехода шпинелевых перидотитов в гранатовые. В системе MgO - Al_2O_3 - SiO_2 эта реакция моновариантная и имеет вид Opx+Sp = Gar+Fo. Ее положение в P-T координатах впервые установил И.Д. МакГрегор (1964). Он же показал, что поле шпинельсодержащей ассоциации в системе CaO–MgO–Al_2O_3–Cr_2O_3–-SiO_2 смещается в область высоких давлений пропорционально валовому количеству оксида хрома. В четверной хромсодержащей системе с повышением вариантности, линия реакции преобразуется в поле сосуществования четырех фаз Opx_{ss}+Sp_{ss}+Gar_{ss}+Fo. Первые экспериментальные работы по изучению состава фаз этой ассоциации проведены И.Ю. Малиновским и А.М. Дорошевым [Малиновский, Дорошев, 1975]. Авторы установили общий характер изменения состава хромсодержащих гранатов и шпинелей в интервале температур 1000-1450 °C и давлений 2.5-5 ГПа, а именно, содержание кноррингитового компонента в гранате увеличивается с повышением давления и температуры.

Проводимые в последнее время исследования все чаще сфокусированы на экспериментах при давлениях, соответствующих глубинам переходной зоны и даже нижней мантии Земли. Следует отметить интересную работу по изучению системы форстерит-магнезиохромит (Mg_2SiO_4–$MgCr_2O_4$) при давлениях до 24 ГПа, где авторы продемонстрировали синтез хромсодержащих фаз, в том числе хромсодержащего граната, при этом было обнаружено, что уже небольшие концентрации хрома понижают давление перехода оливин/вадслеит и вадслеит/рингвудит [Sirotkina et al., 2018]. Этот

же коллектив авторов провел исследование по синтезу минеральной ассоциации в системе $Mg_4Si_4O_{12}$–$Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ при давлениях до 24 ГПа, а в результатах приводится детальное изучение структурных параметров хромсодержащего граната, полученного в таких условиях [Sirotkina et al., 2015].

В одной из ранних экспериментальных работ было показано, что пироповые гранаты с высоким содержанием хрома едва ли способны кристаллизоваться в природных условиях в области стабильности граната из расплава, полученного плавлением коматиита или гарцбургита в области стабильности граната [Canil, Wei, 1992]. Авторы работы экспериментально исследовали богатый хромом средний «кратонный» состав перидотитов в системе CaO-MgO-Al_20_3-SiO_2-FeO-Cr_2O_3. Распределение Cr между гранатом и ультраосновной жидкостью по ликвидусу коматиитов и в пределах интервала плавления перидотита указывает на то, что гранаты в после одностадийного плавления архейской ультраосновной породы будут содержать от 2 до 4 мас.% Cr_2O_3. Таким образом, в результате такого процесса могла возникнуть только бедная хромом популяция низкокальциевых гранатов мантийного происхождения с содержанием Cr_2O_3 менее 4 мас.%. Уместно отметить недавно опубликованную экспериментальную работу [Matrosova et al., 2019], где сообщается об оценках валового состава рестита, полученного при частичном плавлении модельного пиролита при 2.5 и 3.0 ГПа. Авторы подтверждают гипотезу, что происхождение высокохромистых гранатов может быть связано с протолитом, имеющим высокое отношение Cr/Al, образовавшемся в виде остатка от плавления в области стабильности шпинели с последующим погружением в область стабильности граната, где может происходить кристаллизация высокохромистых гранатов.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что высокое содержание хрома в гранате подтверждает специфику образования этого минерала при высоких давлениях и приуроченность к мантийным парагенезисам. Существующие

гипотезы образования низкокальциевых хромистых гранатов гарцбургитовой ассоциации предполагают кристаллизацию их в условиях крайне истощенных перидотитов верхней мантии в области устойчивости граната. При этом, образование лерцолитовых хромистых пиропов и уваровитовых гранатов из верлитов связывают с развитием метасоматических преобразований мантийных перидотитов [Harte et al., 1987; Pearson et al., 1995a,b; Simon et al., 2003, 2007; Agashev et al., 2013; Shirey et al., 2013; Ragozin et al., 2021]. Образование и перекристаллизация хромистых гранатов в результате метасоматических реакций предполагает активное участие флюидов. Известно, что наряду с температурой и давлением, летучие компоненты играют важную роль в процессах минералообразования и генерации различных магм в условиях верхней мантии [Brey et al., 1983]. Экспериментальные исследования по данной теме весьма актуальны для моделирования процессов мантийного метасоматоза: ведь именно гранат демонстрирует специфическую зональность по ряду компонентов, в том числе по редкоземельным элементам. Обращает на себя внимание гипотеза [Schulze, 1986] о том, что океанические серпентиниты, богатые MgO и истощенные по CaO, метаморфизованные при высоких P-T параметрах, могли быть протолитом для образования субкальциевых пиропов при субдуцировании серпентинитов на большие глубины. Таким образом, исходные материнские породы для кристаллизации субкальциевых гранатов должны быть обеднены CaO и образовываться при высоком давлении порядка 4-6 ГПа. В работе [Chepurov et al., 2016] авторы провели экспериментальные исследования по взаимодействию природного серпентина, хромита и корунда. Выбранная система моделировала субдуцирующую серпентинитовую породу, которая подверглась метасоматическим изменениям на глубинах более 120 км. Результаты экспериментов показали, что в данной системе при выбранных P-T параметрах происходит кристаллизация низкокальциевого высокохромистого пиропа в ассоциации с минералами (оливин, пироксен, шпинель), по химическому составу близким к минералам алмазсодержащих

перидотитов. Важно отметить, что кристаллизация граната в эксперименте происходила при участии флюида, а не из расплава.

Эксперименты последнего десятилетия по синтезу гранатсодержащих ассоциаций в сложных по химическому составу системах заслуживают особого внимания. В работе [Dymshits et al., 2015] детально исследован синтез Na-мэйджоритового граната в системе $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2–Na_2O$ при давлении 7 и 8.5 ГПа и температурах 1400-1900 °C и предложена схема гетеровалентного изоморфизма в гранате: $(Mg, Ca)^{VIII} + Al^{VI} \rightarrow Na^{VIII} + Si^{IV}$. Интерес в контексте диссертации представляют работы, в которых был синтезирован гранат в присутствии редкоземельных элементов. Так, в работе [Bobrov et al., 2014] было исследовано распределение микроэлементов между синтезированным Na-мэйджоритовым гранатом и расплавом. Было показано различное поведение легких РЗЭ (La, Ce, Pr) по сравнению с остальными РЗЭ. Авторы выявили интересную закономерность: увеличение содержания легких РЗЭ при увеличении содержания Na в гранате. 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 показано различное поведение легких РЗЭ и тяжелых РЗЭ при кристаллизации граната. При участии автора диссертации продолжает расширяться список работ по синтезу богатых хромом гранатов в системах с редкоземельными элементами [Chepurov et al., 2019; Лин и др., 2021, 2023].

Глава 2. МЕТОДИКА РАБОТЫ

2.1. Аппарат высокого давления типа "разрезная сфера" БАРС

Для моделирования процессов роста кристаллов фаз высокого давления, необходима установка, позволяющая создавать гидростатические давления в течение длительного времени. Для решения поставленных задач в 80-х годах 20 века учеными Института геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР под руководством Годовикова А.А. и Малиновского И.Ю. была создана аппаратура высокого давления для производства синтетических алмазов под названием БАРС (Беспрессовый Аппарат «Разрезная Сфера») [Малиновский, Ран, 1978; Малиновский и др., 1981; Malinovsky et al., 1989].

За основу конструкции аппарата принят многопуансонный вариант двухступенчатой "разрезной сферы", разработанный Н. Каваи и С. Эццо на основе принципа гидравлически сжимаемой "разрезной сферы", предложенной Б. Платеном [Платен, 1964]. В аппаратах такого типа пуансоны испытывают напряжения сжатия, в отличие от установок типа наковальня с лункой и аппаратов типа “Белт”, где присутствуют напряжения растяжения. Аппаратура БАРС позволяет в реакционной ячейке объемом до 2 см³ создавать давления до 8 ГПа и температуры до 1800 °С и выдерживать эти параметры длительное время.

Конструкция аппарата представляет собой силовой блок, состоящий из двух полукорпусов соединённых между собой шарниром (верхнего подвижного обеспечивающего доступ внутрь аппарата и нижнего закрепленного на станине неподвижно) и двух сдвигаемых полумуфт. Для приведения аппарата в рабочее состояние требуется запирание полукорпусов, которое осуществляется соединением двух стальных полумуфт и последующей их фиксацией металлическими пластинами на болтовом соединении. Общий вид аппарата в открытом положении показан на Рис. 2.1.

Рис. 2.1. Многопуансонный аппарат высокого давления “БАРС”

Внутренняя часть аппарата состоит из двух основных блоков: сферы (двухступенчатого блока пуансонов) и контейнера (ячейка высокого давления (ЯВД) с исследуемым образцом).

Внешняя ступень блока (сферы) состоит из восьми стальных пуансонов, усеченных по вершине так, что внутри образуется полость октаэдрической формы, в которую помещаются шесть пуансонов внутреннего блока, изготовленных из карбида вольфрама (ВК-6) (Рис. 2.2). Пуансоны второй ступени в собранном виде представляют собой октаэдр с внутренней полостью в форме параллелепипеда с вертикальным расположением оси четвертого порядка. В центре второй ступени размещена ЯВД с исследуемым образцом. В собранном виде блок имеет вид шара, помещенного в полиуретановые чехлы (Рис. 2.3).

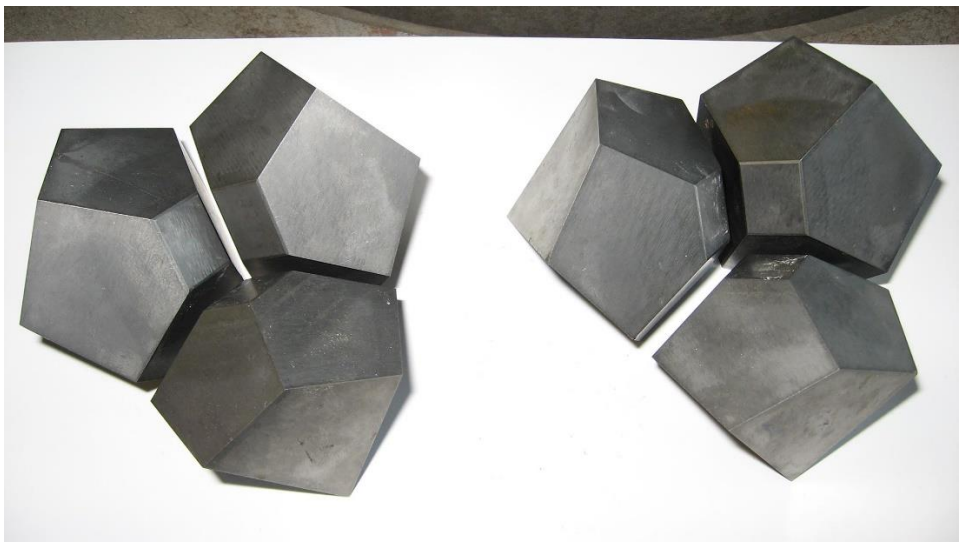


Рис. 2.2. Твердосплавные пуансоны внутренней ступени камеры высокого давления.

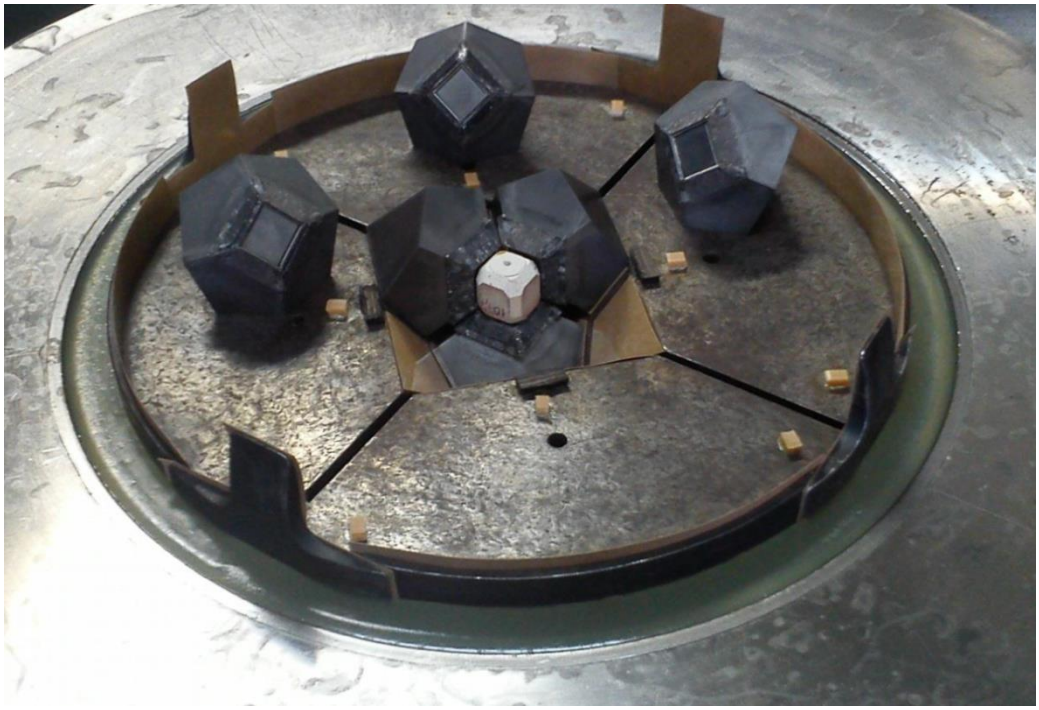


Рис. 2.3. Аппарат БАРС «Разрезная сфера». Размещение ячейки высокого давления.

Генерирование высокого давления в аппарате БАРС происходит следующим образом. Внутри полукорпусов в полусферические полости устанавливаются герметичные полиуретановые мембраны. В пространство между полукорпусом и мембраной через специальные отверстия насосом высокого давления НГР-2000 подается трансформаторное масло. Поступающее в полости под полиуретановые мембраны масло создает давление на внешнюю сферическую поверхность внешней ступени блока. Система прокладок позволяет пуансонам внешней и внутренней ступени двигаться к центру шара, сжимая ЯВД. Для обеспечения возможности хода пуансонов к центру сферы и их взаимной электроизоляции используется система прокладок из винипласта. Давление, возникающее в рабочей ячейке при сжатии многопуансонного блока пропорционально отношению площадей внешней поверхности сферы и рабочей площадки внутренней ступени пуансонов. Удержание вещества ЯВД в заданном объеме осуществляется при помощи комбинированных прокладок, изготовленных из паронита, нержавеющей стали и алюминия.

Для нагревания ЯВД и измерения Р-Т параметров в ходе экспериментов в каждом полукорпусе аппарата смонтированы два измерительных электроввода и один силовой, с выходами контактов на герметичные полиуретановые чехлы (Рис. 2.4). Силовая и измерительная цепи соединены токопроводящими шинами с силовым трансформатором, автоматическим регулятором температуры и электронно-измерительной аппаратурой, расположенными на пульте управления. Электроизоляция пуансонов друг от друга достигается при помощи изолирующих прокладок из электрокартона.

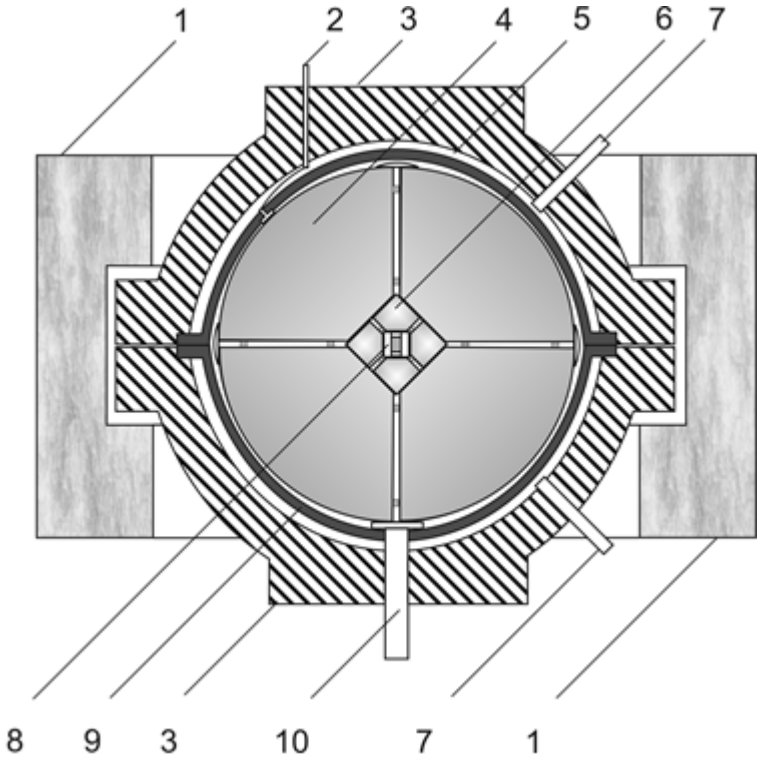


Рис. 2.4. Схема многопуансонного 8/6 аппарата высокого давления БАРС. 1 – запирающая полумуфта, 2 – измерительные контакты, 3 – сферический полукорпус, 4 – пуансон внешней ступени блока разрезной сферы, 5 – полость для нагнетания масла, 6 – пуансоны внутренней ступени, 7 - маслопровод, 8 – рабочая ячейка, 9 – полиуретановый чехол (мембрана), 10 – токоввод с каналом водяного охлаждения.

Нагревательная система установки состоит из двух блоков РИФ101: управления и силового (понижающего трансформатора, прибора комбинированного цифрового Щ68003, омметра цифрового Щ-34). В целях стабильности работы установки используется система водяного охлаждения внутреннего блока пуансонов. Более детально конструкция аппаратов этого типа описана в работе [Чепуров и др., 1997].

2.2. Методика проведения экспериментов

ЯВД представляет собой прямой параллелепипед с квадратным основанием 20 × 20 × 23 мм, усеченными ребрами и вершинами. Параллельно оси четвертого порядка находится отверстие, куда вставляется нагревательная система с исследуемым образцом. Детально ячейка представлена на Рис. 2.5.

Нагревательная система ЯВД состоит из цилиндрического тонкостенного графитового нагревателя, графитовых крышек, устанавливаемых по торцам нагревателя, молибденовых дисков и молибденовых токовводов. К исследуемому образцу подводили термопару, а контакты выводили на грани ячейки. Репер давления смонтирован на гранях ячейки. Температуру в реакционной зоне оценивали по мощности электротока на нагревателе, предварительно откалиброванной по показаниям термопары.

Рис. 2.5. Детали ячейки слева-направо: контейнер, втулка, нагреватель, графитовые контакты, торцевая шайба с Mo-контактом.

Контейнер изготавливали методом прессования мелкозернистого порошка, состоящего из оксида ZrO_2 (марки Ч). Выбор вещества обусловлен низкой теплопроводностью, химической инертностью, отсутствием фазовых переходов при параметрах экспериментов [Дорошев и др., 1989]. Перед применением порошок перемешивался в шаровой мельнице в течение нескольких часов, затем прокаливался с целью образования стабильной тетрагональной фазы ZrO_2. Качество каждой партии контролировали

рентгеновским методом. Удовлетворительной считали результат, когда на порошковой дифрактограмме интенсивность максимального пика моноклинной фазы не превышала 2-3%.

Эксперименты по изучению процессов кристаллизации субкальциевого хромистого граната осуществляли, используя схемы сборки образцов, показанные на (Рис. 2.6. Глава 3, Рис. 2.7. Глава 4, Рис. 2.8. Глава 5 соответственно). Исходные зерна хромита и корунда располагали внутри цилиндрического образца из серпентина и совместно опрессовывали. Для предотвращения прямого контакта серпентина с шайбами из ZrO_2, их дополнительно изолировали от образца графитовыми дисками. Таким способом образец перед экспериментом был посещен в графитовый контейнер. Применяемая открытая схема сборки без изолирующей ампулы позволяет флюиду свободно перемещаться в большом объеме образца во время эксперимента и обеспечивать привнос новых компонентов в зону кристаллизации граната.

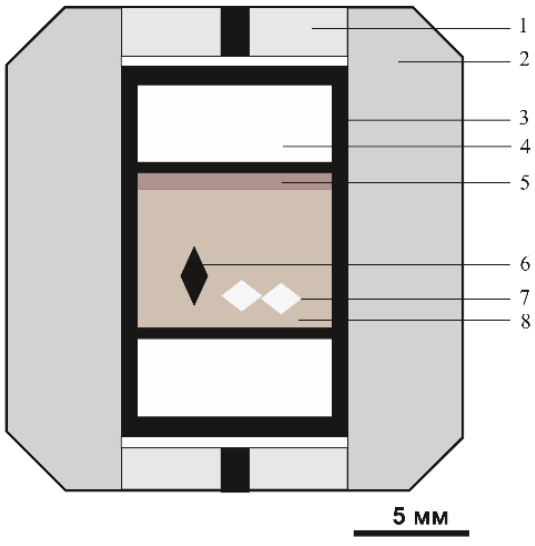


Рис. 2.6. Схема ячейки высокого давления (Глава 3): 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба из ZrO_2; 5 – карбонатит или другой источник РЗЭ; 6 – хромит; 7 – корунд; 8 – серпентин.

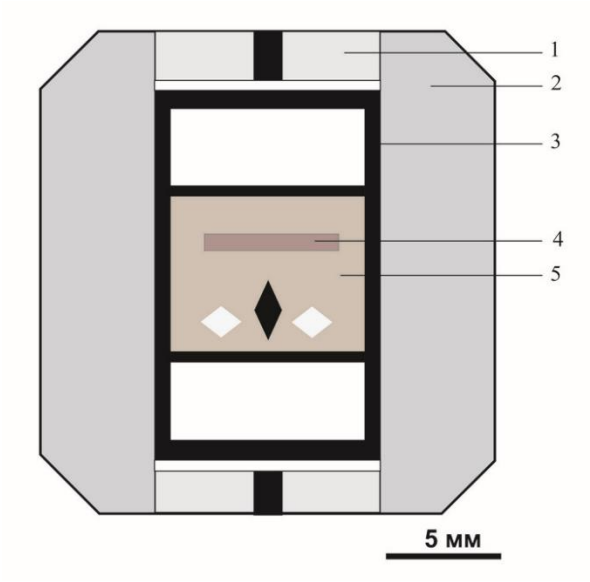


Рис. 2.7. Схема сборки ячейки высокого давления (Глава 4): 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – источник РЗЭ; 5 – серпентин, хромит и корунд.

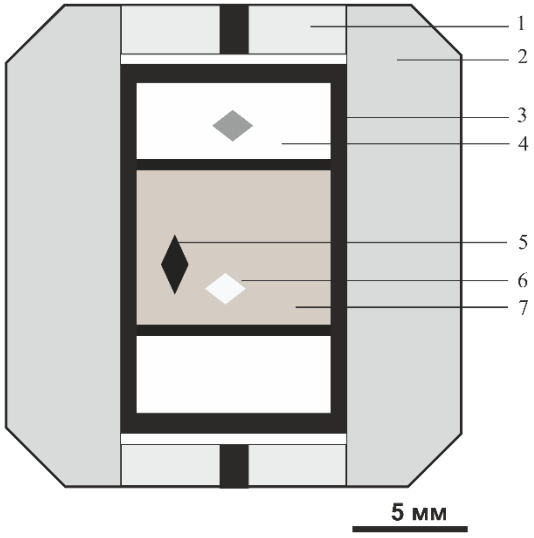


Рис. 2.8. Схема ячейки высокого давления (Глава 5): 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2- контейнер; 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба ZrO_2 + CaO; 5 – хромит; 6 – корунд; 7 – серпентин + РЗЭ.

Эксперименты проводили при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС. Параметры экспериментов соответствовали области стабильности граната с предельным содержанием кноррингитового компонента более 30 мол.% в системе MASCr [Туркин, Соболев, 2009]. Продолжительность опытов составляла 25 часов. Такая длительность экспериментов была выбрана для получения крупных зерен граната. Давление в ячейке до начала нагрева оценивали, используя реперные вещества Bi [Decker et al., 1972] и PbSe [Turkin, 2003]. Температуру определяли термопарой $PtRh_{30}$-$PtRh_6$. Температурная калибровка выполнена по точкам плавления чистых Ag и Au [Akella, Kennedy, 1971; Tonkov, Ponyatovsky, 2004]. Погрешность определения давления и температуры принимали равным ± 0.2 ГПа и ± 25 °С, соответственно. Закалка образца осуществлялась отключением напряжения в цепи нагревателя.

2.3. Исходные компоненты и расходные материалы

Для исследований кристаллизации хромистых гранатов в качестве основного компонента системы были природные образцы серпентина-антигорита из офиолитов Восточного Саяна. 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. Кроме того, среда кристаллизации должна быть обеднена SiO_2, но содержать некоторое количество Al_2O_3. Поэтому, для экспериментального исследования в качестве модельной системы был выбран природный серпентин (антигорит) с добавками Cr-шпинели и корунда. Серпентинит – типичный продукт гидротермального преобразования ультраосновных пород, при разложении которого выделяется значительное количество воды [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. На начальной

стадии экспериментов, при температуре 700 °С происходила дегидратация серпентина по реакции [Chepurov et al., 2018]:

$$2Mg_3[Si_2O_5](OH)_4 \rightarrow 2Mg_2SiO_4 + Mg_2Si_2O_6 + 4H_2O$$

В результате, исходный образец серпентина превращался в смесь высокомагнезиального оливина и ортопироксена, а также флюида состава C-O-H. По химическому составу оливин и ортопироксен очень близки к минералам природного гарцбургита [Boyd et al., 1993]. Таким образом, в начальной стадии каждого эксперимента в реакционной зоне образца находился сильно истощенный модельный дунит-гарцбургит. Образовавшийся флюид в ходе опытов находился в интерстициях между зернами минералов, преимущественно оливина, т.к. последний количественно преобладал в основной массе образцов.

В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1–2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). В опыты добавляли примерно 2 мас. % хромита от общего веса образца серпентина. Зерна корунда размером 0.1–0.2 мм были добавлены в исходную систему (2 мас. %) для увеличения валового количества глинозема, ввиду низкого содержания Al_2O_3 в хромите. Это обеспечивало кристаллизацию пироповых гранатов в ходе эксперимента. Как было показано ранее, образование пиропов в подобной системе при заметном дефиците Al_2O_3 практически не происходит [Chepurov et al., 2016].

Источником широкого набора редкоземельных элементов служил природный карбонатит из алмазоносного месторождения Снэп-лейк, Канада [Agashev et al., 2008]. Карбонатит также являлся источником кальция, что позволило получить кристаллы граната с различным содержанием CaO. В ряде экспериментов, рассматриваемых в Главах 4 и 5 по изучению вопроса о возможных вариантах вхождения РЗЭ в состав субкальциевых

высокохромистых пиропов, источником кальция служил реактив CaO (ХЧ), предварительно добавленный к материалу верхней теплоизоляционной шайбы. Такая схема сборки обеспечивала привнос кальция в образец флюидом во время эксперимента, что позволило получить составы граната с различным содержанием CaO. Химический состав исходного серпентина, хромита, корунда и карбонатита приведены в таблице 2.1. Для проведения опытов (Главы 4 и 5) редкоземельные элементы добавляли к исходной шихте в форме водных растворов кристалогидратов ацетата празеодима ($Pr(CH_3COO)_3 \times H_2O$) и нитратов Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu - ($R(NO_3)_3 \times nH_2O$) в “небольшом” количестве около 0.1 мас.%, или в “большом” количестве до 1 мас.%. Как видно, набор содержит тяжелые, легкие и средние РЗЭ. Перед опытом образец был просушен при 120 ºС в течении 24 часов.

Таблица 2.1. Химический состав исходного серпентина.

Компонент	мас.%		РЗЭ	ppm		Элемент	ppm		Элемент	ppm
SiO_2	42.36		La	0.23		Sc	5.06		Hf	0.09
TiO_2	0.02		Ce	0.30		V	21.83		Ta	<0.05
Al_2O_3	0.93		Pr	0.03		Cr	8325.57		Th	0.06
Cr_2O_3	0.74		Nd	0.10		Co	118.43		U	<0.02
FeO	2.34		Sm	0.03		Ni	3227.97			
MnO	0.07		Eu	0.01		Cu	<5			
MgO	39.96		Gd	0.04		Zn	144.10			
CaO	0.34		Tb	0.01		Rb	1.38			
NiO	0.37		Dy	0.04		Sr	<3			
Na_2O	0.30		Ho	0.01		Y	0.39			
K_2O	0.02		Er	0.03		Zr	6.20			
SO_3	0.10		Tm	0.01		Nb	0.22			
ППП	12.42		Yb	0.03		Cs	0.49			
Сумма	99.97		Lu	0.01		Ba	<5			

Таблица 2.2. Химический состав исходного карбонатита.

Компонент	мас.%		РЗЭ	ppm		Элемент	ppm		Элемент	ppm
SiO_2	3.74		La	260.2		Sc	3.6		Hf	5.2
TiO_2	0.12		Ce	342.9		V	87.7		Ta	3.8
Al_2O_3	0.95		Pr	33.9		Cr	216.0		Pb	1.9
Fe_2O_3	2.86		Nd	120.2		Co	10.7		Th	25.0
MnO	0.19		Sm	20.6		Ga	21.9		U	38.5
MgO	18.86		Eu	5.3		Rb	30.5			
CaO	31.88		Gd	16.2		Sr	2034.0			
Na_2O	н.о.		Tb	1.2		Y	33.6			
K_2O	0.24		Dy	3.9		Zr	672.7			
P_2O_5	4.51		Ho	0.6		Nb	338.0			
ППП	36.82		Er	1.8		Cs	0.3			
Сумма	100.17		Yb	1.3		Ba	626.4			
			Lu	0.2						

Таблица 2.3. Химический состав исходного хромита.

Компонент	мас.%
TiO_2	0.67
Al_2O_3	6.10
Cr_2O_3	54.04
FeO	26.97
MnO	н.о.
MgO	11.51
Сумма	99.29

2.4. Методы исследования образцов

После опыта образцы изучали методом оптической микроскопии (МБС-10, МБИ-15 и MC2-Zoom). Микрофотографирование сделано с использованием фотонасадки МФУ и фотокамеры Canon EOS 1000. Более 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. Для высокоточной визуализации применяли режим “compositional mapping” и соответствующие аналитические условия. Определение малых концентраций редкоземельных элементов было выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (лазерная абляция) на квадрупольном приборе ICP-MS iCAP-Q Thermo (Бремен, Германия), сопряженном с модифицированным лазерным микрозондом NewWave UP213 (New Wave Research, США) в Карловом университете г. Праги, Чешская Республика. Внешнюю калибровку анализов лазерной абляции проводили с использованием стандартного эталонного материала NIST (Национальный институт стандартных технологий) 612 и 610 (Национальный институт стандартов и технологий, США) с внутренней стандартизацией с использованием 29Si и 30Si. Значения концентрации всех измеряемых элементов по стандартам NIST были взяты из [Pearce et al., 1997].

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

Генезис высокохромистых гранатов до сих пор остается предметом широкого обсуждения [Sobolev et al., 1969; Ringwood, 1977; Boyd, Gurney, 1982; Bulatov et al., 1991; Stachel et al., 1998; Klein-Ben David, Pearson, 2009]. Многочисленные исследования указывают на то, что образование богатых хромом гранатов происходит в условиях истощенных перидотитов верхней мантии Земли. Образование перидотитовых гранатов представляется процессом, связанным с развитием метасоматических реакций, при этом карбонатитовые расплавы часто рассматриваются как источник метасоматических флюидов [Shu, Brey, 2015]. Метасоматические процессы в мантийных условиях существенно изменяют химический состав пород, а гранат из-за своего сложного химический состава можно рассматривать одним из основных индикаторов, отражающих такие химические вариации. Известно, что гранаты являются главным концентратором микроэлементов в мантии Земли [Shimizu et al., 1997; Promprated et al., 2004], а гранаты гарцбургитовой и лерцолитовой ассоциаций могут заметно отличаться между собой по содержанию микроэлементов, в том числе РЗЭ. Следовательно, содержание РЗЭ считается одним из признаков различать гранаты, относящиеся к разным парагенезисам. Роль карбонатитов важна как с точки зрения транспорта основных геохимических компонентов, так и широкого спектра РЗЭ. Экспериментальных данных по кристаллизации хромистых пиропов пока что не очень много, хотя широкая распространённость этого минерала, ассоциирующего с алмазом, обусловливает необходимость получения таких данных и остается актуальным. Целью данного раздела работы была кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа в модельном гарцбургите в присутствии природного карбонатита. Карбонатит был выбран

в качестве источника РЗЭ и кальция. Описание исходных компонентов даны в соответствующем разделе (Глава 2), здесь необходимо отметить, что для экспериментов были взяты исходные природные образцы серпентинита, хромита и карбонатита.

3.1. Хромистый пироп и фазы, синтезированные совместно с гранатом

Экспериментальные исследования 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 новообразованных фаз, синтезирующихся совместно с гранатом. Эксперименты проводили, используя схему сборки образца, показанную на Рис. 2.6. (Глава 2, методика эксперимента). Давление и температура в опытах составляли 5 ГПа, 1300 °С. Продолжительность опытов составляла 25 часов. В образцах, полученных после экспериментов, были обнаружены оливин, гранат, ортопироксен и шпинель. Фазовый состав образцов после опытов представлен в таблице 3.1.

Во всех случаях оливин занимал большую часть объема образца. Оливин представлен чаще всего мелкозернистым агрегатом (Рис. 3.1.). Гранат выделялся на фоне основной массы ярким насыщенным малиновым цветом. Зерна граната практически повсеместно имеют хорошую огранку, а размер зерен достигает 1 мм и даже более. Исходные зерна хромита и корунда были обнаружены в образцах из всех опытов и были частично замещены новообразованным гранатом. Также в образцах после экспериментов был обнаружен ортопироксен. Клинопироксен в продуктах опытов не обнаружен. Новообразованная хромистая шпинель представлена небольшими темными

ограненными зернами размером не более 0.1 мм, которые в образцах всех экспериментов присутствовали как акцессорный минерал. Оптические фотографии образцов представлены на Рис. 3.2, 3.3. На Рис. 3.4-3.9. показаны участки образцов, детально изученных с помощью электронной микроскопии.

Таблица 3.1. Условия проведения экспериментов и продукты опытов.

№	P, ГПа	T, °C	Исходный образец	Карбонатит в системе, мас.%	Продукты опыта
1	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
2	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
3	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
4	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
5	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	1.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
6	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	1.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
7	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	1.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
8	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	1.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
9	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor
10	5	1300	Serp, Chr, Cor, Carb	0.5	Ol, Opx, Gar, Sp, Chr, Cor

Примечание: Serp – серпентин, Chr – хромит, Cor – корунд, Carb – карбонатит; Ol – оливин, Opx – ортопироксен, Gar – гранат, Sp – шпинель.

Гранат находится в массе, представленной как крупнозернистым (Рис. 3.6.), так и мелкозернистым оливином (Рис. 3.7.). В образцах присутствуют многочисленные зерна новообразованной хромистой шпинели (Рис. 3.5.). Исходные зерна хромита и корунда сохранились после экспериментов (Рис. 3.8, 3.9.).

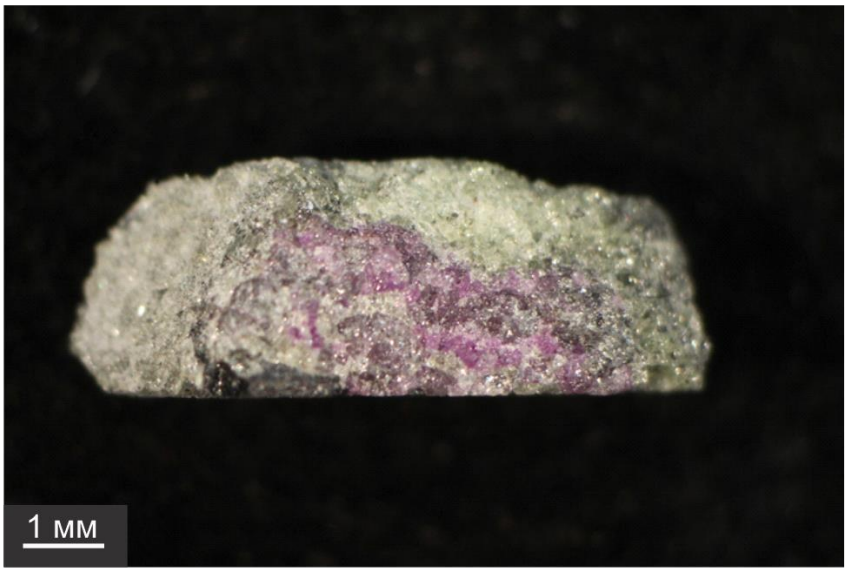


Рис. 3.1. Общий вид образца. Оливин занимает большую часть образца.

Рис. 3.2. Гранат в массе образца.

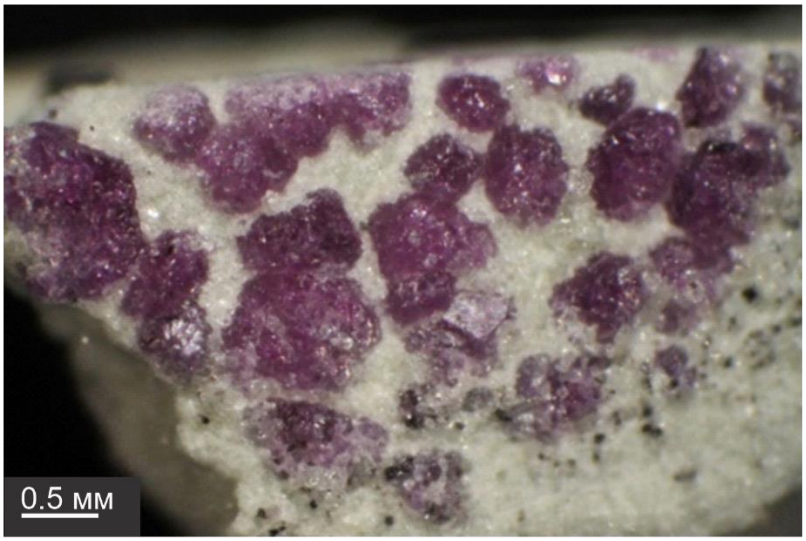


Рис. 3.3. Крупные зерна новообразованного субкальциевого хромистого пиропа. Гранат имеет хорошую огранку – видны грани ромбододекаэдра. В светлой массе образца (оливин, ортопироксен) также видны мелкие темные зерна новообразованной хромистой шпинели.

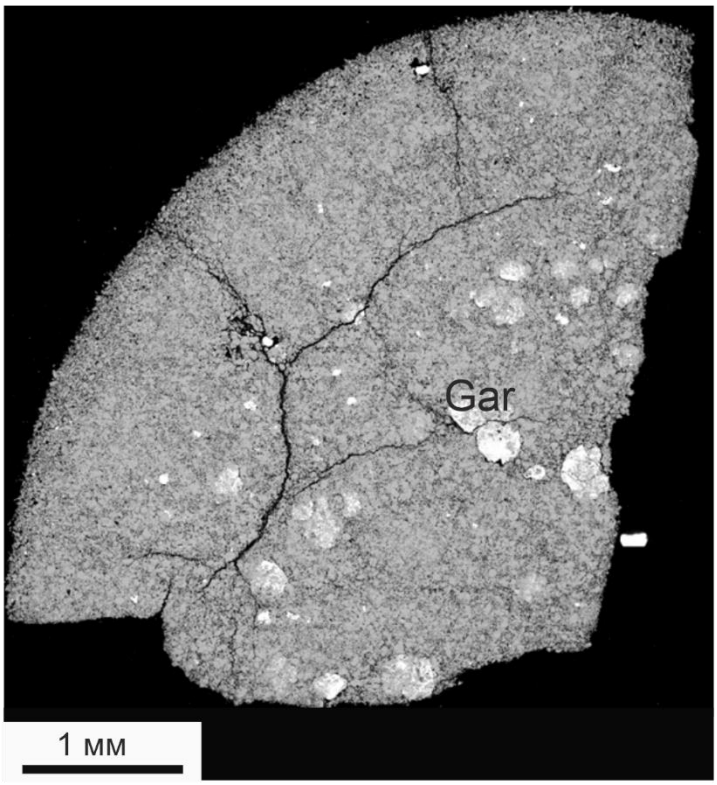


Рис. 3.4. Внешний вид образца после эксперимента. Гранат (Gar) находится в массе, представленной мелкозернистым оливином, также ортопироксеном и шпинелью. СЭМ-изображение.

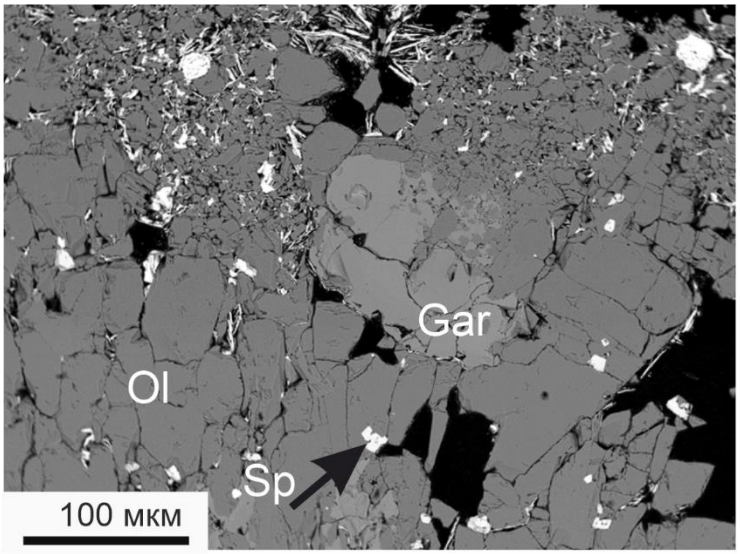


Рис. 3.5. Внешний вид части образца после эксперимента. Гранат (Gar) находится в массе, представленной крупнозернистым оливином (Ol). В образце видны многочисленные зерна новообразованной хром-шпинели (Sp). В верхней части снимка – участок, где обнаружен карбонат. СЭМ-изображение.

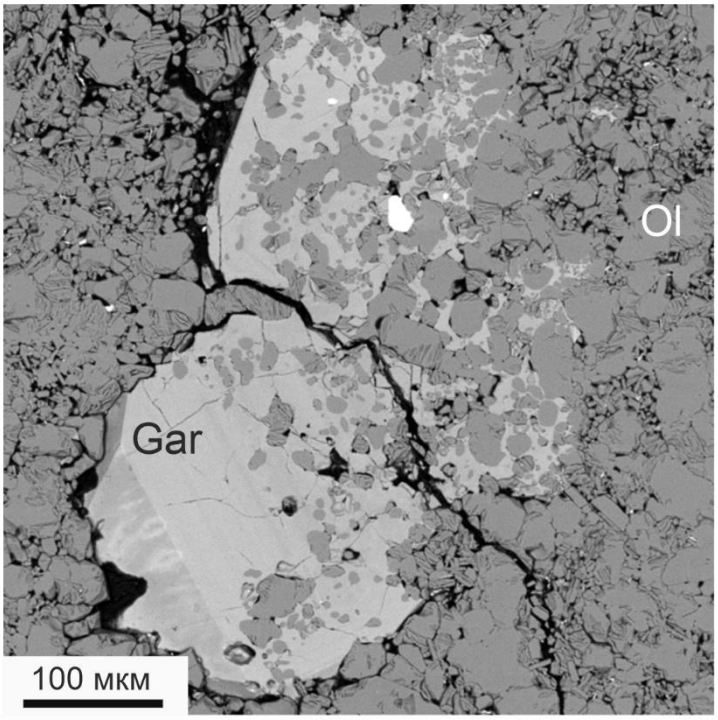


Рис. 3.6. Крупные зерна граната (Gar) в основной массе образца. В гранате много включений, главным образом, оливина (Ol). СЭМ-изображение.

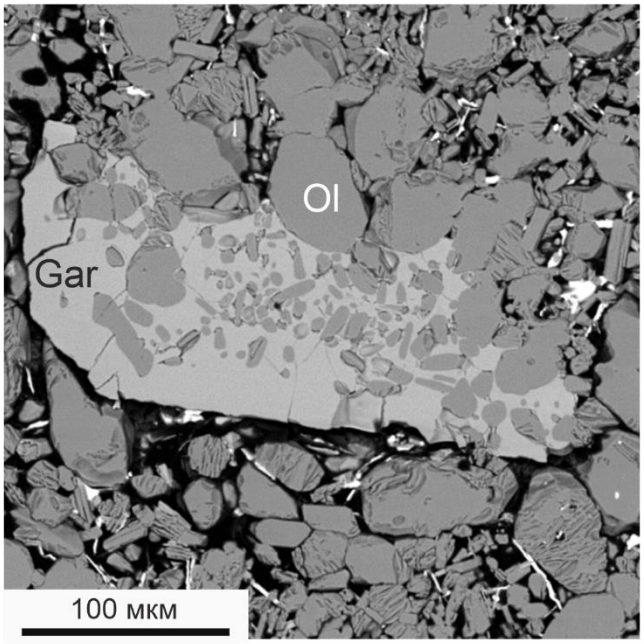


Рис. 3.7. Зерно граната (Gar) в основной массе образца, представленного главным образом оливином (Ol) и ортопироксеном. СЭМ-изображение.

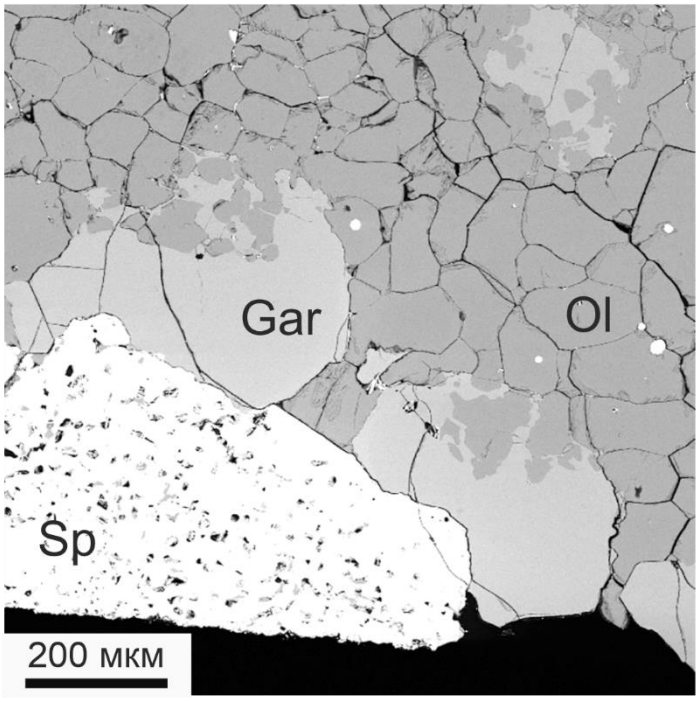


Рис. 3.8. Образец с исходным зерном шпинели (Sp), новообразованным гранатом (Gar) и оливином (Ol). СЭМ-изображение.

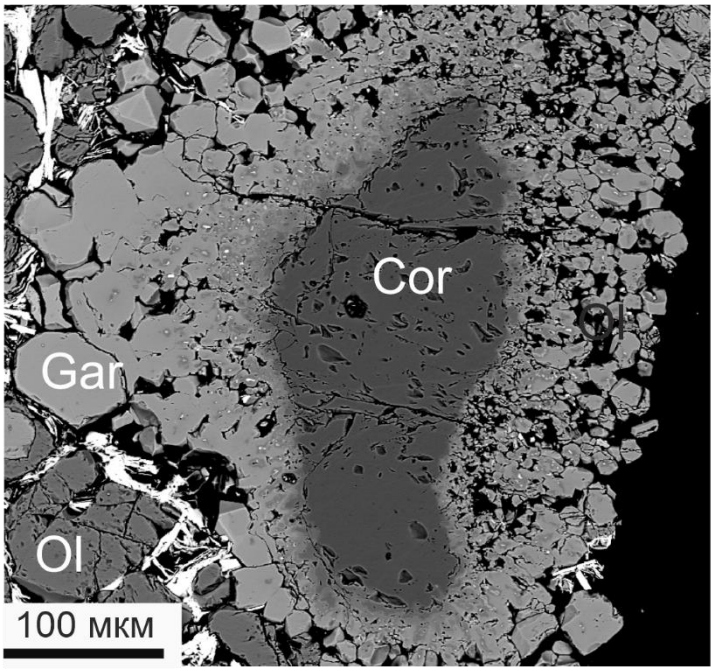


Рис. 3.9. Детальный вид образца с остатком зерна исходного корунда (Cor) и образовавшейся на нем каймы из зерен граната (Gar), Ol - оливин. СЭМ-изображение.

Оливины из всех экспериментов характеризуются низкой железистостью, около 3 мас.% FeO. Можно отметить высокое содержание Cr_2O_3 в большинстве оливинов (до 0.2 мас.% Cr_2O_3). Ортопироксены, обнаруженные в образцах после опытов, высокомагнезиальные (38 мас.% MgO). Новообразованная шпинель отличается от исходного хромита (табл. 2.3.) более высоким содержанием хрома, до 67 мас.% Cr_2O_3. Составы фаз приведены в таблице 3.2. Существенной разницы в химическом составе минералов при разном добавлении карбонатита (0.5 и 1.5 вес.%) обнаружено не было.

Таблица 3.2. Представительные анализы химического состава оливина, ортопироксена и шпинели после экспериментов.

Образец	Оливин			Ортопироксен			Шпинель		
SiO_2	42.5	42.3	42.7	58.7	59.1	58.8	н.о.	н.о.	н.о.
TiO_2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.1	0.1	0.1
Al_2O_3	н.о.	н.о.	н.о.	0.8	0.6	0.5	7.0	7.5	8.1
Cr_2O_3	0.2	0.1	н.о.	0.9	0.8	0.6	67.3	66.8	67.1
FeO	3.1	2.8	2.6	1.8	1.7	1.9	7.8	8.2	7.3
MnO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.2	0.2	0.1
MgO	54.1	54.1	54.5	37.6	37.8	38.0	17.0	16.8	16.9
CaO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Сумма	99.9	99.3	99.8	99.8	100	99.8	99.4	99.6	99.6
Si	1.009	1.009	1.012	1.985	1.992	1.988	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.002	0.002
Al	0.000	0.000	0.000	0.032	0.024	0.020	0.265	0.284	0.304
Cr	0.004	0.002	0.000	0.024	0.021	0.016	1.711	1.694	1.692
Fe++	0.062	0.056	0.052	0.051	0.048	0.054	0.210	0.220	0.195
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.005	0.003
Mg	1.915	1.924	1.925	1.895	1.900	1.916	0.815	0.803	0.803
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
S_Cat	2.989	2.990	2.988	3.987	3.985	3.994	3.009	3.009	2.999
*Fe#++	3.1	2.8	2.6	2.6	2.5	2.7	20.5	21.5	19.5
Cr#	-	-	-	43.0	47.2	44.6	86.6	85.7	84.7

*Примечание: Fe#++ = 100Fe++/(Mg+Fe++)
Cr# = 100Cr/(Cr+Al)

Представительные составы новообразованных гранатов приведены в Таблице 3.3. Химический состав граната и других кристаллизующихся минералов, а также особенности протекания химических реакций в используемой модельной системе хорошо согласуются с результатами, полученными ранее.

Так, в отсутствие источника кальция, в данной системе кристаллизуются гранаты с содержанием около 0.5 мас.% CaO [Chepurov et al., 2016].

Таблица 3.3. Представительные анализы химического состава граната после экспериментов.

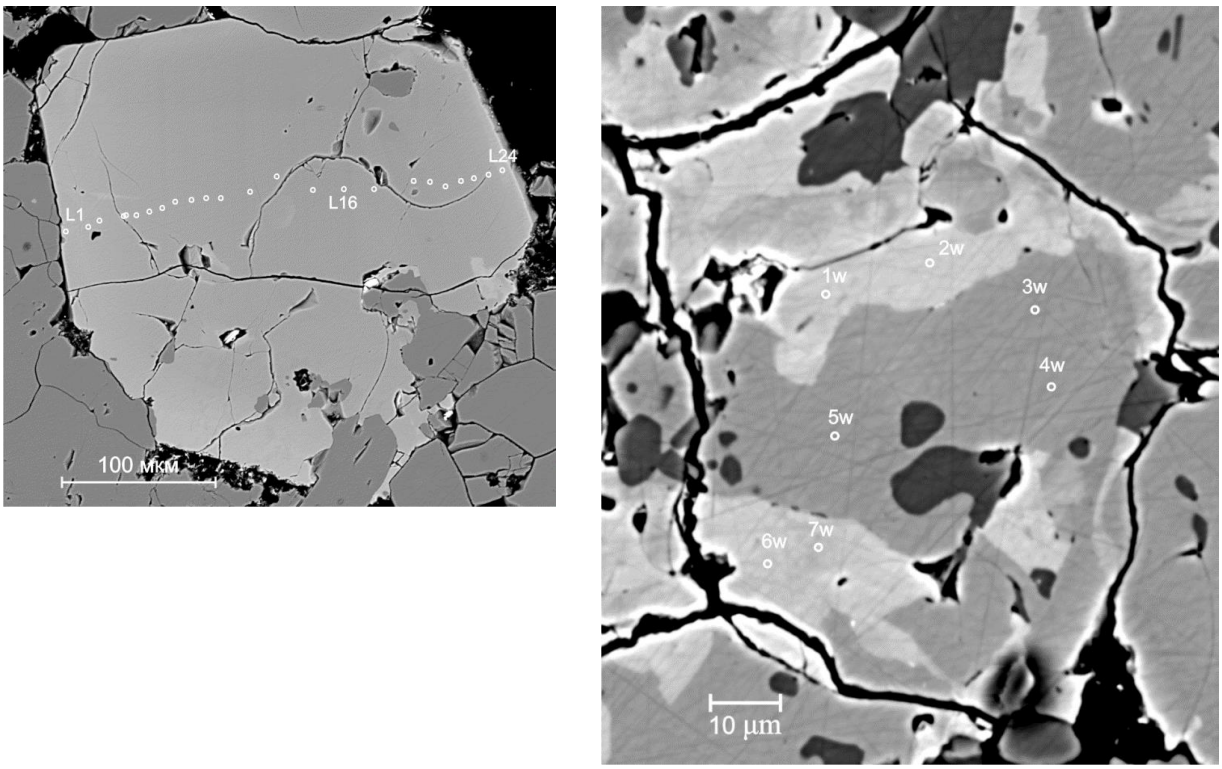
Образец	1	2	3	4	5	6	7	AB-79	AO-460	AO-458
SiO_2	42.1	42.1	42.6	42.2	42.1	42.3	42.3	41.5	42.6	41.4
TiO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.31	0.02	0.08
Al_2O_3	14.5	15.2	16.9	12.6	14.5	14.6	15.0	15.2	17.9	11.1
Cr_2O_3	12.8	11.6	9.5	14.2	12.5	12.4	12.0	10.7	7.09	15.9
FeO	3.0	3.2	2.8	2.8	3.0	3.1	3.2	5.92	6.93	6.18
MnO	0.3	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	0.3	0.36	0.28	0.23
MgO	24.5	23.5	25.3	24.4	24.4	24.6	25.0	21.2	22.6	23.1
CaO	2.4	3.5	2.2	3.2	2.8	2.1	1.8	3.90	1.24	2.24
Сумма	99.7	99.5	99.7	99.7	99.8	99.5	99.7	99.09	98.66	100.23
Si	3.025	3.031	3.022	3.051	3.025	3.039	3.028	3.036	3.071	3.035
Ti	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.017	0.002	0.004
Al	1.228	1.290	1.413	1.074	1.228	1.236	1.266	1.309	1.525	0.960
Cr	0.727	0.660	0.533	0.812	0.710	0.704	0.679	0.619	0.407	0.925
Fe++	0.180	0.193	0.166	0.169	0.180	0.186	0.192	0.305	0.350	0.268
Mn	0.018	0.018	0.018	0.012	0.024	0.018	0.018	0.022	0.017	0.013
Mg	2.624	2.522	2.676	2.630	2.613	2.635	2.668	2.311	2.430	2.524
Ca	0.185	0.270	0.167	0.248	0.216	0.162	0.138	0.308	0.095	0.176
S_Cat	7.992	7.989	8.000	8.001	8.001	7.985	7.994	-	-	-
Fe#	6.4	7.1	5.8	6.0	6.5	6.6	6.7	-	-	-
Cr#	37.2	33.9	27.4	43.1	36.6	36.3	34.9	-	-	-

Примечание: образцы AB-79, AO-460, AO-458 – для сравнения приведены данные по составу природных гранатов, ассоциирующих с алмазом из монографии Н.В. Соболева [1974].

Полученные результаты и анализ образцов после экспериментов демонстрирует кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пиропа в ассоциации с минералами ультраосновного парагенезиса. Состав фаз в образцах близок к природным дунит-гарцбургитам: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ортопироксен и хром-шпинель. Гранат, кристаллизующийся в экспериментах, по химическому составу очень близок к природным гранатам, ассоциирующим с алмазом из кимберлитовых месторождений как Якутской провинции (Таблица 3.3.), так и других месторождений земного шара.

3.2. Монотонная и мозаичная зональность в синтезированном гранате

В кристаллах новообразованного граната было детально исследовано внутреннее строение. Примечательно, что зональность по химическому составу бывает двух типов, условно обозначенной как «монотонная» и «мозаичная». В первом случае содержание кальция в гранате закономерно изменяется от центра к краю зерна (Рис. 3.10а). На рисунке 3.10 показаны точки, в которых был проведен микрозондовый анализ состава в представительных образцах зонального граната. Результаты анализа приведены в таблице 3.4. Графики изменения Ca# (100*Ca/(Ca+Mg) отчетливо демонстрируют постепенный рост количества кальция во внешних зонах зерен (Рис. 3.11.). Во втором случае (Рис. 3.10б) – преимущественно по краям относительно темных зерен с «монотонной» зональностью встречаются более светлые участки с более высоким содержанием кальция, достигающим 9 мас.% CaO.



а) б)

Рис. 3.10. (а) “Монотонно” – зональный гранат. Показаны точки (L1–L24) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 3.6.; (б) “Мозаично” – зональный гранат. Показаны точки (1w–7w) анализа состава по профилю зерна, см. табл. 3.4.

Таблица 3.4. Результаты микрозондового анализа по зернам граната, см. Рис. 3.10.

	L1	L2	L3	L4	L5	L6
SiO_2	41.55	42.03	42.29	42.37	42.14	42.12
TiO_2	0.08	0.05	0.06	0.04	0.04	0.05
Al_2O_3	17.28	17.03	17.25	17.60	17.57	17.68
Cr_2O_3	8.43	8.69	8.60	8.26	8.21	8.10
CaO	6.89	4.95	4.36	3.54	3.44	3.14
FeO*	3.96	4	3.99	4.06	4.09	4.08
MgO	20.75	22.32	22.89	23.54	23.47	23.71
MnO	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.05
Сумма	98.99	99.11	99.47	99.44	99.01	98.93
Si	3.014	3.029	3.029	3.026	3.023	3.020
Ti	0.004	0.003	0.003	0.002	0.002	0.003
Al	1.477	1.447	1.456	1.481	1.486	1.494
Cr	0.483	0.495	0.487	0.466	0.466	0.459
Ca	0.535	0.382	0.335	0.271	0.264	0.241
Fe	0.240	0.241	0.239	0.243	0.245	0.245
Mg	2.244	2.398	2.444	2.506	2.510	2.535
Mn	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.003
Сумма	8.001	7.997	7.996	7.998	7.999	8.000
Ca#	19.27	13.75	12.04	9.75	9.53	8.69
Cr#	24.66	25.50	25.06	23.94	23.87	23.51

*Общее железо, Ca# =Ca/(Ca+Mg), Cr # =Cr/(Cr+Al).
Номера анализов соответствуют точкам съемки на рис. 3.10 а,б.

Таблица 3.4. Продолжение

	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22
SiO_2	41.97	42.13	42.07	42.49	42.17	42.35	42.49	42.35	42.51	42.20	42.56	42.47	42.13	42.24	42.36	41.91
TiO_2	0.06	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.09	0.04	0.05	0.06	0.04	0.06
Al_2O_3	17.46	17.81	17.68	17.95	18.02	18.06	18.38	18.43	18.62	18.51	18.12	18.72	18.55	18.26	18.26	18.17
Cr_2O_3	8.01	7.94	7.86	7.9	7.77	7.57	7.43	7.15	7.04	7.05	7.46	6.92	6.97	7.4	7.54	7.67
CaO	2.81	2.51	2.26	1.94	1.75	1.58	1.33	1.12	0.98	0.91	0.93	1.14	1.27	1.48	1.76	2.14
FeO*	4.15	4.14	4.21	4.19	4.25	4.23	4.33	4.31	4.31	4.34	4.37	4.31	4.26	4.19	4.11	4.07
MgO	24.03	24.43	24.54	24.79	24.65	24.85	25.14	25.29	25.47	25.43	25.49	25.43	25.28	24.94	24.85	24.72
MnO	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.03	0.03	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03
Сумма	98.54	99.07	98.72	99.36	98.73	98.74	99.21	98.77	99.02	98.54	99.06	99.08	98.55	98.61	98.96	98.79
Si	3.020	3.012	3.016	3.022	3.017	3.025	3.018	3.018	3.018	3.012	3.025	3.014	3.009	3.018	3.018	2.999
Ti	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003	0.003	0.004	0.003	0.004	0.005	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003
Al	1.481	1.501	1.494	1.504	1.519	1.520	1.539	1.548	1.558	1.557	1.518	1.566	1.561	1.538	1.534	1.532
Cr	0.456	0.449	0.446	0.444	0.439	0.427	0.417	0.403	0.395	0.398	0.419	0.388	0.394	0.418	0.425	0.434
Ca	0.217	0.192	0.174	0.148	0.134	0.121	0.101	0.086	0.075	0.070	0.071	0.087	0.097	0.113	0.134	0.164
Fe	0.250	0.248	0.252	0.249	0.254	0.253	0.257	0.257	0.256	0.259	0.260	0.256	0.254	0.250	0.245	0.244
Mg	2.578	2.604	2.623	2.628	2.629	2.646	2.662	2.686	2.696	2.706	2.701	2.691	2.691	2.657	2.640	2.637
Mn	0.003	0.004	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002
Сумма	8.008	8.011	8.011	8.001	8.000	7.998	8.001	8.003	8.002	8.007	8.001	8.007	8.011	8.000	8.000	8.015
Ca#	7.75	6.88	6.21	5.32	4.85	4.37	3.66	3.08	2.69	2.51	2.56	3.12	3.48	4.09	4.84	5.87
Cr#	23.53	23.02	22.97	22.79	22.44	21.95	21.33	20.65	20.23	20.35	21.64	19.87	20.13	21.38	21.69	22.06

Таблица 3.4. Окончание.

	L23	L24	1w	2w	3w	4w	5w	6w	7w
SiO_2	42.29	42.26	40.63	40.68	41.93	41.78	41.92	40.88	41.16
TiO_2	0.02	0.05	0.09	0.08	0.07	0.07	0.08	0.04	0.07
Al_2O_3	18.09	17.53	14.34	14.53	15.43	15.38	15.59	15.30	15.65
Cr_2O_3	7.82	8.15	11.81	11.66	10.83	10.88	10.50	10.74	10.36
CaO	2.68	3.59	9.20	8.71	0.54	0.54	0.55	8.25	7.48
FeO*	4.00	3.88	3.32	3.36	3.96	3.93	4.02	3.37	3.35
MgO	24.30	23.47	18.76	19.09	25.50	25.59	25.62	19.48	20.47
MnO	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.07	0.06
Сумма	99.25	98.98	98.21	98.18	98.32	98.23	98.34	98.13	98.60
Si	3.014	3.030	3.021	3.020	3.030	3.023	3.027	3.021	3.016
Ti	0.001	0.003	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.004
Al	1.520	1.481	1.257	1.271	1.314	1.312	1.327	1.333	1.352
Cr	0.441	0.462	0.694	0.684	0.619	0.623	0.600	0.628	0.600
Ca	0.205	0.276	0.733	0.693	0.042	0.042	0.043	0.653	0.587
Fe	0.238	0.233	0.206	0.209	0.239	0.238	0.243	0.208	0.205
Mg	2.582	2.509	2.079	2.113	2.747	2.761	2.758	2.146	2.236
Mn	0.003	0.003	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Сумма	8.004	7.996	7.999	7.998	7.999	8.006	8.005	7.996	8.004
Ca#	7.34	9.90	26.06	24.69	1.50	1.49	1.52	23.34	20.80
Cr#	22.48	23.77	35.59	34.99	32.01	32.18	31.12	32.01	30.75

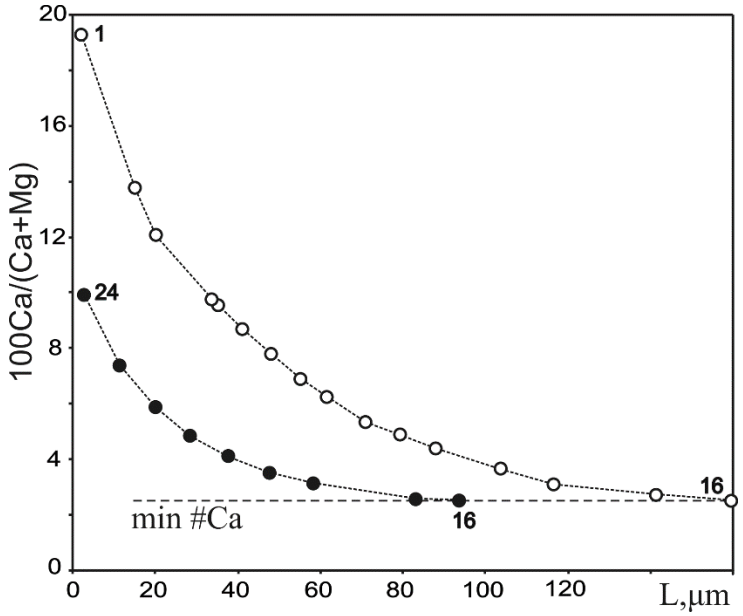


Рис. 3.11. Зависимость изменения Ca# в монотонно-зональном зерне граната в зависимости от расстояния до края зерна. Номера точек соответствуют номерам точек на Рис. 3.10a. Точки разного цвета относятся к расстоянию, измеренному от точки 16 (min Ca#) до лежащих по разные стороны от нее противоположных граней зерна. Для наглядности соседние точки соединены пунктирными линиями.

Таким образом, в проведенных экспериментах мы наблюдаем два типа зональности в гранате. Стоит особо отметить, что «мозаичные» участки в большей степени приурочены к межзерновым границам между соседними кристаллами граната, а их состав заметно отличается от основного зерна. Фактически, мы наблюдаем кристаллизацию одновременно двух типов граната в одном эксперименте. Подобное явление трудно реализовать в эксперименте, прежде всего по той причине, что нужно создать существенный перепад соотношений Cr_2O_3/Al_2O_3 и CaO/Al_2O_3 в среде кристаллизации. В рассматриваемом случае изменялся химический состав среды кристаллизации с локальным обогащением, которое, вероятнее всего, обусловлено неоднородностью поступления компонентов во флюиде. По этой причине, когда область кристаллизации в короткий период обогащается хромом и

кальцием относительно алюминия, происходит образование гранатов, смещенных по составу к уваровиту. В целом, результаты наших экспериментов наглядно демонстрируют роль флюида состава C-O-H перемещать петрогенные компоненты, в частности Ca, Al и Cr, при метасоматическом преобразовании модельного перидотита. Исходные кристаллы хромита и корунда были расположены непосредственно внутри образца, а источник CaO (карбонатит) – на периферии, поэтому кристаллизация граната происходила на фоне изменяющейся концентрации Ca внутри образца. Это наглядно демонстрируют графики изменения состава зональных гранатовых зерен в зависимости от удаленности точки анализа от края зерна (Рис 3.11). Процесс транспортировки и привноса компонентов происходил постепенно в течение всего эксперимента, что отражено в результатах анализа крупных зерен монотонно-зональных гранатов.

В более ранней экспериментальной работе [Chepurov et al., 2018] была продемонстрировали возможность образования высокохромистых гранатов, составы которых соответствуют двум “крайним” случаям, а именно, низкокальциевым пиропам гарцбургитовой ассоциации и высококальциевым уваровитовым гранатам верлитовой ассоциации. Одним из важных результатов проведенного исследования при подготовке диссертации стала кристаллизация гранатов, составы которых на диаграмме CaO/Cr_2O_3 (Рис. 3.12) находятся в переходной области от гарцбургитовых и лерцолитовых к верлитовым гранатам, когда содержание CaO в гранате увеличивается до 9 мас.% (“мозаичные” участки) (табл. 3.6, точки анализов 1w, 2w, 6w, 7w). Таким образом, представленными в диссертационной работе новыми экспериментальными результатами на диаграмме CaO/Cr_2O_3 дополнены составы гранатов-аналогов природных образцов из включений в алмазах из различных месторождений мира.

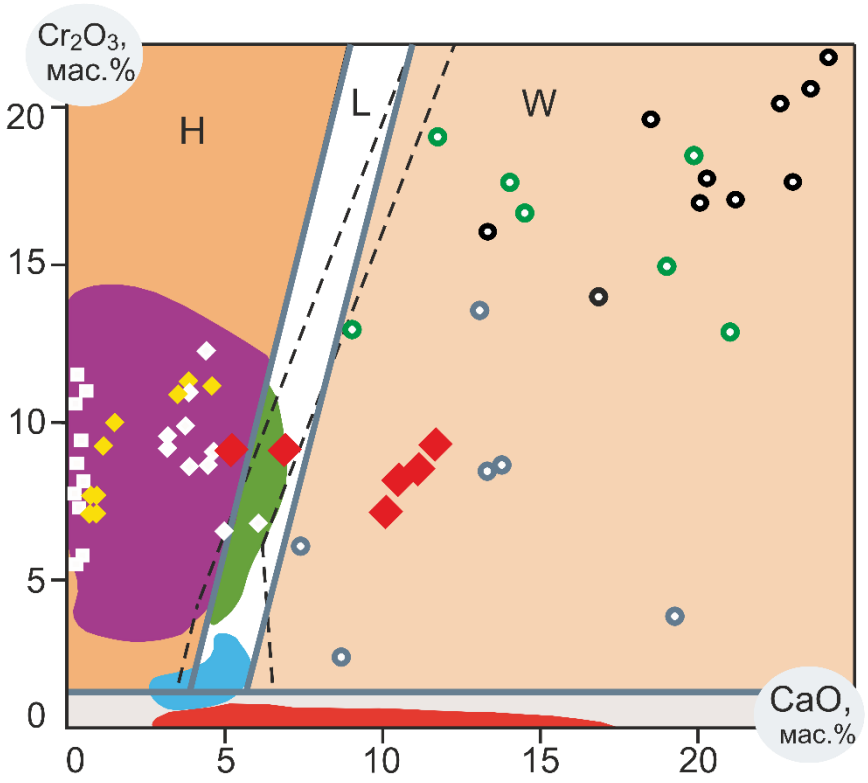


Рис. 3.12. Соотношение Cr_2O_3 vs. CaO для природных гранатов (мас.%). Парагенетические поля выделены по [Stachel, Harris, 2008]: овальное поле – область наиболее распространенных включений в природных алмазах: пурпурное – гарцбургитовые, зеленое – лерцолитовые, синее – вебстеритовые, красное – эклогитовые. Парагенезисы: H – гарцбургитовый, L – лерцолитовый, W – верлитовый [Sobolev et al., 1973]. Дополнительно показаны точки редких высококальциевых гранатов из природных образцов (серые и зеленые кружки). Для сравнения показаны точки синтезированных гранатов из предыдущих опытов [Chepurov et al., 2018]: белые квадраты и ромбы – низкокальциевые хромистые пиропы, черные кружки – высококальциевые гранаты. Гранаты с высокими содержаниями хрома и кальция, синтезированные в экспериментах данной работы, показаны красными ромбами.

Неоднородность химического состава в пиропах из перидотитов геологи наблюдают не слишком часто, тем не менее, возникновение сложной картины, когда от центра к краевой части зерен граната наблюдается существенное увеличение содержания отдельных элементов, не может не вызывать интерес. Подобная зональность описана для хрома в гранатах метасоматированного перидотита из трубки Мир в Якутии [Соболев и др., 1997], для кальция – в

гранатах из кимберлитов Южной Африки [Ivanic et al., 2012], где авторы связывают ее с проявлением метасоматических процессов. Последние из процитированных авторов оценивают возможные варианты постростового перераспределения основных компонентов в зональных гранатах с привязкой к определенным геологическим событиям. Однако сложность реконструкций и состоит именно в том, что после кристаллизации гранаты длительное время находились в условиях, когда могли осуществляться процессы уравновешивания состава зерен в ходе самодиффузии отдельных компонентов как внутри самих зерен, так и в контакте с минералами включений. В нашей работе мы зафиксировали своеобразный “стоп-кадр”, который отражает резкую смену состава среды кристаллизации, в первую очередь, смену соотношения Ca-Al-Cr во флюиде, а наблюдаемая картина формировалась исключительно во время роста кристаллов. Стоит отметить, что такие гранаты в опыте кристаллизовались при участии флюида состава C-O-H, а продемонстрированный в экспериментах механизм кристаллизации высокохромистых гранатов еще раз указывает на важную роль процессов мантийного метасоматоза в образовании гранатов ультраосновных пород.

3.3. Особенности распределения редкоземельных элементов в синтезированном гранате

На Рис. 3.13. показано представительное крупное зерно граната и профиль исследования.

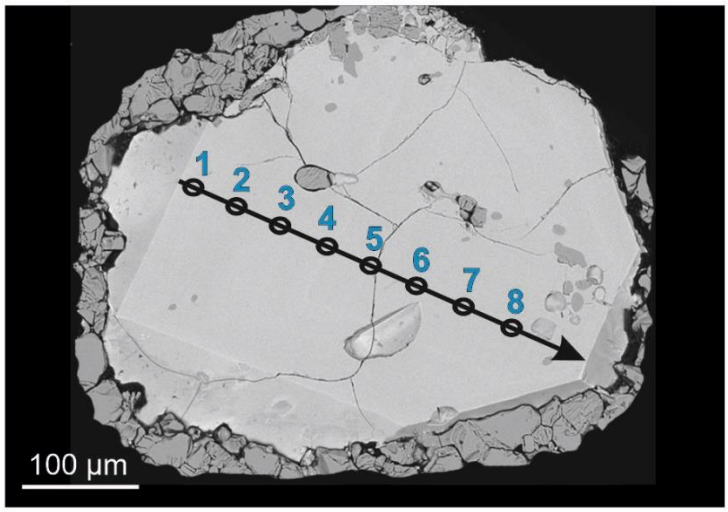


Рис. 3.13. Крупное зерно граната после эксперимента. Стрелкой показано направление исследования РЗЭ в образце (точки анализов см. в Таблице 3.7.). СЭМ-изображение.

Результаты измерений приведены в Таблице 3.5. Содержание Pr невысокое, 0.12 ppm для центра и 0.26 ppm на периферии; Dy 18.85 – 39.34 ppm и Yb 40.64 – 72.80 ppm, для центра и края соответственно. В гранатах из опытов с содержанием карбонатита 1.5 мас.% наблюдаются более высокие содержания средних и тяжелых РЗЭ, а легкие РЗЭ также находятся на нижнем пределе. В центральных частях зерен, в которых содержание CaO находится в интервале 0.59 – 0.94, содержание Dy выше примерно в 1.5 раза (38.20 ppm), а Yb в 3 раза (121.05 ppm). При этом, в периферийных частях зерен концентрации РЗЭ достигают максимальных значений: Dy 52.21 ppm и Yb 164.13 ppm.

Таблица 3.5. Содержание РЗЭ в крупном кристалле граната (ppm), показанном на Рис. 3.13.

Левый край								Правый край
	1	2	3	4	5	6	7	8
La	0.162	0.014	0.014	0.138	0.171	0.099	0.076	0.116
Ce	0.327	0.292	0.346	0.963	0.422	0.300	0.196	0.256
Pr	0.26	0.19	0.20	0.20	0.27	0.20	0.12	0.13
Nd	2.76	1.68	2.30	1.89	1.86	0.95	1.38	1.22
Sm	2.34	1.46	1.12	2.33	1.61	0.75	1.24	0.72
Eu	0.33	0.30	0.31	0.63	0.35	0.32	0.23	0.28
Gd	10.24	8.70	6.68	9.03	9.02	7.28	6.02	4.49
Tb	3.84	3.01	2.69	3.35	3.31	2.58	1.97	1.85
Dy	39.34	26.55	24.20	29.20	26.38	23.02	17.58	18.85
Ho	15.70	11.15	10.21	10.39	10.78	8.44	7.76	7.13
Er	60.70	48.04	40.46	44.86	49.33	38.82	33.93	32.19
Tm	10.08	9.28	8.35	8.66	7.91	7.25	6.58	6.28
Yb	72.80	66.46	56.05	54.35	60.40	48.85	44.90	40.64
Lu	13.85	13.57	11.95	10.72	10.76	9.88	9.25	8.30

В гранате обнаружился весь спектр РЗЭ, содержащихся в исходном карбонатите. На рис. 3.14. показано, что содержание средних и тяжелых РЗЭ резко преобладало над легкими РЗЭ. Примечательно, что содержание всех РЗЭ увеличивается от центра к краю зерен. Общая тенденция увеличения

концентраций РЗЭ от центра кристаллов к краевым зонам связана с постепенным насыщением среды кристаллизации граната редкоземельными элементами – это было спланировано при подготовке опыта: исходные добавки хромита и корунда располагались непосредственно в предполагаемой зоне кристаллизации граната, а источник РЗЭ и кальция (карбонатит) – в отдельном участке образца (см. рис. 2.6, методика эксперимента). Как результат, РЗЭ постепенно оказывались в зоне кристаллизации граната. Процесс переноса часто сопровождался сложными вариациями: осциллирующим поступлением вещества, образованию сложной зональности в гранате типа “мозаичной”, а также вариациями концентраций РЗЭ. Так, заметное понижение содержаний РЗЭ во внешней зоне представительного кристалла, показанного Рис. 3.14, можно связать с резким увеличением скорости роста отдельных секторов кристалла в этот период времени, и кратковременно возникшим недостатком РЗЭ в среде непосредственно около растущих граней кристаллов граната, либо задержкой поступления вещества.

Использование природного карбонатита в опытах моделировало его роль в качестве метасоматического агента, привносящего в горную породу различные элементы. Плавления образца в экспериментах не происходило, т.е. кристаллизация минералов происходила в субсолидусных условиях при участии флюидной фазы. В ходе эксперимента карбонатит разлагался с выделением углекислоты, которая становилась компонентом флюида. Образовавшийся на начальной стадии эксперимента при разложении серпентина водный флюид [Chepurov et al., 2010] в ходе опыта смешивался с продуктами разложения карбонатита, а также взаимодействовал с графитом внешней капсулы. В результате формировался сложный флюид состава C-O-H, обогащенный основными петрогенными компонентами, включая CaO, Cr_2O_3, Al_2O_3, а также широким набором РЗЭ. Породообразующие компоненты карбонатита, среди которых количественно преобладает CaO постепенно поступали в основную массу образца.

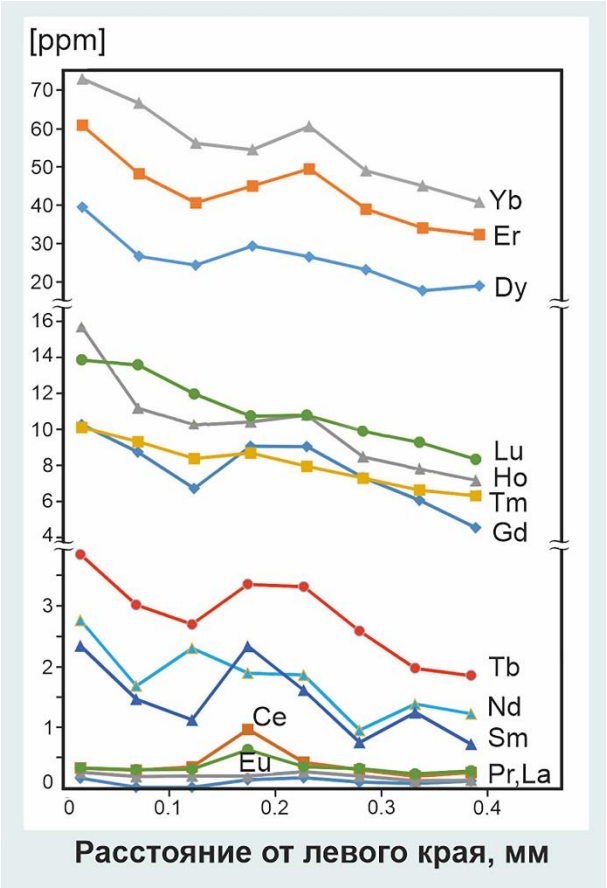


Рис. 3.14. Распределение РЗЭ в гранате (см. табл. 3.7.); левый край является внешней зоной зерна.

Механизм роста кристаллов граната в эксперименте представляет собой один из случаев образования так называемых “метакристаллов”. Как известно, к ним относят идиоморфные кристаллы, выросшие метасоматическим путем в твёрдой среде и разрастаются благодаря окружающим их тонким капиллярным плёнкам питающего раствора, замещая окружающие минералы [Григорьев, Жабин, 1975]. В пленке раствора, окружающей метакристалл, происходит привнос и сопряженный вынос вещества в соответствии с конкретным химическим характером минералообразования. Полученные кристаллы граната представлены крупными зернами с хорошо оформленными ростовыми гранями и четкими границами с основной массой. Флюид состава C-O-H в ходе проведенных экспериментов находился в интерстициях между зернами минералов, являясь питающей средой для роста

кристаллов граната. Межзерновое пространство хорошо прослеживается на приведенных микрофотографиях и СЭМ-изображениях (Рис. 3.3., 3.6., 3.8.). Петрогенные компоненты и РЗЭ присутствовали во флюиде и двигались во флюидной фазе в объеме образца. Как уже было отмечено выше, транспортировка компонентов флюидом имела сложный и часто неравномерный характер, что демонстрируют случаи прямой или обратной зональности в кристаллах граната из проведенных экспериментов.

Результаты экспериментов продемонстрировали кристаллизацию высокохромистого субкальциевого пиропа, содержащего широкий набор РЗЭ, в ассоциации с фазами, близкими по составу минералам природных дунит-гарцбургитов: высокомагнезиальный оливин, преобладающий в основной массе образцов, ассоциировал с ортопироксеном и хромистой шпинелью. Гранат, кристаллизующийся в экспериментах, по составу очень близок к природным образцам из включений в природных алмазах. Гранат в экспериментах захватывал легкие РЗЭ в концентрациях, близких к таковым, которые обнаруживают в природных гранатах, а тяжелые РЗЭ в концентрациях выше природных. Поведение РЗЭ в целом согласуется с известными экспериментальными данными по коэффициентам распределения гранат/расплав (Рис. 3.15.) [Green et al., 2000; Le Roex et al., 2003; Tuff, Gibson, 2007; Dasgupta et al., 2009]. В полученных гранатах еще более контрастное распределение РЗЭ с резким преобладанием тяжелых РЗЭ, что требует более высоких коэффициентов распределения между гранатом и метасоматическим агентом, который в нашем случае был флюид. При этом мы не обнаружили, что легкие РЗЭ в заметном количестве вошли в структуру других минералов в наших опытах. Наблюдаемая в наших гранатах отрицательная Eu аномалия не характерна для природных перидотитовых гранатов и, скорее всего, обусловлена составом флюида. Флюид в эксперименте имел многокомпонентный состав системы C-O-H, 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 может объяснить 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. 3.15.).

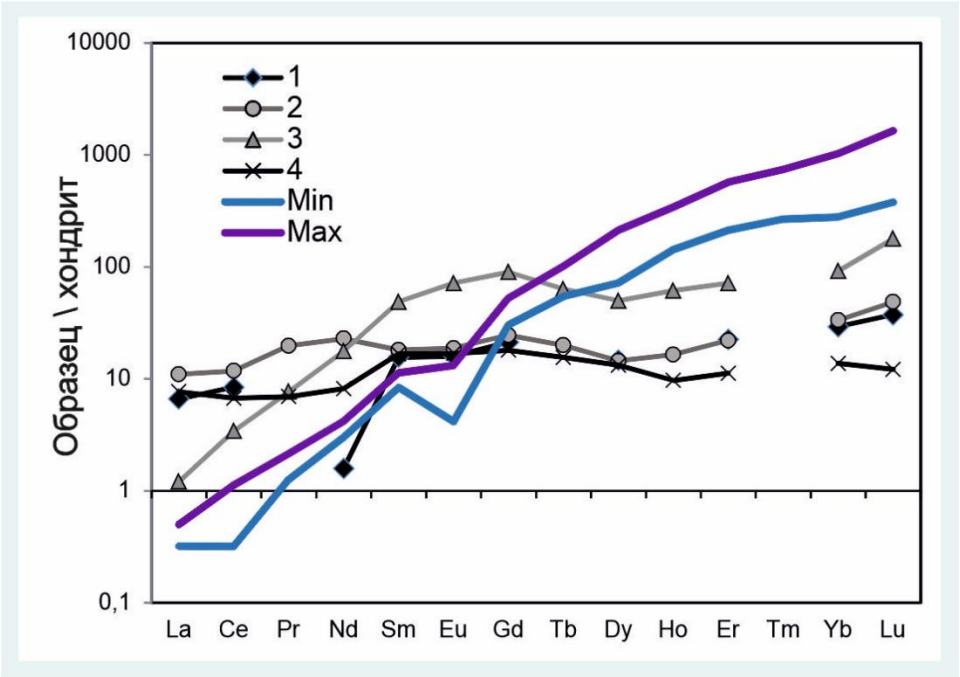


Рис. 3.15. Рассчитанные составы гранатов в равновесии с карбонатитовым расплавом в сравнении с гранатами из опытов с добавками 0.5 мас.% (Min) и 1.5 мас.% (Max) карбонатита. Номера линий 1-4, данные взяты из работ: 1- гранат/карбонатит [Dasgupta et al., 2009]; 2- гранат/кимберлит [Le Roex et al., 2003]; 3- гранат/базанит [Green et al., 2000]; 4- гранат/пикрит [Tuff, Gibson, 2007].

Кривые распределения нормированных на состав хондрита РЗЭ в гранате имеют пологую форму с положительным наклоном в сторону тяжелых РЗЭ (Рис. 3.16.). Форма кривой практически идентична как для центральной, так и для периферической зон граната, при этом есть разница в абсолютных концентрациях РЗЭ: содержание РЗЭ увеличивается от центра к краю зерна. Увеличение концентрации РЗЭ во внешних зонах граната по сравнению с

центром можно объяснить постепенным транспортом элементов флюидом в ходе эксперимента.

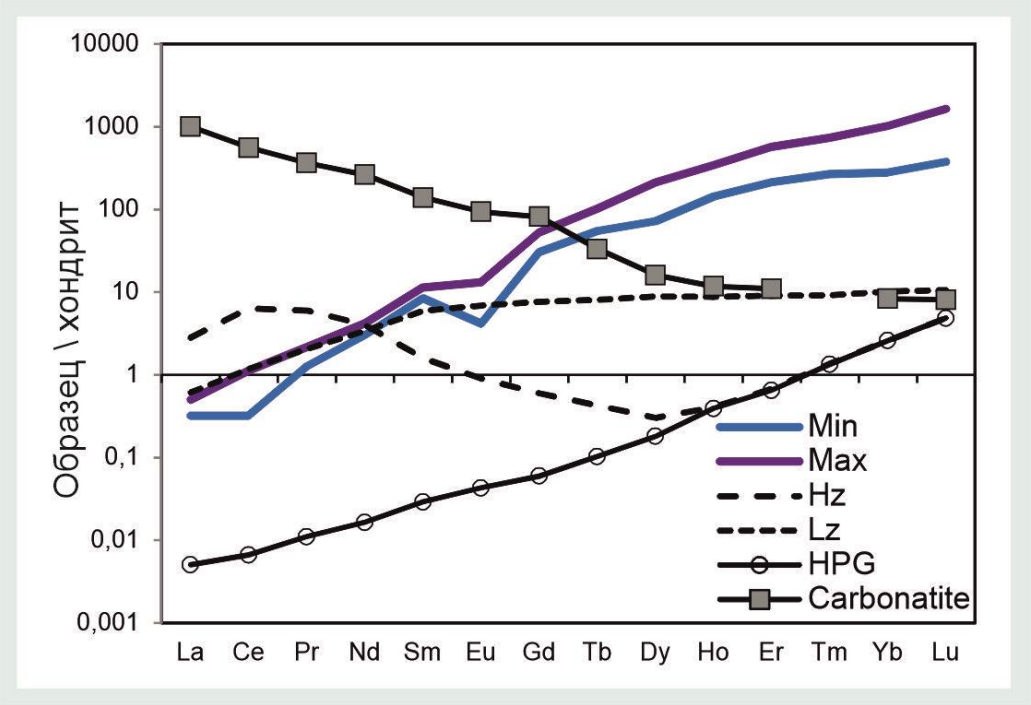


Рис. 3.16. Кривые распределения РЗЭ в гарцбургитовых (Hz) и лерцолитовых (Lz) гранатах из ксенолитов кимберлитовой трубки “Удачная” [Pokhilenko et al., 2015] и "гипотетических дометасоматических" гранатах (HPG) [Gibson, 2017] в сравнении с синтезированными гранатами с добавками 0.5 мас.% (Min) и 1.5 мас.% (Max) карбонатита, также показан использованный в экспериментах природный карбонатит (Carbonatite).

Перенося полученные экспериментальные результаты на природные объекты, следует учитывать специфику состава метасоматического флюида. Проведенные эксперименты демонстрируют, что в ультраосновной системе флюид состава C-O-H активно участвует в процессе кристаллизации субкальциевого хромистого граната и переноса РЗЭ. Наблюдаемое преобладание тяжелых над легкими РЗЭ в составе кристаллизующегося граната отражает особенности избирательного захвата гранатом различных РЗЭ. В природных условиях, соотношение легкие/тяжелые РЗЭ во флюиде

скорее всего может иметь значительные вариации, что вероятнее всего и приводит к широким вариациям формы кривой распределения РЗЭ – от пологой до синусоидальной с ярко выраженным максимумом в области легких РЗЭ, который может смещаться практически до Sm: так, в использованном в работе карбонатите соотношение Ce/Yb составляло около 264, а природный флюид мог иметь соотношение, например, на порядок выше. Рассчитанный в работе [Shchukina et al, 2017] метасоматический агент в равновесии с гранатами с синусоидальным распределением РЗЭ может иметь Ce/Yb отношение порядка 7700. Определенным образом могут влиять еще ряд факторов, такие как количество одновременно кристаллизующего граната или соотношение гранат/клинопироксен, что неизбежно влияет на соотношение легкие/тяжелые РЗЭ в среде.

В ходе экспериментов не наблюдалось гранатов с синусоидальным распределением РЗЭ, тем не менее полученные результаты дают хороший задел для проведения дальнейших опытов в сложных РЗЭ-содержащих системах, учитывая различные геологические модели. На рис. 3.16 видно, что наклон кривой распределения РЗЭ в синтезированном гранате имеет сходство с кривой «гипотетического дометасоматического граната» [Gibson, 2017]. Основное отличие "гипотетического дометасоматического граната" состоит в том, что кривая в гранатах из опытов смещена вверх в область более высоких содержаний РЗЭ, что можно объяснить более высоким содержанием РЗЭ в использованной системе. Считается, что трансформация кривой «гипотетического дометасоматического граната» и формирование различных типов распределения РЗЭ, характерных для перидотитовых гранатов, связана с метасоматическим воздействием карбонатных расплавов и сопутствующих флюидов [Stachel et al., 1998; Viljoen et al., 2014; Shu, Brey, 2015; Похиленко и др., 2015]. Процесс объясняется увеличением содержания легких РЗЭ в «гипотетическом дометасоматическом гранате», отражающим внедрение метасоматического агента, обогащенного легкими РЗЭ, а выраженный

положительный наклон от Dy к Lu в гарцбургитовых гранатах с синусоидальным распределением РЗЭ интерпретируется как «память» об этом дометасоматическом этапе [Stachel et al., 1998; Taylor et al., 2003; Gibson, 2017].

Метасоматические флюиды, отделяясь от различных по составу расплавов и взаимодействуя с породами верхней мантии, могут значительно эволюционировать и изменять свой состав. На сегодняшний день большинством исследователей принимается концепция, что эти флюиды имеют сложный состав, включая такие компоненты как H_2O, CO_2, CH_4 и другие элементы [Klein-BenDavid et al., 2004; Zedgenizov et al., 2007, 2009, 2020; Shirey et al., 2013; Gubanov, Zedgenizov, 2023]. Возможности различных по составу флюидов транспортировать петрогенные компоненты пока не нашли однозначной трактовки. Высказывалось мнение, что возможности флюидов преимущественно водного состава ввиду низкой растворимости в них основных элементов должны иметь ограниченный эффект при метасоматическом преобразовании минералов в перидотитах [Eggler, 1987] и соответственно, водные флюиды лишь незначительно могут влиять на процессы образования природных гранатов, а также на степень обогащения гранатов редкими элементами [Stachel et al., 1998]. Прямые эксперименты показывают заметную растворимость SiO_2 в чисто водном флюиде при высоких P–T параметрах [Watson, Wark, 1997]. Проведенные эксперименты по синтезу граната подтвердили возможность кристаллизации граната при участии флюида сложного состава – изначально преимущественно водного флюида, превращающегося в более сложный состав системы C-O-H. Эти данные указывают на возможность широкой вариации условий образования хромистых гранатов, ассоциирующих с природным алмазом, в метасоматических процессах в мантии Земли.

Выводы

Проведено экспериментальное изучение роли карбонатита при кристаллизации хромистого субкальциевого пиропа в ассоциации с высокомагнезиальным оливином (форстеритом), ортопироксеном (энстатитом) и хромистой шпинелью при давлении 5 ГПа и температуре 1300 °С. В качестве исходных компонентов использовались природный серпентин, хромит, корунд и РЗЭ-содержащий природный карбонатит из месторождения Снэп-лейк, Канада. Кристаллизация граната происходила в субсолидусных условиях по реакции взаимодействия ортопироксена и шпинели в присутствии флюида состава С-О-Н. Эксперименты показали, что все редкоземельные элементы, присутствовавшие в исходном карбонатите, переносились во флюиде и были обнаружены в синтезированном гранате. Гранаты, полученные в опытах, по составу основных компонентов близки к пиропам из включений гарцбургитового парагенезиса в природных алмазах. Такие гранаты чаще всего демонстрируют синусоидальную форму кривой распределения РЗЭ с выраженным преобладанием легких РЗЭ. Синтезированные гранаты демонстрируют зависимость распределения с преобладанием тяжелых РЗЭ, а кривая распределения РЗЭ в новообразованных гранатах имеет положительный наклон в сторону тяжелых РЗЭ. Результаты продемонстрировали предпочтительное вхождение тяжелых РЗЭ в субкальциевый хромистый пироп, что хорошо согласуется с литературными данными по гранатам других типов. В синтезированных гранатах содержание легких РЗЭ близко к гранатам из перидотитов. Проведенное исследование конкретизирует представление об эволюции хромистых пиропов, 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 пиропов, содержащих широкий набор РЗЭ. Одним из важных результатов данного исследования является

кристаллизация гранатов, составы которых на диаграмме CaO/Cr_2O_3 находятся в переходной области от гарцбургит-лерцолитовых к верлитовым гранатам. Таким образом, представленными в работе экспериментальными результатами дополнена диаграмма CaO/Cr_2O_3 составами гранатов-аналогов природных образцов из включений в алмазах из различных месторождений мира и показаны возможные условия их образования.

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

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

Так называемое синусоидальное распределение РЗЭ, характерное для гранатов, ассоциирующих с алмазом [Shimizu, Richardson, 1987; Шимизу и др., 1997; Stachel et al., 2004; Logvinova et al., 2005; Stachel, Harris, 2008] и являющееся одним из критериев оценки алмазоносности кимберлитов, отчетливо показывает количественное преобладание легких РЗЭ над тяжелыми РЗЭ. 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]. По этой причине был выбран элемент Sm для предварительного определения возможных пределов содержания легких РЗЭ в гранате. В настоящем разделе представлены результаты экспериментов по кристаллизации хромистых гранатов с добавлением в ростовую систему редкоземельного элемента Sm и изучение внутренней структуры полученных образцов.

В результате проведенных экспериментов при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС были получены образцы, содержащие крупные зерна граната. Основная масса образцов представлена фазами: оливин, ортопироксен и шпинель. Кристаллы граната малинового цвета имеют хорошую огранку. Размер отдельных кристаллов достигает 1 мм в поперечнике (Рис. 4.1б). В гранате нередко присутствуют включения, главным образом оливина (Рис. 4.1а). В зернах граната наблюдается много трещин, а границы между соседними зернами граната обычно четкие. Синтезированная шпинель встречается как межзерновом пространстве (Рис. 4.1б), так и в виде

включений в гранате. Многочисленные каверны в межзерновом пространстве указывают на присутствие значительного количества флюидной фазы в эксперименте, в присутствии которой происходила кристаллизация минералов (Рис. 4.1г).

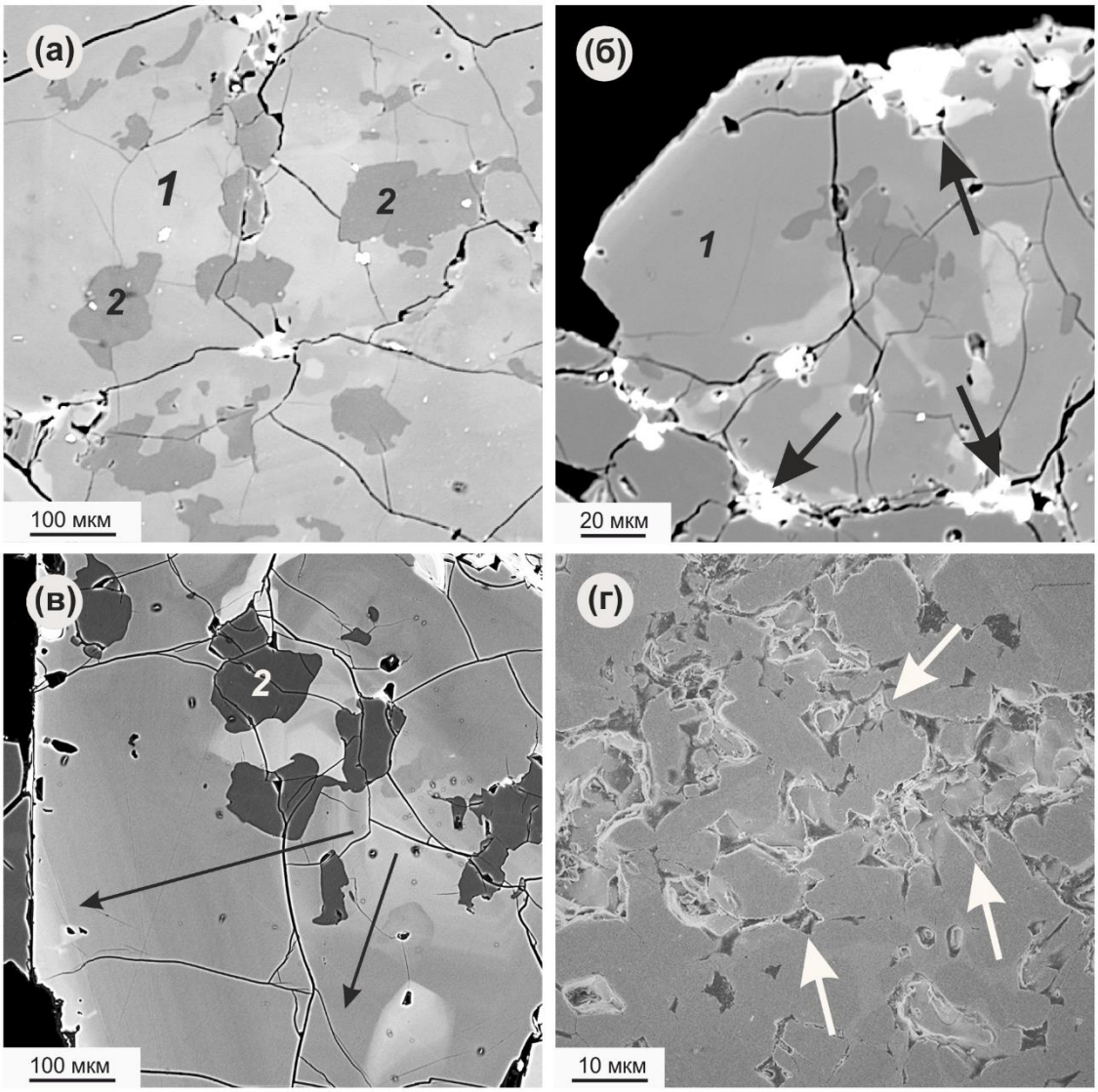


Рис. 4.1. Микрофотографии образцов после экспериментов при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС: а) зерно граната (1) содержащее многочисленные включения оливина (2); б) зерна синтезированной шпинели (светлые участки, указанные черными стрелками) по периферии крупного зерна граната; в) ростовая зональность в крупном зерне граната (указано черными стрелками); г) многочисленные каверны в образце (указано светлыми стрелками). СЭМ-изображение.

В экспериментах первой серии Sm был добавлен в небольших концентрациях (см. Глава методика эксперимента). Состав граната приведен в таблице 4.1. Синтезированный гранат характеризуется стабильной примесью Sm, не превышающей 0.35 мас.% Sm_2O_3.

Таблица 4.1. Представительные химические анализы граната, синтезированного с добавлением в систему малых концентраций Sm, при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС

Компонент	1	2	3	4	5	6
SiO_2	43.09	43.05	42.94	43.03	42.53	42.76
TiO_2	0.15	0.12	0.15	0.10	0.14	0.13
Sm_2O_3	**0.28**	**0.24**	**0.17**	**0.21**	**0.35**	**0.30**
Al_2O_3	20.12	19.90	20.46	21.19	17.56	19.23
Cr_2O_3	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

В экспериментах второй серии Sm был добавлен в больших концентрациях (см. Глава методика эксперимента). Гранат характеризуются высоким содержанием Sm, достигающим 2.34 мас.% Sm_2O_3. В синтезированных гранатах наблюдается зональность, выраженная в обогащении Sm внешних зон кристаллов (Рис. 4.2.). В некоторых зернах граната ростовая зональность выражена настолько заметно, что разница в содержаниях Sm в центральной зоне и на периферии достигает 1 мас.% Sm_2O_3 (таблица 4.1).

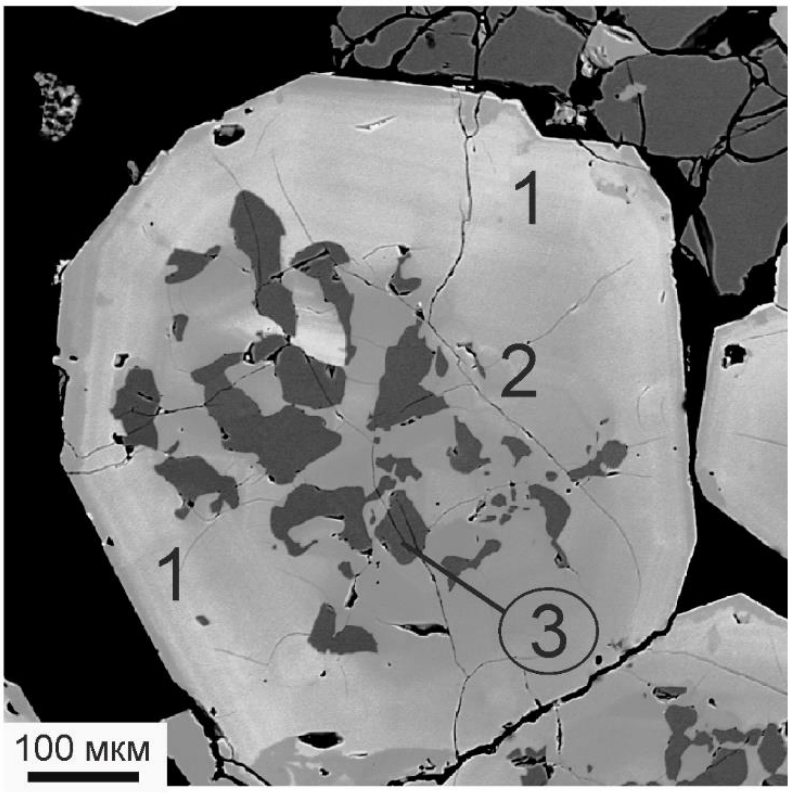


Рис. 4.2. Микрофотография зонального кристалла граната. Внешние светлые зоны (1) обогащены Sm по сравнению с центром кристалла (2) (Таблица 4.2.). В гранате присутствуют включения оливина (3). СЭМ-изображение.

Таблица 4.2. Химический анализ зонального граната, синтезированного с добавлением в систему больших концентраций Sm при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС

	Центр зерна		Промежуточная область зерна		Внешний край зерна	
	1	2	3	4	5	6
SiO_2	42.69	42.48	42.09	41.77	41.62	40.00
MgO	23.32	23.34	21.55	20.91	21.74	17.07
CaO	4.08	4.27	6.69	6.94	5.68	11.54
FeO	3.45	3.48	3.22	3.25	3.51	2.42
MnO	0.39	0.42	0.37	0.37	0.44	0.26
Al_2O_3	18.84	18.71	18.36	16.55	16.96	10.74
Cr_2O_3	6.09	6.27	6.41	8.34	7.46	14.88
Sm_2O_3	**0.77**	**0.91**	**1.06**	**1.38**	**1.89**	**2.34**
Сумма	99.63	99.87	99.74	99.50	99.28	99.26
Si	3.037	3.024	3.023	3.037	3.030	3.040
Mg	2.474	2.477	2.307	2.266	2.359	1.934
Ca	0.311	0.326	0.515	0.541	0.443	0.940
Fe++	0.206	0.207	0.193	0.198	0.213	0.154
Mn	0.023	0.025	0.023	0.022	0.027	0.016
Al	1.579	1.570	1.554	1.418	1.455	0.962
Cr	0.343	0.353	0.364	0.479	0.429	0.894
Sm	0.019	0.022	0.026	0.035	0.047	0.061
Yb	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Сумма	7.992	8.004	8.005	7.997	8.004	8.001
* Cr#	0.178	0.184	0.190	0.253	0.228	0.482

* Cr# = Cr/(Al+Cr)

На Рис. 4.3. показано, что количество самария в гранате неоднозначно зависит от его хромистости, Cr/(Al+Cr), возрастая с ростом последней в интервале ~ 0.18-0.5 и после ~ 0.4, при этом уменьшаясь в интервале ~ 0.25-0.4.

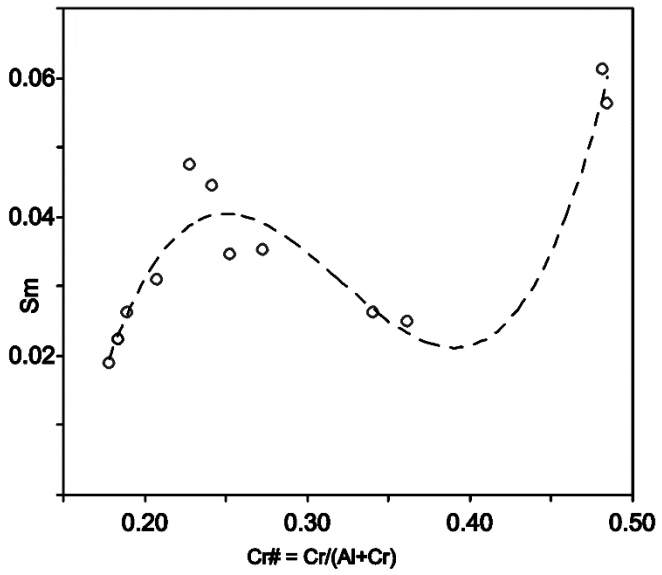


Рис. 4.3. Соотношение количества Sm (ф.е.) в гранате и его хромистости. Пунктирная линия – аппроксимация точек полиномом третьей степени.

Процесс преобразования вещества в эксперименте происходил в два основных этапа. На начальном этапе эксперимента, при достижении температуры около 700 ºС, исходный серпентин разлагался с образованием основных фаз – оливина, ортопироксена и выделением флюида преимущественно водного состава [Ulmer, Trommsdorff, 1995]. В ходе эксперимента, при рабочих P-T параметрах, перенос компонентов в образце осуществлялся во флюиде, который приобретал более сложный состав главным образом за счет того, что использовалась открытая схема сборки с графитовой капсулой. В результате флюидная фаза имела состав C-O-H. При этом, рост граната происходил из флюида, в котором присутствовал добавленный в исходную шихту Sm. Вероятнее всего, наблюдаемая ростовая зональность в гранате отражает процесс постепенного, при этом часто неравномерного насыщения зоны кристаллизации, т.к. поступление вещества в процессе синтеза граната происходило через межзерновое пространство в образце. В результате, внешние зоны кристаллов граната оказались более обогащены Sm. Проведенные опыты подтверждают способность флюида состава C-O-H служить транспортом высоких концентраций легких РЗЭ при

кристаллизации хромистого пиропа. Наблюдаемое увеличение содержания Sm в кристаллах граната согласуется с увеличением содержания Sm в ростовой среде.

Выводы

Было показано, что при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС в системе серпентин-хромит-корунд-Sm происходит кристаллизация граната, формирующего достаточно крупные сростки отдельных зерен. Гранат содержит значительное количество включений оливина. Химический состав синтезированного граната по главным петрогенным компонентам близок к субкальциевому хромистому пиропу, встречающемуся совместно с природным алмазом [Соболев и др., 1969]. Показана возможность формирования зонального распределения Sm в синтезированном гранате, выраженная в обогащении периферии кристаллов по сравнению с их центром. Такая зональность связана с условиями сборки ЯВД, когда перенос вещества в зону кристаллизации граната осуществлялся постепенно флюидом в ходе эксперимента. Синтезированный гранат характеризуются очень высокой примесью Sm, достигающей 2.34 мас.% Sm_2O_3, что превышает известные концентрации легких РЗЭ в природных гранатах. Полученные результаты с Sm (из числа легких РЗЭ) в системе, в которой отсутствуют тяжелые РЗЭ подтверждают возможность вхождения значительных количеств легких РЗЭ в хромистый пироп. Выполненное исследование подтверждает существующие в литературе предположения о высоких содержаниях легких РЗЭ в среде кристаллизации, которые способны приводить к повышенному содержанию легких РЗЭ в перидотитовых гранатах алмазоносных парагенезисов в процессах мантийного метасоматоза при участии флюидной фазы.

4.2. Кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа 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 редкоземельных элементов в одинаковых весовых количествах (см. Глава методика эксперимента): Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu. В продуктах опытов зафиксирована ассоциация оливин + гранат + ортопироксен + новообразованная шпинель. Количественно преобладающей фазой был оливин существенно форстеритового состава. Низкожелезистый ортопироксен представлен удлиненными зернами, равномерно распределенными по всему образцу. Новообразованная шпинель образовывала редкие ограненные зерна размером до 0.1 мм. Гранат малинового цвета образовывался в основной массе по всему объему образца как в виде отдельных зерен, так и их кластеров (Рис. 4.4.).

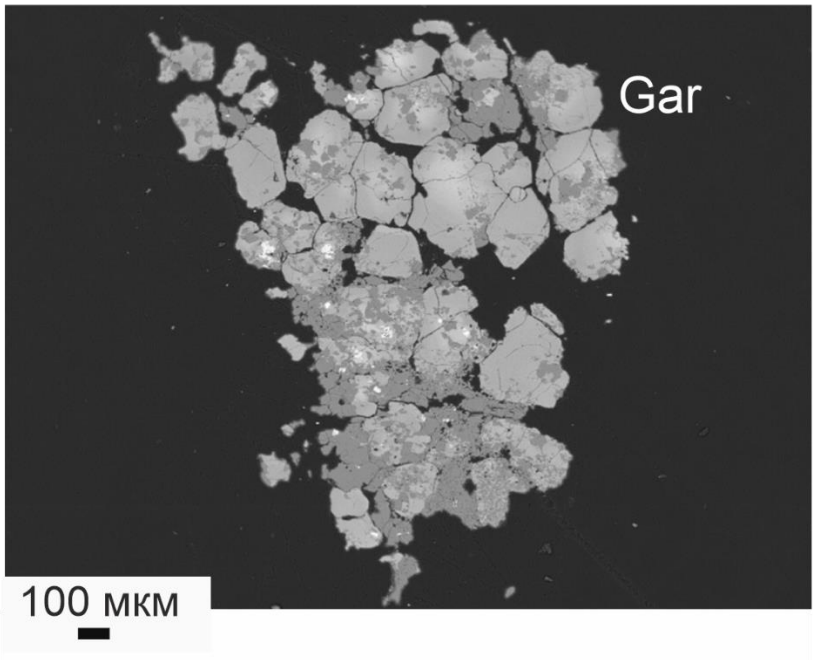


Рис. 4.4. Общий вид зерен граната (Gar) в образце после эксперимента. Зерна оливина были частично удалены для лучшей демонстрации граната. СЭМ-изображение.

В гранате присутствует различное количество включений оливина (Рис. 4.5., 4.6.).

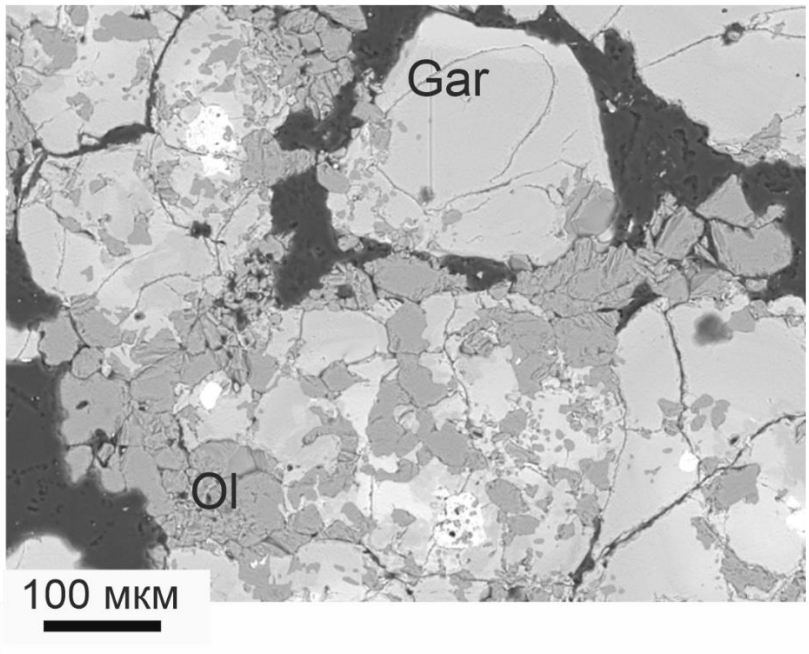


Рис. 4.5. Детализированный вид образца: зерна граната (Gar) содержат большое количество включений оливина (Ol); зерно граната в верхней части микрофотографии без выраженной зональности и включений других минералов. СЭМ-изображение.

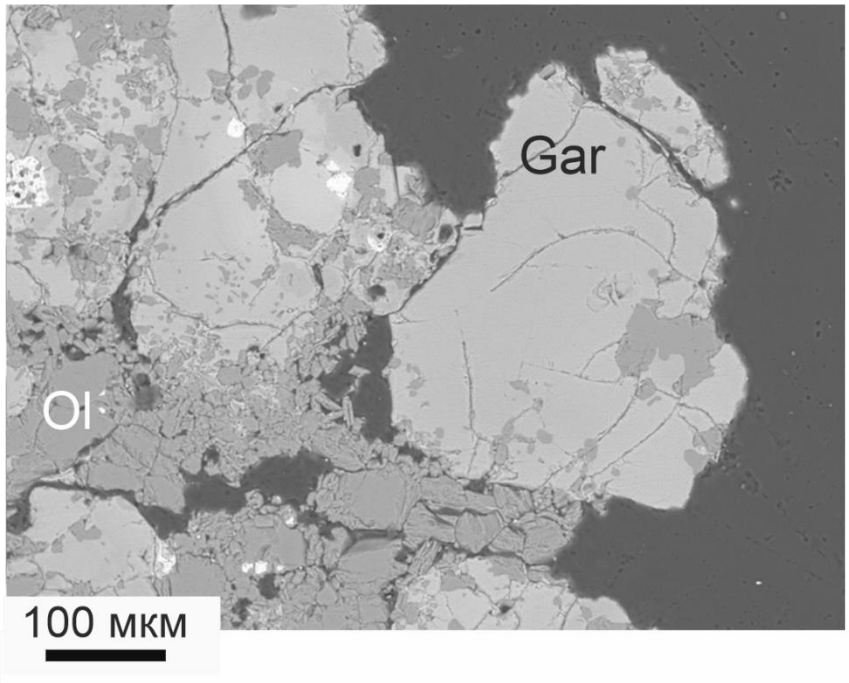


Рис. 4.6. Детализированный вид образца: зерно граната (Gar) практически без включений. СЭМ-изображение.

Гранат представляет собой высокохромистый субкальциевый пироп с низким содержанием железа; содержание Cr_2O_3, CaO и FeO: 10.15-11.21, 0.06–0.11 и 3.01–3.39 мас.%, соответственно. Микрозондовым анализом в гранате обнаруживается значительное количество РЗЭ. Представительные химические анализы граната приведены в Таблице 4.3.

В режиме элементного сканирования можно наблюдать распределение отдельных РЗЭ в кристаллах граната (Рис. 4.7.). Следует отметить, что интенсивность Pr и Sm невелика, а их распределение наиболее равномерно по зернам. Другие РЗЭ демонстрируют заметно более высокую интенсивность окраски и неоднородность распределения.

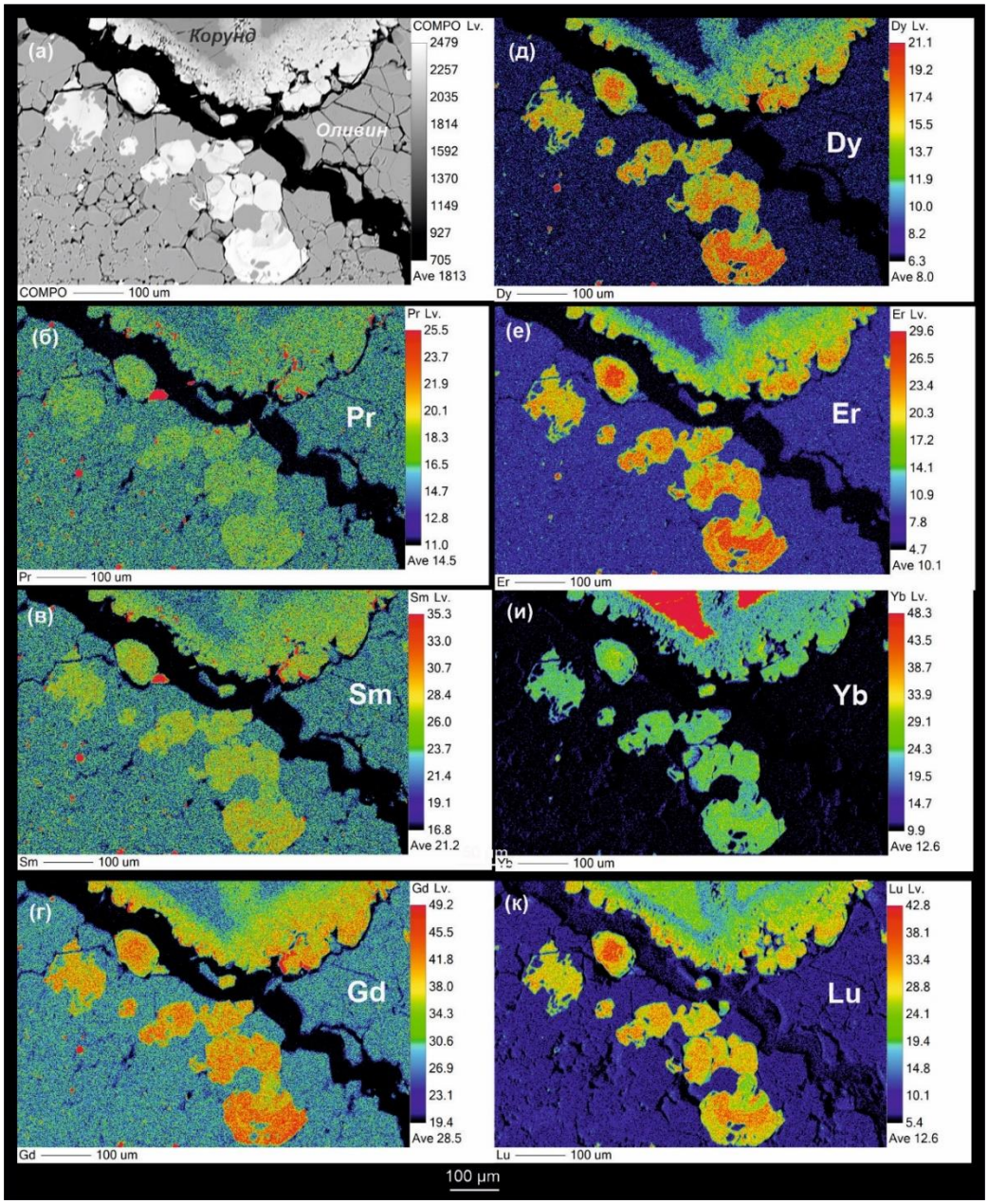


Рис. 4.7. Зерна зонального граната, кристаллизовавшегося в основной массе образца. Распределение легких РЗЭ (Pr, Sm) наиболее равномерное; для Er, Yb, Lu наблюдается неоднородность распределения. Исходное зерно корунда частично замещено новообразованным гранатом.

В отдельных крупных зернах граната были отмечены контрастные участки (рис. 4.8.), соответствующие наиболее высоким концентрациям РЗЭ. Суммарное содержание всех семи РЗЭ достигло 7.12 мас.% (табл. 4.3). Максимальное количество РЗЭ соответствует минимальному содержанию Al в тех же зонах.

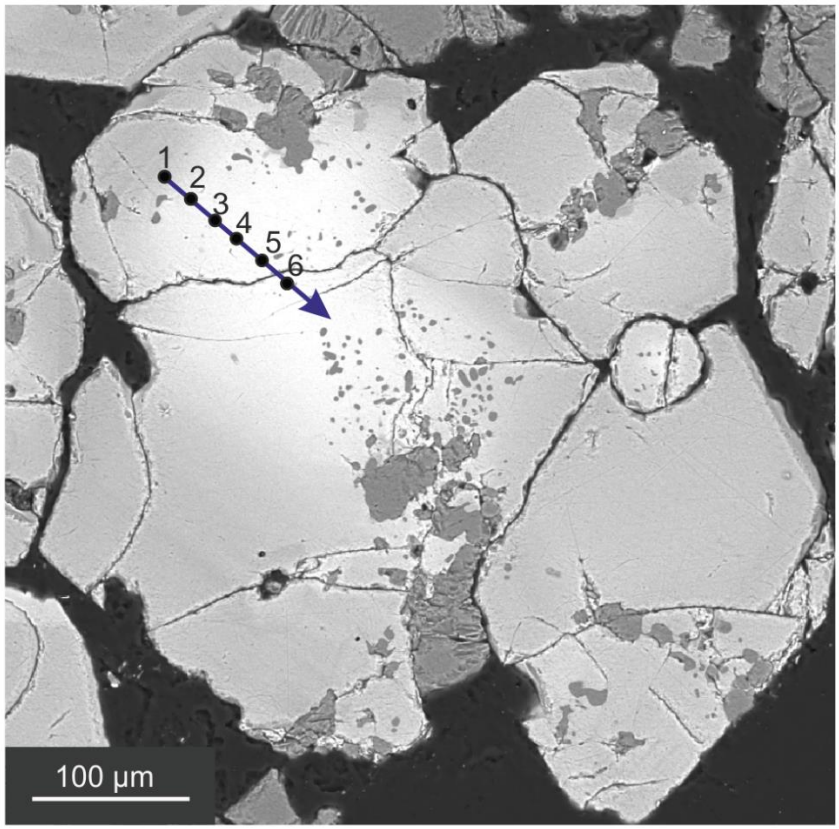


Рис. 4.8. Микрофотография зонального кристалла граната, СЭМ-изображение. Светлые участки кристалла наиболее обогащены РЗЭ. Точки составов приведены в Таблице 4.3.

Таблица 4.3. Представительные составы зонального зерна граната (Рис. 4.8.) после эксперимента с большими добавками РЗЭ (мас.%).

	Точки сканирования, Рис. 4.9					
	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_2O_3	14.77	13.74	13.91	13.12	13.22	13.13
Cr_2O_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_2O_3	н.о.	0.02	0.01	н.о.	0.01	н.о.
Sm_2O_3	0.07	0.09	0.05	0.13	0.14	0.11
Gd_2O_3	0.18	0.30	0.31	0.29	0.29	0.31
Dy_2O_3	0.68	0.79	0.79	0.88	0.92	0.92
Er_2O_3	1.00	1.14	1.25	1.34	1.45	1.55
Yb_2O_3	1.08	1.23	1.37	1.48	1.67	1.76
Lu_2O_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**
Si	3.010	3.018	3.013	3.016	3.017	3.021
Ti	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003	0.002
Al	1.279	1.200	1.209	1.155	1.161	1.166
Cr	0.590	0.640	0.624	0.662	0.630	0.628
Fe++	0.198	0.193	0.200	0.193	0.202	0.203
Mn	0.017	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Mg	2.796	2.804	2.803	2.809	2.812	2.791
Ca	0.007	0.007	0.006	0.008	0.007	0.007

Pr	н.о.	0.001	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Sm	0.002	0.002	0.001	0.003	0.003	0.003
Gd	0.004	0.007	0.007	0.007	0.007	0.008
Dy	0.016	0.019	0.019	0.021	0.022	0.022
Er	0,023	0.027	0.029	0.031	0.034	0.037
Yb	0.024	0.028	0.031	0.034	0.038	0.040
Lu	0.033	0.038	0.042	0.045	0.053	0.056
S_Cat	8.002	8.000	8.003	8.002	8.005	7.997
Fe#++	6.61	6.44	6.66	6.43	6.70	6.78

Примечание: Fe# = 100Fe/Fe+Mg

Гранаты из экспериментов представляют собой хорошо ограненные кристаллы преимущественно ромбододекаэдрического габитуса, независимо от содержания РЗЭ в системе. Это подтверждает возможность кристаллизации субкальциевого хромистого пиропа из высоконасыщенной РЗЭ среды. Для синтезированного граната характерна зональность роста и РЗЭ-зональность. Чаще всего в гранате наблюдается РЗЭ-зональность в виде снижения содержания РЗЭ от центра к краю кристаллов (рис. 4.7., 4.8.). Наблюдаемая зональность является результатом изменения количественных соотношений различных элементов (Cr/Al/Ca/РЗЭ и др.) во флюиде, принимая во внимание, что флюид проникал через межзерновое пространство в образце. Можно предположить, что зональность РЗЭ в данной серии опытов в значительной степени зависела от расположения источника РЗЭ в образце относительно зоны кристаллизации граната – РЗЭ в исходном образце располагались непосредственно в зоне, где образовался гранат. Таким образом, именно центральные зоны кристаллов, соответствующие начальным стадиям эксперимента, оказались наиболее обогащенными РЗЭ (Рис. 4.8.). Стоит отметить, что рассматриваемые случаи типичны в большей степени для экспериментальных образцов, т.к. в природных гранатах обычно наблюдается

равномерное распределение химических компонентов. Тем не менее, продемонстрированные возможности формирования как прямой, так и обратной зональности в синтетических хромистых пиропах позволяют моделировать известные случаи ярко выраженной зональности в мантийных пиропах [Ivanic et al., 2012].

При равной концентрации различных РЗЭ в исходной шихте их количество в гранате отчетливо зависит от размера ионного радиуса, соответственно, от атомного веса (см. Рис. 4.9.). Это согласуется с данными о предпочтительном вхождении тяжелых РЗЭ в структуру граната по сравнению с легкими РЗЭ [Van Westrenen et al., 2000; Gieré et al., 2011; Burgess, Harte, 2004; Stachel et al., 1998].

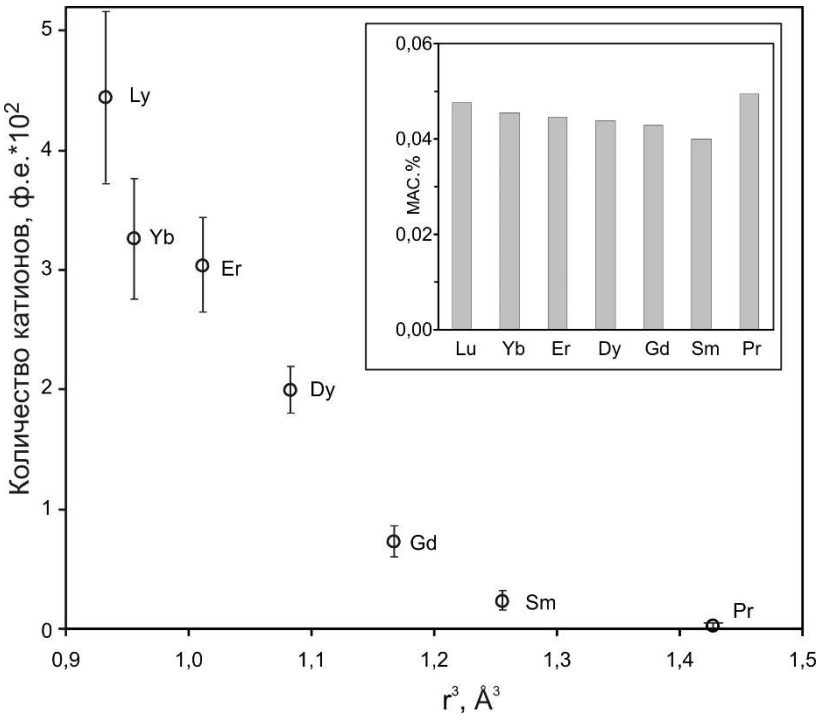


Рис. 4.9. Зависимость формульных количеств РЗЭ в гранате (средние значения по всем анализам из табл. 4.3.) от куба их ионного радиуса. Прямыми отрезками обозначен интервал 2σ. Ионный радиус для координации 8 по [Shannon, 1976]. На врезке показана гистограмма заданных массовых процентов РЗЭ в исходной шихте.

На рис. 4.10. показана синусоидальная кривая распределения РЗЭ в типичном природном гранате из кимберлитовой трубки Мир. Результаты наших экспериментов показаны точками, которые соответствуют добавкам разных РЗЭ в исходную шихту. Идея экспериментов состояла в том, чтобы синтезировать гранаты, содержание РЗЭ в которых перекрывает широкий диапазон значений, известных для природных гранатов из перидотитов. Это подкрепляет идею о том, что субкальциевые хром-пиропы с любым содержанием РЗЭ, известным для природных гранатов, могут кристаллизоваться из флюида состава C-O-H, богатого РЗЭ. Полученные экспериментальные данные позволяют моделировать различные особенности распределения РЗЭ в природных гранатах и оценивать реальное содержание РЗЭ во флюиде или системе в целом.

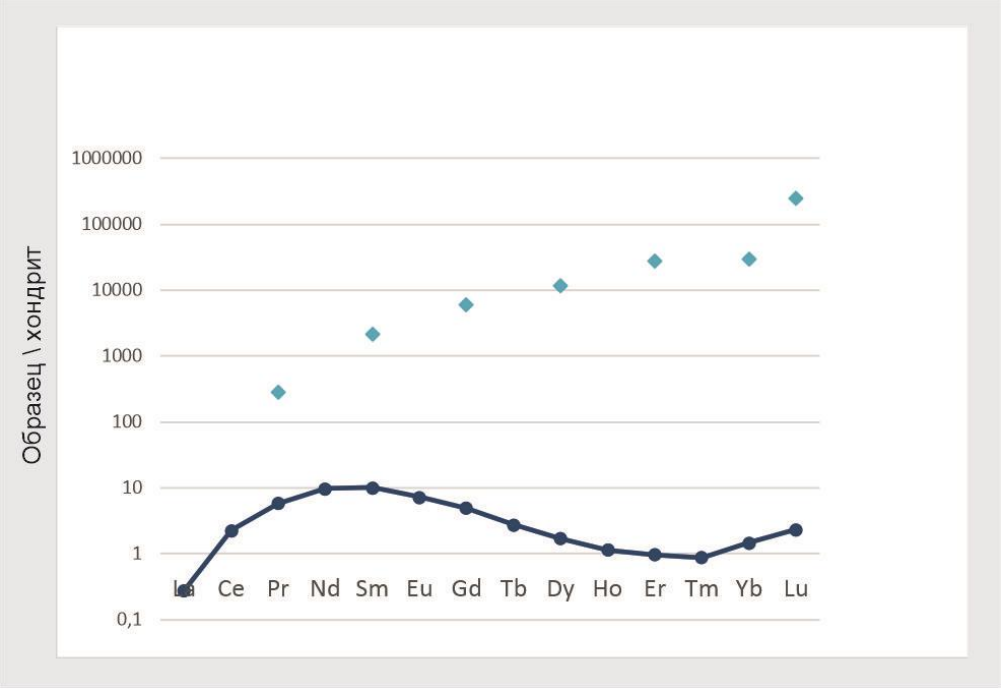


Рис. 4.10. Распределение РЗЭ в гранатах: положение точек соответствует концентрациям РЗЭ в синтезированных гранатах (нормализованные к хондриту). Синусоидальная кривая распределения РЗЭ для природного граната из алмазных включений месторождения Мир (Якутия).

Выводы

Показана кристаллизация субкальциевого хромистого пиропа в модельном гарцбургите из флюида состава C-O-H в системе, в которой присутсвует большое содержание легких, средних и тяжелых РЗЭ (Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Lu). Суммарное содержание РЗЭ в гранате превышает 7 мас.%. Гранаты демонстрируют преобладание тяжелых над легкими РЗЭ, подтверждая данные по гранатам других типов, что вхождение РЗЭ в хромпироп сильно зависит от ионного радиуса. Результаты опытов продемонстрировали, что субкальциевые хромистые пиропы с любым содержанием РЗЭ, известным для природных гранатов, могут образовываться из флюида состава C-O-H, богатого различными РЗЭ. Предполагается, что эволюция флюида состава C-O-H и его обогащение РЗЭ в процессах мантийного метасоматоза способно создавать условия для кристаллизации субкальциевых хромистых гранатов, ассоциирующих с природным алмазом.

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

5.1. Предыстория вопроса

Редкие элементы могут присутствовать в минерале в результате различных процессов, таких как: поверхностная адсорбция, когда чужеродные ионы удерживаются в диффузионном слое на поверхности минерала [Suzuki, 1987]; окклюзия с адсорбцией примесей с поверхности, в том числе в виде флюидных и расплавных включений, и последующим их перекрытием слоями кристаллической структуры [Watson, 1996]. Менее распространен вариант, когда редкий элемент занимает позицию между основными узлами кристаллической решетки минерала. При этом если атомы микроэлемента отличаются по размеру от основных атомов решетки и присутствуют в достаточном количестве, будет происходить деформация и небольшое изменение размеров кристаллической решетки минерала. Наиболее общий случай – образование твердых растворов, когда редкий элемент замещает главный в регулярной кристаллохимической позиции решетки минерала [McIntire, 1963].

Изоморфизм может происходить по схемам прямого замещения, двойного замещения и/или создания вакансий [Iiyama, Volfinger, 1976; Dubaca, Plunder, 2018 и др.]. Подобные схемы применительно к гранатам неоднократно обсуждались ранее [Grew et. al., 2010; Bea et. al., 1997; Van Orman et. al., 2002; Tirone et. al., 2005; Carlson, 2012, 2017; Carlson et. al., 2014; Caporuscio et. al., 2019 и др.], тем не менее вопрос о наиболее вероятных механизмах вхождения РЗЭ в мантийные гранаты остается не до конца понятным. Возможно, это отчасти связано с весьма малыми концентрациями РЗЭ в пироповых гранатах – на уровне единиц и менее г/т [Burgess et. al., 2004], что затрудняет

определение положения этих элементов в гранате прямыми кристаллохимическими методами.

Структурную формулу гранатов можно представить как $^{VIII}[A]_3{}^{VI}[B]_2{}^{IV}[Z]_3O_{12}$, где A = Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}; B = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, $Ti^{3+,4+}$, V^{3+}, Zr^{4+}. Z = Si^{4+}, который частично может замещаться на Al^{3+}, Fe^{3+}. Латинские цифры показывают координацию катиона в позиции [Novak et. al., 1971; Merli et. al., 1995].

В настоящее время преобладает мнение, что РЗЭ в силу своего относительно большого ионного радиуса 1,143–0,977 Å от ^{VIII}Ce к ^{VIII}Lu [Shannon, 1976] входят в структуру граната в позиции с координацией 8 [Jaffe, 1951; Rajendran, Thampi, Balasubramanian, 2006]. Эти позиции обычно заняты двухвалентными катионами, и замена их трехвалентными требует компенсации заряда, которая может быть обеспечена различными схемами катионного замещения. В числе таких схем на сегодняшний день обсуждаются следующие.

$^{VIII}[R^{3+}{}_xA^{2+}{}_{1-x}]_3{}^{VI}[B^{3+}]_2{}^{IV}[B^{3+}{}_xSi^{4+}{}_{1-x}]_3O_{12}$, компенсация избыточного заряда РЗЭ (R – редкоземельный элемент) происходит за счет вытеснения алюминием части кремния в тетраэдрической позиции, возможно, вплоть до образования минала – аналога иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_2Al_3O_{12}$ (YAG). Такая схема была предположена в работе [Jaffe, 1951], а указанный гранат был успешно синтезирован [Yoder, Keith, 1951].

$^{VIII}[R^{3+}{}_{2x/3}A^{2+}{}_{1-x}\{\}_{x/3}]_3{}^{VI}[B^{3+}]_2{}^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$, {} – вакансия. При вхождении двух катионов R^{3+} в позицию с восьмерной координацией одновременно уходит один двухвалентный A^{2+} с образованием вакансии $\{\}^0$

Хотя каждая из вышеперечисленных схем замещения, несомненно, в какой-то мере объясняет включение Y + РЗЭ в гранат. Относительно недавнее открытие нового природного вида иттриевого граната демонстрирует, что

имеет место еще одна схема замещения, в которой баланс заряда осуществляется заменой Al в октаэдрических позициях на Mg (или Fe). В 2010 г. Grew и др. сообщили об открытии граната, достаточно богатого Y + РЗЭ (до 16.93 мас.%). Его электронно-микрозондовый анализ зерна показал следующую формулу:

$\{Y_{0.83}Gd_{0.01}Dy_{0.05}Ho_{0.02}Er_{0.07}Tm_{0.01}Yb_{0.06}Lu_{0.02}Ca_{1.37}Fe^{2+}_{0.49}Mn_{0.07}\}$
$[Mg_{0.55}Fe^{2+}_{0.42}Fe^{3+}_{0.58}Al_{0.35}V_{0.01}Sc_{0.01}Ti_{0.08}](Si_{2.82}Al_{0.18})O_{12}$, или
$\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})_2\}[(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)](Si_3)O_{12}$.

Новый конечный элемент граната был назван - менцеритом, в честь Георга Менцера (1897-1989), известного немецкого кристаллографа [Grew et. al., 2010]. Таким образом, предложенная схема замещения, известная как «менцеритовая», может быть представлена следующим образом:

$^{VIII}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3\ ^{VI}[A^{2+}_{x}B^{3+}_{1-x}]_2\ ^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$, где R^{3+} вытесняет эквивалентное количество двухвалентных катионов с восьмикоординационной позиции в шестикоординационную на место трехвалентного B^{3+} [Grew et. al., 2010; Bea et. al., 1997; Van Orman et. al., 2002; Tirone et. al., 2005; Carlson, 2012, 2017; Carlson et. al., 2014; Caporuscio et. al., 2019 и др.]

Несмотря на пристальный интерес геологов к редкоземельным элементам в гранате, вопрос о том, как эти большие трехвалентные ионы размещаются в его структуре, остается все еще без окончательного ответа. Хотя было предложено несколько возможных схем катионного замещения (часть из которых показаны выше), их относительная распространенность в природе неясна. Как эти схемы могут зависеть от P-T параметров – также является предметом дисскусии [Carlson, 2014].

5.2. Верификация схемы вхождения РЗЭ в структуру синтетического субкальциевого хромистого пиропа

Для проведения исследования была сделана широкая выборка анализов химического состава крупных зерен хром-граната, синтезированного при 5 ГПа и 1300 ºС в системе с большими добавками РЗЭ (см. Глава методика эксперимента) (Таблица 5.1.). Некоторые структурные характеристики проанализированных гранатов, полученные на основании данных из таблицы 5.1. приведены в таблице 5.2. Обращает на себя внимание тот факт, что количество трехвалентных катионов (+Ti) в шестерной координации имеет отчетливую обратную корреляцию с суммарным количеством $РЗЭ^{3+}$, что отражено на Рис. 5.1. Из таблицы 5.1. и 5.2. видно, что в пределах аналитической ошибки, Si занимает все позиции координации 4. Сумма двухвалентных катионов превышает 3, а сумма трехвалентных – заметно меньше 2. К трехвалентным также добавлен Ti^{4+}, поскольку он может располагаться в структуре граната в координации 6 [Ackerson et al., 2017].

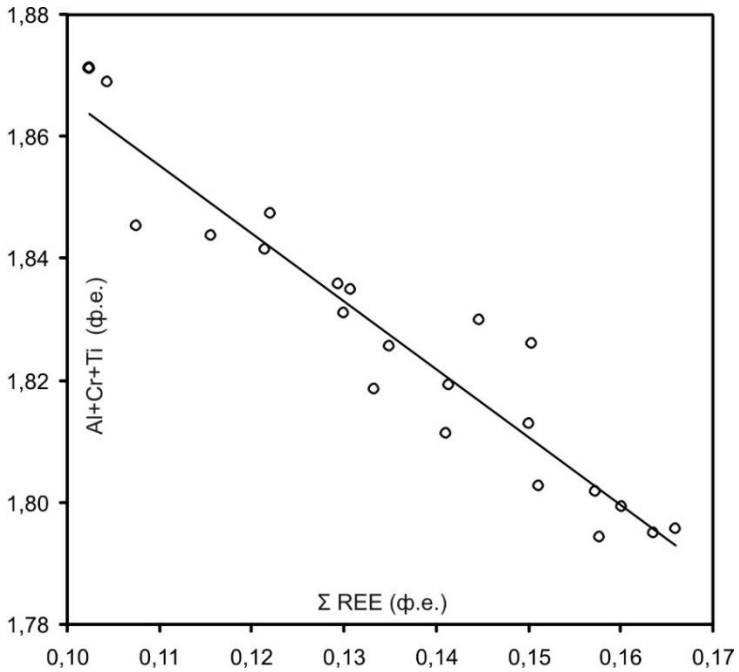


Рис. 5.1. Соотношение суммарных количеств Al, Cr, Ti с общим количеством РЗЭ в гранате. Прямой показана линейная аппроксимация.

Таблица 5.1. Представительный микрозондовый анализ гранатов, синтезированных при 5 ГПа и 1300ºС в системе с добавками РЗЭ (мас.%).

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	40.97	40.83	40.96	41.03	40.71	40.66	40.85	40.32
TiO_2	0.04	0.03	0.04	0.04	0.01	0.02	0.05	0.04
MgO	25.53	25.45	25.51	25.74	25.37	25.41	25.48	25,05
CaO	0.09	0.11	0.10	0.10	0.08	0.10	0.08	0.09
FeO*	3.23	3.05	3.39	3.10	3.12	3.01	3.24	3.06
MnO	0.28	0.23	0.27	0.23	0.24	0.24	0.24	0.23
Al_2O_3	14.77	14.07	14.00	14.07	13.74	13.71	13.91	13.31
Cr_2O_3	10.15	11.03	10.77	10.74	10.93	11.06	10.69	11.02
Pr_2O_3	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00
Sm_2O_3	0.07	0.05	0.08	0.04	0.09	0.08	0.05	0.07
Gd_2O_3	0.18	0.27	0.31	0.26	0.30	0.22	0.31	0.25
Dy_2O_3	0.68	0.70	0.74	0.79	0.79	0.80	0.79	0.78
Er_2O_3	1.00	1.06	1.07	1.11	1.14	1.19	1.25	1.23
Yb_2O_3	1.08	1.04	1.05	1.20	1.23	1.29	1.37	1.35
Lu_2O_3	1.47	1.44	1.42	1.68	1.71	1.72	1.89	1.91
Сумма	99.55	99.35	99.72	100.12	99.46	99.51	100.20	98.71
Si	3.010	3.014	3.017	3.014	3.018	3.014	3.013	3.022
Ti	0.002	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
Mg	2.796	2.801	2.802	2.819	2.804	2.808	2.803	2.799
Ca	0.007	0.009	0.008	0.008	0.007	0.008	0.006	0.007
Fe++	0.198	0.189	0.209	0.190	0.193	0.187	0.200	0.192
Mn	0.017	0.014	0.017	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
Al	1.279	1.223	1.216	1.218	1.200	1.198	1.209	1.176
Cr	0.590	0.644	0.627	0.624	0.640	0.648	0.624	0.653
Pr	н.о.	н.о.	0.001	н.о.	0.001	н.о.	н.о.	н.о.
Sm	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.002
Gd	0.004	0.007	0.007	0.006	0.007	0.005	0.007	0.006
Dy	0.016	0.017	0.018	0.019	0.019	0.019	0.019	0.019
Er	0.023	0.025	0.025	0.026	0.027	0.028	0.029	0.029
Yb	0.024	0.023	0.024	0.027	0.028	0.029	0.031	0.031

Lu	0.033	0.032	0.032	0.037	0.038	0.038	0.042	0.043
Σ катионов	8.002	7.999	8.005	8.005	8.000	8.001	8.003	7.997

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO_2	40.39	40.73	40.26	40.45	40.40	40.16	40.26	40.02
TiO_2	0.03	0.05	0.03	0.02	0.05	0.06	0.03	0.04
MgO	24.98	25.37	24.99	24.96	25.24	25.12	25.26	25.01
CaO	0.07	0.10	0.09	0.08	0.10	0.10	0.11	0.09
FeO*	3.27	3.10	3.26	3.22	3.09	3.11	3.06	3.09
MnO	0.26	0.23	0.26	0.23	0.24	0.24	0.23	0.25
Al_2O_3	13.72	13.34	13.60	13.43	13.12	13.18	13.06	13.15
Cr_2O_3	10.56	11.05	10.50	10.53	11.21	11.20	11.16	11.10
Pr_2O_3	0.02	н.о.	0.02	н.о.	0.00	0.03	0.02	н.о.
Sm_2O_3	0.08	0.04	0.08	0.11	0.13	0.07	0.16	0.11
Gd_2O_3	0.22	0.37	0.27	0.28	0.29	0.28	0.35	0.35
Dy_2O_3	0.78	0.81	0.75	0.82	0.88	0.90	0.88	0.89
Er_2O_3	1.23	1.28	1.22	1.30	1.34	1.38	1.41	1.47
Yb_2O_3	1.42	1.41	1.44	1.51	1.48	1.50	1.53	1.56
Lu_2O_3	1.91	1.88	2.02	2.04	1.98	2.07	2.10	2.07
Сумма	98.91	99.76	98.80	98.99	99.55	99.40	99.61	99.20
Si	3.020	3.024	3.019	3.030	3.016	3.007	3.012	3.007
Ti	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.002
Mg	2.785	2.808	2.793	2.787	2.809	2.804	2.817	2.802
Ca	0.006	0.008	0.007	0.006	0.008	0.008	0.008	0.007
Fe++	0.204	0.193	0.205	0.202	0.193	0.195	0.191	0.194
Mn	0.016	0.015	0.017	0.015	0.015	0.015	0.015	0.016
Al	1.209	1.167	1.202	1.186	1.155	1.163	1.151	1.164
Cr	0.624	0.648	0.623	0.624	0.662	0.663	0.660	0.660
Pr	0.001	н.о.	0.001	н.о.	н.о.	0.001	н.о.	н.о.
Sm	0.002	0.001	0.002	0.003	0.003	0.002	0.004	0.003
Gd	0.005	0.009	0.007	0.007	0.007	0.007	0.009	0.009
Dy	0.019	0.019	0.018	0.020	0.021	0.022	0.021	0.021
Er	0.029	0.030	0.029	0.031	0.031	0.032	0.033	0.035
Yb	0.032	0.032	0.033	0.034	0.034	0.034	0.035	0.036

Lu	0.043	0.042	0.046	0.046	0.045	0.047	0.048	0.047
Σ катионов	7.997	7.999	8.000	7.993	8.002	8.004	8.006	8.003

Компоненты	17	18	19	20	21	22	среднее	σ
SiO_2	40.86	40.48	40.49	40.23	40.67	40.09	40.54	0.30
TiO_2	0.04	0.04	0.06	0.02	0.03	0.04	0.04	0.01
MgO	25.36	25.24	25.31	25.02	25.19	24.84	25.25	0.23
CaO	0.08	0.06	0.09	0.09	0.09	0.08	0.09	0.01
FeO*	3.26	3.19	3.24	3.23	3.24	3.22	3.17	0.10
MnO	0.26	0.24	0.24	0.26	0.27	0.24	0.25	0.01
Al_2O_3	13.40	13.25	13.22	13.16	13.26	13.13	13.53	0.43
Cr_2O_3	10.81	10.78	10.69	10.70	10.75	10.54	10.82	0.27
Pr_2O_3	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Sm_2O_3	0.09	0.10	0.14	0.09	0.14	0.11	0.09	0.03
Gd_2O_3	0.34	0.38	0.29	0.33	0.33	0.31	0.29	0.05
Dy_2O_3	0.93	0.90	0.92	0.91	0.95	0.92	0.83	0.08
Er_2O_3	1.39	1.46	1.45	1.51	1.54	1.55	1.30	0.16
Yb_2O_3	1.61	1.67	1.67	1.69	1.70	1.76	1.43	0.22
Lu_2O_3	2.22	2.29	2.34	2.36	2.44	2.47	1.97	0.31
Сумма	100.65	100.07	100.16	99.59	100.59	99.27	99.60	0.53
Si	3.023	3.018	3.017	3.018	3.023	3.021	3.017	0.006
Ti	0.002	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001
Mg	2.798	2.805	2.812	2.798	2.791	2.791	2.801	0.009
Ca	0.006	0.005	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.001
Fe++	0.201	0.199	0.202	0.203	0.202	0.203	0.197	0.006
Mn	0.016	0.015	0.015	0.016	0.017	0.015	0.015	0.001
Al	1.168	1.164	1.161	1.163	1.161	1.166	1.186	0.031
Cr	0.632	0.636	0.630	0.635	0.632	0.628	0.637	0.017
Pr	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Sm	0.002	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001
Gd	0.008	0.009	0.007	0.008	0.008	0.008	0.007	0.001
Dy	0.022	0.022	0.022	0.022	0.023	0.022	0.020	0.002
Er	0.032	0.034	0.034	0.036	0.036	0.037	0.030	0.004
Yb	0.036	0.038	0.038	0.039	0.039	0.040	0.033	0.005

Lu	0.050	0.052	0.053	0.053	0.055	0.056	0.044	0.007
Σ катионов	7.999	8.001	8.005	8.002	7.997	7.997	8.001	0.003

* – общее железо как FeO.

Таблица 5.2. Некоторые формульно-структурные характеристики синтезированных субкальциевых хромпиропов.

Образец	1*	2	3	4	5	6	7	8
ΣA^{2+}	3.019	3.012	3.035	3.032	3.018	3.017	3.024	3.014
$\Sigma {}^{VI}(Al+Cr+Ti)$	1.871	1.869	1.845	1.844	1.842	1.847	1.836	1.831
$\Sigma {}^{VI}A^{2+}$	0.129	0.131	0.155	0.156	0.158	0.153	0.164	0.169
$\Sigma {}^{VIII}(A^{2+}+R^{3+})$	2.993	2.985	2.988	2.991	2.981	2.987	2.989	2.975
${}^{VIII}\{\ \}^{0}$	0.007	0.015	0.012	0.009	0.019	0.013	0.011	0.025

Образец	9	10	11	12	13	14	15	16
ΣA^{2+}	3.011	3.023	3.021	3.010	3.026	3.022	3.031	3.019
$\Sigma {}^{VI}(Al+Cr+Ti)$	1.835	1.819	1.826	1.811	1.819	1.830	1.813	1.826
$\Sigma {}^{VI}A^{2+}$	0.165	0.181	0.174	0.189	0.181	0.170	0.187	0.174
$\Sigma {}^{VIII}(A^{2+}+R^{3+})$	2.977	2.975	2.982	2.962	2.986	2.997	2.994	2.996
${}^{VIII}\{\ \}^{0}$	0.023	0.025	0.018	0.038	0.014	0.003	0.006	0.004

Образец	17	18	19	20	21	22	среднее	σ
ΣA^{2+}	3.021	3.024	3.036	3.024	3.016	3.015	3.021	0.007
$\Sigma {}^{VI}(Al+Cr+Ti)$	1.803	1.802	1.794	1.799	1.795	1.796	1.825	0.023
$\Sigma {}^{VI}A^{2+}$	0.197	0.198	0.206	0.201	0.205	0.204	0.175	0.023
$\Sigma {}^{VIII}(A^{2+}+R^{3+})$	2.975	2.983	2.988	2.983	2.975	2.977	2.984	0.008
${}^{VIII}\{\ \}^{0}$	0.025	0.017	0.012	0.017	0.025	0.023	0.016	0.008

* – номера столбцов соответствуют табл. 5.1.

Следуя менцеритовой схеме изоморфного замещения, можно предположить, 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 [Shannon, 1976] остается на позициях восьмерной координации. Добавляя на эту позицию все РЗЭ, общая сумма катионов на ней приближается, в пределах аналитических ошибок, к трем (табл. 5.2.). Формально этот весьма малый дефицит катионов в координации 8 можно связать с наличием вакансий.

Результаты проведенного исследования гранатов, синтезированных при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ^{o}C, возволяют сделать вывод о сложном поведении РЗЭ в данных условиях. Это соответствует выводам теоретического исследования по сравнительной энергетике различных схем изоморфного вхождения этих компонентов в структуру граната [Carlson et al., 2014]. Можно утверждать, что в перидотитовых гранатах, ассоциирующих с природным алмазом, при образовании метасоматическим путем в присутствии флюидной фазы состава C-O-H, возможна реализация менцеритовой схемы вхождения РЗЭ.

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 пиропа 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 пиропам из включений в природных алмазах. Одним из важных результатов исследования является кристаллизация граната, состав которого на диаграмме CaO/Cr_2O_3 находится в переходной области от гарцбургит-лерцолитовых к верлитовым гранатам. Таким образом, новыми экспериментальными данными показаны условия образования высококальциевых хром-пиропов 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 C-O-H, 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 ºС в системе серпентин-хромит-корунд-Sm происходит кристаллизация пиропового граната, который характеризуется примесью Sm, достигающей 2.34 мас.% Sm_2O_3. 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 пиропа в модельном гарцбургите из флюида состава C-O-H 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 пиропы с любыми содержаниями РЗЭ, известными для природных гранатов ассоциирующих с алмазом, могут образовываться метасоматическим путем при участии флюида состава C-O-H, обогащенного РЗЭ.
5. Подтверждена схема вхождения РЗЭ в синтезированный при давлении 5 ГПа и температуре 1300 ºС субкальциевый хромистый пироп, которая отвечает вытеснению РЗЭ двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов: $^{VIII}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3{}^{VI}[A^{2+}_{x}B^{3+}_{1-x}]_2{}^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$.

Список литературы

1. Агашев А.М., Серов И.В., Похиленко Н.П., Щукина Е.В., Толстов А.В. Состав РЗЭ перидотитовых гранатов как критерий оценки алмазоносности кимберлитов. // Материалы рабочего совещания – Новосибирск, 2016 г.
2. Баталева Ю.В., Пальянов Ю.Н., Сокол А.Г., Борздов Ю.М., Соболев Н.В. Условия образования Cr-пиропа и эсколаита в процессах мантийного метасоматоза: экспериментальное моделирование // Доклады Академии наук. – 2012. – Т. 442. – № 1. – С. 96.
3. Годовиков А.А. Минералогия. / Годовиков А.А. – Москва: Недра, 1975. – 520 с.
4. Григорьев Д.П., Жабин А.Г. Онтогения минералов, Индивиды. – Москва: Наука, 1975.
5. Дорошев А.М., Брай Г.П., Гирнис А.В., Туркин А.И. Когарко Л.Н. Гранаты пироп-кнорринговитового ряда в условиях мантии Земли: экспериментальное изучение в системе MgO-Al2O3-Cr2O3-SiO2 // Геология и геофизизика. – 1997. – Т.38. - №2. – С. 523-545.
6. Егоров К.Н., Соловьева Л.В., Кошкарев Д.А. Редкоэлементный состав пиропов из лампроитов и древних ореолов рассеяния юго-западной части Сибирской платформы // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 443, № 5. С. 608–612.
7. Коган Б.И. Редкие металлы. Состояние и перспективы. // Москва: Наука, 1979. - 357 стр.
8. 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.
9. 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 ºС. // Известия АлтГУ, 2023, № 1, С.

10. 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.

11. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Годовиков А.А. Устойчивость гранатов серии пироп-гроссуляр-кноррингит-уваровит при 1200°С и 30 кбар. // Экспериментальные исследования по минералогии Новосибирск (1972–1973): СО АН СССР, ИГиГ, 73-77.

12. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М. Система MgO-Al2O3-Cr2O3-SiO2 при 1200оС и 30 Кбар // Экспериментальные исследования по минералогии (1972-1973) / Сб. научн. тр. под ред. В.С.Соболева, А.А.Годовикова / Институт геологии и геофизики СО АН СССР. – Новосибирск, 1974. – С. 62-69.

13. Малиновский И.Ю., Дорошев А.М., Ран Э.Н. Устойчивость хромсодержащих гранатов ряда пироп-кноррингит // Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975) / Сб. научн. тр. под ред. В.С.Соболева, А.А.Годовикова и др. / Институт геологии и геофизики СО АН СССР. – Новосибирск, 1975. – С. 110-115.

14. Осоргин Н.Ю., Пальянов Ю.Н., Соболев Н.В., Хохрякова И.П., Чепуров А.И., Шугурова Н.А. Включения сжиженных газов в кристаллах алмаза. // Доклады Академии Наук СССР. 1987. 293(5), 1214-1217.

15. Перчук Л.Л. Флюиды в нижней коре и верхней мантии Земли. // Вестник Московского Университета, Сер. 4, Геология. (4), - 2000 - 25-35.

16. Платен Б. Многопоршневой аппарат высокого давления и высоких температур. - В кн.: Современная техника сверхвысоких давлений, 1964. С .191-216.

17. Похиленко Н.П., Агашев А.М., Литасов К.Д., Похиленко Л.Н. Взаимоотношение карбонатитового метасоматоза деплетированных перидотитов литосферной мантии с алмазообразованием и карбонатит-

кимберлитовым магматизмом // Геология и геофизика. – 2015. – Т. 56. – № 1-2. – С. 361-383.

18. Похиленко Н.П., Соболев Н.В., Бойд Ф.Р., Пирсон Г.Д., Шимизу Н. Мегакристаллические пироповые перидотиты в литосфере Сибирской платформы: минералогия, геохимические особенности и проблема происхождения. // Геология и геофизика. - 1993. - 34(1), 71-84.

19. Рябчиков И.Д, Ионов Д.А., Когарко Л.Н., Коваленко В.И. (1987) Вариации химического состава мантийных перидотитов как результат различных степеней частичного плавления примитивной мантии. // Доклады Академии Наук СССР. 295(1), 185-189.

20. Соболев В.С. Избранные труды. Петрология верхней мантии и происхождение алмазов. - Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989.- 252 с.

21. 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. – С. 162-165.

22. Соболев В.С., Най Б.С., Соболев Н.В., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ксенолиты пироповых алмазоносных серпентинитов из трубки Айхал, Якутия // Доклады Академии Наук СССР. – 1969. – Т. 188. – № 5. – С. 1141-1143.

23. Соболев Н.В., Бартошинский З.В., Ефимова Э.С., Лаврентьев Ю.Г., Поспелова Л.Н. Ассоциация оливин - гранат - хромдиопсид из Якутского алмаза // Доклады Академии Наук СССР. – 1970. – Т.192. – №6. – С. 1349-1352.

24. Соболев Н.В. О минералогических критериях алмазоносности кимберлитов // Геология и геофизика. – 1971. - № 3. - С. 70-79

25. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. – Новосибирск: Наука, 1974. – 247 с.

26. Соболев Н.В., Логвинова А.М., Ефимова Э.С., Суходольская О.В., Солодова Ю.П. Распространённость и состав минеральных включений в

крупных алмазах Якутии // Доклады Академии наук. – 2001. – Т. 376. – №3. – С. 382-386.

27. Туркин А.И., Дорошев А.М., Малиновский И.Ю. Исследование состава фаз гранатсодержащих ассоциаций системы MgO-Al2O3-Cr2O3-SiO2 при высоких температурах и давлениях // Силикатные системы при высоких давлениях / Сб. научн. тр. / Институт геологии и геофизики СО АН СССР. – Новосибирск, 1983. – С. 5-24.

28. Туркин А.И., Соболев Н.В. Пироп-кноррингитовые гранаты: обзор экспериментальных данных и природных парагенезисов. // Геология и геофизика. - 2009 - 50, № 12, 1506-1523.

29. 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 Ca, Al и Cr под воздействием водного флюида. // Геохимия. - 2021. - Т. 66, № 8, С. 731-744.

30. Туркина О. М. Лекции по геохимии магматического и метаморфического процессов: учеб. пособие, О.М. Туркина // Новосибирский государственный университет. – Новосибирск: РИЦ НГУ, 2014. – 118 с.

31. Чепуров А.А., Туркин А.И. Проблема генезиса высокохромистых гранатов в перидотитах верхней мантии по экспериментальным данным // Отечественная геология. – 2017. – № 3. – С. 69-73.

32. Чепуров А.А., Туркин А.И., Похиленко Н.П. Кристаллизация высококальциевого хромистого граната при взаимодействии серпентина, хромита и Ca-содержащего водного флюида // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 476. – № 6. – С. 688-692.

33. Чепуров А.А., Тычков Н.С., Соболев Н.В. Экспериментальное моделирование условий кристаллизации субкальциевых хромистых пиропов // Доклады Академии наук. – 2013. – Т. 452. – № 6. – С. 664-668.

34. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Жимулев Е.И., Сонин В.М., Чепуров А.А., Ковязин С.В., Тимина Т.Ю., Сурков Н.В. Консервация водного

флюида в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита // Геология и Геофизика. - 2012. - Т. 53. №3. С. 305–320.

35. Чепуров А.И., Томиленко А.А., Шебанин А.П., Соболев Н.В. Флюидные включения в алмазах из россыпей Якутии // Доклады Академии наук. – 1994. – Т. 336. – № 5. – С.662-665.

36. Чепуров А.И., Сонин В.М., Тычков Н.С., Кулаков И.Ю. Экспериментальная оценка реальности просачивания (миграции) летучих компонентов (H2 + CO2) в породах мантийного клина // Доклады Академии наук. - 2015. Т. 464. № 1. С. 100-104.

37. 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.

38. Ackerson M.R., Tailby N.D., Watson E.B XAFS spectroscopic study of Ti coordination in garnet // American Mineralogist. - 2017. - Vol. 102. N 1. P. 173–183.

39. Agashev A.M., Ionov D.A., Pokhilenko N.P., Golovin A.V., Cherepanova Y., Sharygin I.S. Metasomatism in lithospheric mantle roots: Constraints from whole-rock and mineral chemical composition of deformed peridotite xenoliths from kimberlite pipe Udachnaya. // Lithos. - 2013. - V. 160-161, P. 201-215.

40. Agashev A.M., Pokhilenko N.P., Takazawa E., McDonald J.A., Vavilov M.A., Watanabe T., Sobolev N.V. Primary melting sequence of a deep (> 250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite–carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada. // Chemical Geology. – 2008. - 255, 317–328.

41. Akella J., Kennedy G.C. Melting of gold, silver, and cooper-proposal for a new high-pressure calibration scale // Journal of Geophysical Research. - 1971. - Vol. 26. N 20. P. 4969–4977.

42. Arndt N.T., Coltice N., Helmstaedt H., Gregoire M. Origin of Archean subcontinental lithospheric mantle: Some petrological constraints // Lithos. – 2009. - 109(1–2)

43. Bell D.R., Gregoire M., Grove T.L., Chatterjee N., Carlson R.W., Buseck P.R. Silica and volatile-element metasomatism of Archean mantle: A xenolith-scale example from the Kaapvaal Craton // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2005. – V. 150. – P. 251-267.

44. Bea F., Montero P., Garuti G., Zacharini F. Pressure-Dependence of Rare Earth Element Distribution in Amphibolite- and Granulite- Grade Garnets. A LA-ICP-MS Study. // The Journal of Geostardarts and Geoanalysis. - 1997. - vol.21, no .2, pp. 253–270.

45. Becker H., Wenzel T., Volker F. Geochemistry of glimmerite veins in peridotites from lower Austria—implications for the origin of K-rich magmas in collision zones // Journal of Petrology. – 1999. – V. 40. – №2. – P. 315-338.

46. Berkesi M., Guzmics T., Szabó C., Dubessy J., Bodnar R.J., Hidas K., Ratter K. The role of CO2-rich fluids in trace element transport and metasomatism in the lithospheric mantle beneath the Central Pannonian Basin, Hungary, based on fluid inclusions in mantle xenoliths. // Earth and Planetary Science Letters. - 2012. - 331–332, 8-20

47. Bernstein S., Kelemen P. B. and Hanghoj K. Consistent olivine Mg# in cratonic mantle reflects Archean mantle melting to the exhaustion of orthopyroxene. // Geology. - 2007. - 35(5), 459–462.

48. 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. - V. 189, P. 159-166.

49. Bodinier L., Vasseurg., Verniers J., Dupuy C. and Fabries J. Mechanisms of mantle metasomatism: geochemical evidence from the Lherz orogenic peridotite. J. Petrol 31, - 1990. - 597-628.

50. Bogdanov D., Plotnikov V., Bogdanov A., Makarov S., Vins V., Yelisseyev 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.

51. Boyd F.R., Gurney J.J. Low calcium garnets: keys to craton structure and diamond crystallization // Carnegie Institution Geophysical Laboratory Year book. - 1982. – V. 81. – P. 261-267.

52. Boyd F.R., Gurney J.J. Carnegie Institution Geophysical Laboratory Year book. – 1989. – P. 261-267.

53. Boyd F.R., Pearson D.G., Nixon P.H., Mertzman S.A. Low-calcium garnet harzburgites from southern Africa: their relations to craton structure and diamond crystallization // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1993. – V. 113. – №3. – P. 352-366.

54. Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6-10 GPa and stability of K-phases in the upper mantle // Chemical Geology. – 2011. – V. 281. – P. 333-342.

55. Brey G., Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L., Ryabchikov I.D. Pyroxene-carbonatete actionsi n the upper mantle. // Earth and Planetary Science Letters. - 1983. - 62, 63-74.

56. Brey G., Kohler T., Nickel K.G., Geothermobarometry in four-phase lherzolites. I. Experimental results from 10 to 60 kb. // Journal of Petrology - 1990.- (31). 1313–1352.

57. Bulatov, V., Brey, G.P., Foley, S.F. Origin of low-Ca, high-Cr garnets by recrystallization of low-pressure harzburgites. // 5th Int. Kimberlite Conference, Araxa´, Ext. Abstr., CPRM Spec., 1991, 29–31.

58. Burgess S.R., Harte B. Tracing lithosphere evolution through the analysis of heterogeneous G9–G10 garnets in peridotite xenoliths, II: REE chemistry // Journal of Petrology. – 2004. – V. 45. – №3. – P. 609-634.

59. Burns R.G. Crystal field effects in chromium and its partitioning in the mantle. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 1975. - 39, 857-864.

60. Bussweiler Y., Pearson D.G., Stachel T., Kjarsgaard B.A. Cr-rich megacrysts of clinopyroxene and garnet from Lac de Gras kimberlites, Slave Craton, Canada – implications for the origin of clinopyroxene and garnet in cratonic lherzolites. // Mineralogy and Petrology. - 2018. - V. 112, P. 583-596.

61. Bykova E., Bobrov A., Matrosova E. X-ray single-crystal and Raman study of knorringite, Mg-3(Cr1.58Mg0.21Si0.21)Si3O12, synthesized at 16 GPa and 1,600 A degrees C). // Physics and Chemistry of Minerals. - 2014. - Vol. 41.

62. Canil D., Wei K. Constrains on the origin of mantle-derived low Ca garnets // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1992. – V. 109. – P. 421-430.

63. Caporuscio F.A., Oberti R., Smyth J.R. X-site control on rare earth elements in eclogitic garnets – an XRD study // European Journal of Mineralogy. - 2019. - Vol. 31. N3. P. 453–463.

64. Carlson W.D. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet // American Mineralogist. - 2012. - Vol. 97. N 10. P. 1598–1618.

65. 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. N 5-6. P. 1022–1034.

66. Carlson W.D. Multicomponent diffusion in aluminosilicate garnet: coupling effects due to charge compensation // International Geology Reviev. - 2017. - Vol. 59. N 5–6. P. 526–540.

67. Chepurov A.A., Turkin A.I., Dereppe J.M. Interaction of serpentine and chromite as a possible formation mechanism of subcalcic chromium garnet in the upper mantle: an experimental study // European Journal of Mineralogy. – 2016. – V. 28. – 2. – P. 329-336.

68. Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Surkov N.V., Kovyazin S.V. Problem of water in the upper mantle: antigorite breakdown. // Doklady Earth Sciences. – 2010. – V. 434. – № 1. – P. 1275-1278.

69. 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. - 195 (1), 65–78.

70. 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.

71. Chepurov A.A., Sonin V.M., Dereppe J.M., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. How do diamonds grow in metal melt together with silicate minerals? An experimental study of diamond morphology. // European Journal of Mineralogy. - 2020. - V. 32, P. 41-55.

72. 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. - 404–405.

73. Chepurov A.I., Sonin V.M., Tychkov N.S., Koulakov I.Y., 2015. Experimental estimate of the actual infiltration (migration) of volatilities (H2O + CO2) in rocks of the mantle wedge. // Doklady Earth Sciences - 464 (1), 932–935.

74. Chrenko R.M., McDonald R.S., Darrow K.A. Infra-red spectra of diamond coat // Nature. – 1967. – V. 213. – P.274-276.

75. Dasgupta R., Hirschmann M.M., McDonough W.F., Spiegelman M., Withers A.C. Trace element partitioning between garnet lherzolite and carbonatite at 6.6 and 8.6 GPa with applications to the geochemistry of the mantle and of mantle-derived melts. // Chemical Geology. - 2009. - 262, 57–77.

76. Davis W.J., Jones A.G., Bleeker W., Grutter H. Lithosphere development in the Slave craton: a linked crustal and mantle perspective // Lithos. – 2003. – V. 71. – № 2–4. – P. 575-589.

77. Dawson J.B., Stephens W.E. Statistical classification of garnets from kimberlite and associated xenoliths // Journal of Geology. – 1975. – V. 83. – P. 589-607.

78. Dawson J.B. Kimberlites and Their Xenoliths. // Springer: Berlin, 1980. – 253 c.

79. Decker D.L., Basett W.A., Merrill L., Hall H.T., Barnett J.D. High-pressure calibration. A critical review // Physical and Chemical Reference Data. – 1972. – V.1. – №3. – P.773-836

80. De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S., Sobolev N.V., Javoy M. Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – V.62. – № 23-24. – P. 3765-3773.

81. Deines P., Harris J.W. Sulfide inclusion chemistry and carbon isotopes of African diamonds // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995. – V. 59. – P. 3173-3188.

82. Dobrzhinetskaya L.F., Olson J., Lanny J., Wirth R., Green H. Fate of carbon during deep subduction and exhumation in presence of fluid // Acta Geologica Sinica. – 2013. – V. 87. – P. 451-453.

83. Donnelly C.L., Stachel T., Creighton S., Muehlenbachs K., Whiteford S. Diamonds and their mineral inclusions from the A154 South pipe, Diavik Diamond Mine, Northwest territories, Canada // Lithos. – 2007. – V. 94. – P. 160-176.

84. Dubacq B., Plunder A. Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates // Journal of Petrology. - 2018. - Vol. 59. N 2. P. 1–23.

85. Dvir O., Pettke T., Fumagalli P., Kessel R. Fluids in the peridotite–water system up to 6 GPa and 800 °C: new experimental constrains on dehydration reactions. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2011. – Vol. 161(6), – P. 829-844.

86. Dymshits A.M., Bobrov A.V., Litvin Yu.A. Phase Relations in the System $(Mg,Ca)_3Al_2Si_3O_{12}$-$Na_2MgSi_5O_{12}$ at 7.0 and 8.5 GPa and 1400-1900 °C. // Geochemistry International. - 2015. - Vol. 53, – P. 9-18.

87. Eggler D.H. Solubility of major and trace elements in metasomatic fluids: experimental constrains, in: M.A. Menzies, C.J. Hawkesworth (Eds.), Mantle Metasomatism. // Academic Press: London. - 1987. – P. 21-41.

88. Eggler D.H., Baker D.R. Reduced volatiles in the system C-O-H: implications to mantle melting, formation, and diamond genesis. In: High pressure research in geophysics. / Akimoto S., Manghnani G.H. (eds). // Center for academic publications Japan, Tokyo: Japan. - 1982. – P. 237-250.

89. Eremin N.N., Gostishcheva N. D., Bobrov A., Bendeliani A. Estimation of the Incorporation of Ti4+ Ions in the Composition of Mantle Garnets: The Results of Atomistic Calculations. // Crystallography Reports. - 2021. - Vol. 66.

90. Fiala J. Pyrope of some garnet peridotites of the Czech massif. Krystalinikum. 3, 1965. 55-74.

91. Fockenberg T. Pressure-temperature stability of pyrope in the system MgO-Al2O3-SiO2-H2O // Eur. J. Mineral. – 2008. – V. 20. – №5. – P. 735-744.

92. Gibson S.A. On the nature and origin of garnet in highly-refractory Archean lithospheric mantle: constrains from garnet exsolved in Kaapvaal craton orthopyroxenes. // Mineralogical Magazine - 2017. - 81 (4), 781–809.

93. Gibson S.A., Malarkey J., Day J.A. Melt depletion and enrichment beneath the western Kaapvaal craton: evidence from Finsch peridotites xenoliths // Journal of Petrology. – 2008. – V. 49. – P. 1817-1852.

94. Gibson S.A., McMahon S.C., Day J.A., Dawson J.B. Highly Refractory Lithospheric Mantle beneath the Tanzanian Craton: Evidence from Lashaine Pre-metasomatic Garnet-bearing Peridotites. // Journal of Petrology. - 2013. - V. 54(8), P. 1503-1546.

95. Gieré R., Rumble D., Günther D., Connolly J., Caddick M.J. Correlation of growth and breakdown of major and accessory minerals in

metapelites from Campolungo, central Alps. // Journal of Petrology. - 2011. - vol.52, no. 12, pp. 2293–2334.

96. Girnis, A.V., Brey, G.P. Garnet-spinel-olivine-orthopyroxene equilibria in the FeO-MgO-Al2O3-SiO2-Cr2O3 system: II Thermodynamic analysis. // European Journal of Mineralogy - 1999. - 11, 619–636.

97. Girnis A.V., Bulatov B.K., Brey G.P. Transition of kimberlite melts into carbonatite melts at mantle parameters: experimental study // Petrology. – 2005. – V. 13. – P. 3-8.

98. Girnis A.V., Bulatov V.K., Brey G.P. Formation of primary kimberlite melts – Constraints from experiments at 6-12 GPa and variable CO2/H2O // Lithos. – 2011. – V. 127. – P. 401-413.

99. Graham E.K. The multianvil press. In: Methods of Experimental Physics. // Academic Press: New York. - 1987.

100. Green T., Blundy J., Adam J., Yaxley G. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2–7.5 GPa and 1080–1200 °C. // Lithos. - 2000. - 53, 165–187.

101. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Halenius U. IMA Report. Nomenclature of the garnet supergroup // American Mineralogist. – 2013. – V. 98. – P.785-811.

102. Grew E.S., Marsh J.H., Yates M.G., Lazic B., Armbruster T., Locock A., Bell S.W., Dyar M.D., Bernhardt H., Medenbach O. Menzerite-(y), A new species, {(Y,REE)(Ca,Fe2+)2}[(Mg,Fe2+) (Fe3+,Al)](Si3)O12, From A felsic granulite, parry sound, ontario, and A new garnet end-member, (Y2Ca)[Mg2](Si3)O12. // The Canadian Mineralogist. - 2010. - vol.48, no .5, pp. 727–749.

103. Grutter H.S., Gurney J.J., Menzies A.H., Winter F. An updated classification scheme for mantle-derived garnet, for use by diamond explorers. // Lithos. - 2004. - 77 (1–4), 841–857.

104. Grutter H., Latti D., Menzies A. Cr-saturation arrays in concentrate garnet compositions from kimberlite and their use in mantle barometry // Journal of Petrology. – 2006. – V. 47. – P. 801-820.

105. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Ryan C.G., Gaul O., Ionov, D.A. Secular variation in the composition of subcontinental lithospheric mantle // American Geophysical Union Geodynamics. – 1998. – V. 26. – P. 1-26.

106. Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Abe N., Aulbach S., Davies R.M., Pearson N.J., Doyle B.J., Kivi K. The origin and evolution of Archean lithospheric mantle // Precambrian Research. – 2003. – V. 127. – P. 19-41.

107. Griffin W.L., O'Reilly S.Y. Cratonic lithospheric mantle: is anything subducted? // Episodes. – 2007. – V. 30. – P. 43-53.

108. Griffin W.L., Ryan C.G., Kaminsky F.V., O'Reilly S.Y., Natapov L.M., Win T.T., Kinny P.D., Ilupin I.P. The Siberian lithosphere traverse: mantle terranes and the assembly of the Siberian craton // Tectonophysics. – 1999. – V. 310. – P. 1-35.

109. Griffin W.L., Sobolev N.V., Ryan C.G., Pokhilenko N.P., Win T.T., Yefimova E.S. Trace elements in garnets and chromite: diamond formation in the Siberian lithosphere // Lithos. – 1993. – V. 29. – P. 235-256.

110. Griffin W.L., Smith D., Ryan C.G., O'Reilly S.Y., Win T.T. Trace element zoning in mantle minerals: Metasomatism and thermal events in the upper mantle // Canadian Mineralogist. - 1996. - Vol. 34. N 6. P. 1179–1193.

111. Griffin W.L., Friedman J.H., O'Reilly S.Y., Ryan C.G. Cr-pyrope garnets in the lithospheric mantle 2. Compositional populations and their distribution in time and space // Geochemistry Geophysics Geosystems. – 2002. – V. 3. – P. 107.

112. Gubanov N.V., Zedgenizov D.A. The evolution of diamond-forming fluids indicating a pre-kimberlitic metasomatic event in the mantle beneath the Mirny field (Siberian craton) // Contributions to mineralogy and petrology. – 2023. – V. 178. – P. 23.

113. Gurney J.J. A correlation between garnets and diamonds in kimberlites, in: Glover, J.E., Harris P.G. (Eds.), Kimberlite occurrence and origin: a basis for

conceptual models in exploration. // Geology department and University extension, University of Western Australia Publication 8, pp. 143–166.

114. Gurney J.J., Switzer G.S. The discovery of garnets closely related to diamonds in the Finsch pipe, South Africa // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1973. – V. 39. – P. 103-116.

115. Gurney J.J., Helmstaedt H.H., Richardson S.H., Shirey S.B. Diamonds through Time // Economic geology. – 2010. – V. 105. – P. 689-712.

116. Hanson G.N. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems // Annual Review of Earth and Planetary Science. - 1980. - Vol. 8. P. 371–406.

117. Harte B., Winterburn P.A. & Gurney J.J. Metasomatic and enrichment phenomena in garnet peridotite facies mantle xenoliths from the Matsoku kimberlite pipe, Lesotho. // London: Academic Press. - 1987. – P. 145-220.

118. Hill PJ, Kopylova M, Russell JK, Cookenboo H. Mineralogical controls on garnet composition in the cratonic mantle. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2015. - V. 169, P. 13.

119. Hönig S., Čopjakova R., Škoda R., Novak M., Dolejš D., Leichmann J., Galiova M.V. Garnet as a major carrier of the Y and REE in the granitic rocks: An example from the layered anorogenic granite in the Brno Batholith. // Czech Republic. American Mineralogist. - 2014. - vol. 99. 1922–1941.

120. Irifune T., Ohtani E. Kumazawa M. Stability field of knorringite Mg3Cr2Si3O12 at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle // Physics of the Earth and Planetary Interiors – 1982. – V. 27. – №3. – P. 263-272.

121. Ivanic T.J., Harte B., Gurney J.J. A discussion of “Mineralogical controls on garnet composition in the cratonic mantle” by Hill et al. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2016. - V. 171, P. 18.

122. Ivanic T.J., Harte B., Gurney J.J. Metamorphic re-equilibration and metasomatism of highly chromian, garnet-rich peridotitic xenoliths from South

African kimberlites // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2012. - 164, N3, 505-520

123. Jablon B. M. and Navon O. Most diamonds were created equal. // Earth and Planetary Science Letters - 2016. - V. 443, P. 41–47.

124. Jaffe H.W. The role of yttrium and other minor elements in the garnet group // American Mineralogist. - 1951. - Vol. 36. N 1-2. P. 133–155.

125. Johnson K. T. M., Dick H. J. B., Shimizu N. Melting in the Oceanic Upper Mantle—an ion microprobe study of diopsides in abyssal peridotites. // J. Geophys. Res. Solid Earth Planets. - 1990. - 95(B3), 2661–2678.

126. Kesson S.E., Ringwood A.E. Slab-mantle interactions. 2. The formation of diamonds. // Chemical Geology. - 1989. - 78, 97-118.

127. Kesson S.E., Ringwood A.E. Slab – mantle interactions 1. Sheared and refertilised garnet peridotite xenoliths – samples of Wadati-Benioff zones? // Chemical Geology. - 1989. - 78(2), 83-96.

128. Kohn M.J. Models of garnet differential geochronology // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2009. - Vol. 73. N 1. P. 170–182.

129. Kopylova M., Navon O., Dubrovinsky L., Khachatryan G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids. // Earth and Planetary Science Letters - 2010. - 291, 126–137.

130. Klein Ben David O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Mantle fluid evolution – a tale of one diamond. // Lithos. - 2004. - 77(1–4), 243-253.

131. Klein-Ben David O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Logvinova A., Sobolev N.V. The sources and time-integrated evolution of diamond-forming fl uids — Trace elements and isotopic evidence // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2014. - v. 125, p. 146—169.

132. Klein-Ben David O., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C., McNeill J.C.R., Cartigny P. Mixed fluid sources involved in diamond growth constrained by Sr–Nd–Pb–C–N isotopes and trace elements. // Earth Planet. Sci. Lett. - 2004. - 289(1–2), 123-133.

133. Klein-Ben David O., Izraeli E.S., Hauri E., Navon O. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2007. – V. 71. – P. 723-744.

134. Klein-Ben David O., Pearson D.G. Origins of subcalcic garnets and their relation to diamond forming fluids—Case studies from Ekati (NWT-Canada) and Murowa (Zimbabwe). // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2009. - 73, 837–855.

135. Klemme S. The influence of Cr on the garnet–spinel transition in the Earth's mantle: experiments in the system MgO–Cr2O3–SiO2 and thermodynamic modelling. // Lithos - 2004. - 77 (1–4), 639–646.

136. Klemme S., Ivanic T.J., Connolly J.A.D., Harte B. Thermodynamic modelling of Cr-bearing garnets with implications for diamond inclusions and peridotite xenoliths. // Lithos. - 2009. - V. 112S, P. 986-991.

137. Kopylova, M., Navon, O., Dubrovinsky, L., Khachatryan, G. Carbonatitic mineralogy of natural diamond-forming fluids. // Earth Planet. Sci. Lett. - 2010. - 291, 126–137.

138. Krebs M.Y., Pearson D.G., Stachel T., Laiginhas F., Woodland S., Chinn I., Kong J. A common parentage-low abundance trace element data of gem diamonds reveals similar fluids to fibrous diamonds. // Lithos. - 2019. - 324-325, P. 356-370.

139. Kjarsgaard B.A., Januszczak N., Stiefenhofer J. Diamond Exploration and Resource Evaluation of Kimberlites.// Elements. - 2019. - 15(6), 411-4

140. Kuzyura A.V., Litvin Y.A., Vasil'ev P.G. Partitioning of rare elements between diamond-forming melts and minerals of the peridotite-carbonatite system. // Dokl. Earth Sc. - 2014. - 455, 419–424.

141. Lazarov M., Brey G.B., Weyer S. Evolution of the South African mantle – a case study of garnet peridotites from the Finsch diamond mine (Kaapvaal craton); Part 2: Multiple depletion and re-enrichment processes. // Lithos - 2012. - 154. 210–223.

142. Litvin Y.A., Chudinovskikh L.T., Zharikov V.A. Crystallization of diamond and graphite in mantle alkaline-carbonate melts in experiment at 7–11 GPa. // Experiment in Geosciences. - 1997. - 6 (2), 6.

143. Logvinova A.M., Taylor L.A., Floss C., Sobolev N.V. Geochemistry of Multiple Diamond Inclusions of Harzburgitic Garnets as Examined In Situ. // International Geology Review. - 2005. - V. 47, P. 1223-1233.

144. Logvinova A.M., Wirth R., Tomilenko A.A., Afanas'ev V.P., Sobolev N.V. The phase composition of crystal-fluid nanoinclusions in alluvial diamonds in the northeastern Siberian Platform. // Russian Geology and Geophysics. - 2011. - V. 52(11), 1286-1297.

145. Iiyama J.T., Volfinger M. A model for trace-element distribution in silicate structures // Mineralogical Magazine. 1976. Vol. 40. P. 555–564.

146. Luth R.W., Stachel T., The buffering capacity of lithospheric mantle: implications for diamond formation// Contrib. Mineral. Petrol. - 2014 - 168, 108

147. Matrosova E.A., Bendeliani A.A., Bobrov A.V., Kargal'tsev A.A., Ignat'ev Y.A. Melting relations in the model pyrolite at 2.5, 3.0, 7.0 GPa and 1400–1800°C: application to the problem of the formation of high-chromium garnets. // Geochem. Int. - 2019. - 57(9), 988-999.

148. Matrosova E., Bobrov A., Bindi L., Pushcharovsky D. Titanium-rich phases in the Earth's transition zone and lower mantle: Evidence from experiments in the system MgO-SiO2-TiO2(+/- Al2O3) at 10-24 GPa and 1600 degrees C. // Lithos - 2020. - 366-367.

149. Malinovsky, Yu., Doroshev, A.M. Evaluation of P-T conditions of diamond formation with reference to chrome-bearing garnet stability// In: Extended Abstracts, 2nd International Kimberlite Conference, Santa Fe, N.M. - 1977.

150. Malinovsky, Yu., Doroshev, A. M., Ran, E. N., 1972–1973. Stability of Cr-bearing garnets of the pyrope–knorringite series. // Experimental Studies in Mineralogy. IGG SO AN SSSR, Novosibirsk, pp. 110–115.

151. Malkovets V.G., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Wood B.J. Diamond, subcalcic garnet, and mantle metasomatism: Kimberlite sampling patterns define the link // Geology. – 2007. – V. 35. – P. 339-342.

152. Meyer H.O.A. and Boyd F.R. Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1972. – V. 36. – P. 1255-1273.

153. McDonough W. Compositional model for the Earth's core // Treatise on geochemistry. – 2003. – V. 2. – P. 568.

154. McIntire W.L. Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1963. Vol. 27. N 12. P. 1209–1264.

155. Merli M., Callegari A., Cannillo E., Caucia F., Leona M., Oberti R., Ungaretti L. Crystal-chemical complexity in natural garnets: structural constraints on chemical variability. // European Journal of Mineralogy. - 1995. - vol. 7, no .6, pp. 1239–1249.

156. Mibe K., Fujii T., Yasuda A. Composition of aqueous fluid coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth’s mantle. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2002. - 66(12), 2273-2285.

157. Navon O., Hutcheon D., Rossman G.R., Wasserburg G.J. Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions // Nature. – 1988. – V. 355. – P. 784-789.

158. Novak G. A., Gibbs G.V. The crystal chemistry of the silicate garnets // American Mineralogist. 1971. Vol. 56. N 5-6. P. 791–825.

159. Nimis P., Alvaro M., Nestola F., Angel R. J., Marquardt K., Rustioni G., Harris J. W. and Marone F. First evidence of hydrous silicic fluid films around solid inclusions in gem quality diamonds. // Lithos. - 2016. - V. 260, P. 384-389.

160. Nixon P.H. Mantle Xenoliths. - John Wiley and sons: Chichester. - 1987. – 844 p.

161. Nestola F., Nimis P., Angel R.J., Milani S., Bruno M., Prencipe M., Harris J.W. Syngenesis or protogenesis? New constraints on diamond formation from olivine inclusions. // Int. Geol. Rev. - 2014. - 54. 1658–1667

162. Newton R.C., Manning C.E. Quartz solubility in H2O–NaCl and H2O–CO2 solutions at deep crust-upper mantle pressures and temperatures: 2–15 kbar and 500– 900°C. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2000. - 64(17), 2993-3005.

163. Palot M., Jacobsen S.D., Townsend J.P., Nestola F., Marquardt K., Miyajima N., Harris J.W., Stachel T., McCammon C.A., Pearson D.G. Evidence for H2O-bearing fluids in the lower mantle from diamond inclusion. // Lithos. - 2016. V. 265, P. 237-243.

164. Palyanov Y.N., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Borzdov Y.M., Kupriyanov I.N., Reutsky V.N., Sobolev N.V. Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2013. – V. 110. – P. 20408-20413.

165. Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation from mantle carbonate fluids // Nature. – 1999. – V. 400. – P. 417-418.

166. Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G. The effect of composition of mantle fluids/melts on diamond formation processes // Lithos. – 2002. – V. 112. – P. 690-700.

167. Pal`yanov Yu.N., Sokol A.G., Borzdov Yu.M., Khokhryakov A.F., Sobolev N.V. Diamond formation through carbonate-silicate interaction // American Mineralogist. – 2002. – V. 87. – P. 1009-1013.

168. Pearce N.J.G., Perkins W.T., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R., Chenery S.P. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. // Geostandards. Newsletter. - 1997. - 21, 115–144.

169. Pearson D.G., Shirey S.B., Carlson R.W., Boyd F.R., Pokhilenko N.P. and Shimizu N. Re–Os, Sm–Nd, and Rb–Sr isotope evidence for thick Archean lithospheric mantle beneath the Siberian Craton modified by multistage

metasomatism // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1995a. – V. 59. – P. 959-977.

170. Pearson D., Snyder G., Shirey S., Taylor L., Carlson R., Sobolev N. Archaean Re-Os age for Siberian eclogites and constraints on Archaean tectonics // Nature. – 1995b. – V. 374. – P. 711-713.

171. Pearson D.G., Wittig N. Formation of Archaean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem // Journal of the Geological Society. – 2008. – V. 165. – P. 895-914.

172. Pearson D. G., Liu J., Smith C.B., Mather K.A., Krebs M.Y., Bulanova G.P., Kobussen A. Characteristics and Origin of the Mantle Root Beneath the Murowa Diamond Mine: Implications for Craton and Diamond Formation. // Society of economic geologists, Inc. - 2018.

173. Pearson D.G., Wittig N. Formation of Archaean continental lithosphere and its diamonds: the root of the problem // Journal of the Geological Society. – 2008. – V. 165. – P. 895-914.

174. Pokhilenko N., Sobolev N., Reutsky V., Hall A., Taylor L., Crystalline inclusions and C isotope ratios in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dyke system: evidence of ultradeep and enriched lithospheric mantle. // Lithos. - 2004. - 77. 57–67.

175. Pokhilenko N.P., Agashev A.M., Litasov K.D., Pokhilenko L.N. Carbonatite metasomatism of peridotite lithospheric mantle: implications for diamond formation and carbonatite-kimberlite magmatism. // Russ. Geol. Geophys. - 2015. - 56 (1–2), 280–295.

176. Pokhilenko N.P., Pearson D.G., Boyd F.R., Sobolev N.V. Megacrystalline dunites and peridotites: hosts for Siberian diamonds // Carnegie Institute Washington Yearbook. – 1991. – P.11-18.

177. Promprated P., Taylor L.A., Anand M., Floss C., Sobolev N.V., Pokhilenko N.P. Multiple-mineral inclusions in diamonds from the Snap Lake/King Lake kimberlite dike, Slave craton, Canada: a trace-element perspective // Lithos. – 2004. – V. 77. –P. 69-81.

178. Pyle J.M., Haggerty S.E. Silicate-carbonate liquid immiscibility in upper-mantle eclogites: implications for natrosilicic and carbonatitic conjugate melts. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1994. - 58 (14), 2997–3011.

179. Quartieri S., Antonioli G., Geiger C.A., Artioli G., Lottici P.P. XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets. // Physics and Chemistry of Minerals. - 1999a. - vol. 26, no. 3, pp. 251–256.

180. Quartieri S., Chaboy J., Antonioli G., Geiger C.A. XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets. II. XANES full multiple scattering calculations at the Yb LI- and LIII-edges. // Physics and Chemistry of Minerals. - 1999b. - V.27, P. 88–94.

181. Ragozin A.L., Agashev A.M., Zedgenizov D.A., Denisenko A.A. Evolution of the Lithospheric Mantle beneath the Nakyn Kimberlite Field: Evidence from Garnets in the Peridotite Xenoliths of the Nyurba and Botuoba Pipes. // Geochemistry international. – 2021. – V. 59, – P. 743-756.

182. Rajendran J., Thampi P.K., Balasubramanian G. Determination of Rare Earth Elements in Garnet Minerals, Geological Materials by Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectral and Mass Spectral Analysis // Analytical Letters. 2006. Vol. 39. N11. P. 2297–2306.

183. Rege S., Jackson S., Griffin W.L., Davies R.M., Pearson N.J., O'Reilly S. Y. Quantitative trace-element analysis of diamond by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2005. –V. 20. – P. 601-611.

184. Ringwood A.E. Synthesis of pyrope-knorringite solid solution series // Earth Planet. Sci. Lett. – 1977. – V. 36. – №3. – P. 443-448.

185. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallographica A. - 1976. - Vol. 32. N 5. P. 751–767.

186. Sharygin I.S., Litasov K.D., Shatskiy A., Golovin A.V., Ohtani E., Pokhilenko N.P. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group I kimberlite at 3.0-6.5 GPa: experimental evidence for alkali carbonatite composition of primary

kimberlite melt and implication to mantle plumes // Gondwana Research. – 2015. – V. 27. – P. 1391-1414.

187. Shimizu N. and Richardson S. H. Trace-element abundance patterns of garnet inclusions in peridotite-suite diamonds. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1987. - 51(3), 755–758.

188. Shimizu N., Sobolev N.V. Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe // Nature. – 1995. – V. 375. – P. 394-397.

189. Shimizu N. Young geochemical features in cratonic peridotites. // The Geochemical Society, Special Publication. - 1999. - No.6. - P. 47-55.

190. Shimizu N., Sobolev N.V., Yefimova E.S. Chemical heterogeneities of inclusion garnets and juvenile character of peridotitic diamonds from Siberia // Russian Journal of Geology and Geophysics. – 1997. – V. 38. – P. 356-372.

191. Shimizu N. Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites // Earth and Planetary Science Letters. - 1975. - Vol. 25. N 1. P. 26–32.

192. Shirey S.B., Cartigny P., Frost D.J., Keshav S., Nestola F., Nimis P., Pearson D.G., Sobolev N.V., Walter M.J. Diamonds and the geology of mantle carbon // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2013. – V. 75. – P. 355-421.

193. Shirey S.B., Shigley J.E. Recent Advances in Understanding the Geology of Diamonds // Gems & Gemology. – 2013. – V. 49. – P. 4.

194. Simon N.S., Carlson R.W., Pearson D.G., Davies G.R. The origin and evolution of the Kaapvaal cratonic lithospheric mantle // Journal of Petrology. – V. 48. – P. 589-625.

195. Simon N.S., Irvine G.J., Davies G.R., Pearson D.G., Carlson R.W. The origin of garnet and clinopyroxene in “depleted” Kaapvaal peridotites // Lithos. – 2003. – V. 71. – P. 289-322.

196. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Phase relations and formation of chromium-rich phases in the system Mg4Si4O12–Mg3Cr2Si3O12 at 10-24 GPa and 1600 °C // Contrib. Mineral. Petrol. - 2015.- 169, 2.

197. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Kargal'tsev A.A. The influence of low aluminum concentrations on the composition and conditions of crystallization of majorite–knorringite garnets: Experiment at 7.0 GPa and 1500–1700°C // Geochem. - 2016. - Int.54, 584–593.

198. Sirotkina E.A., Bobrov A.V., Bindi L., Irifune T. Chromium-bearing phases in the Earth's mantle: Evidence from experiments in the Mg2SiO4–MgCr2O4 system at 10–24 GPa and 1600 °C // American Mineralogist. – 2018. – V.103. P. 151-160.

199. Schrauder M., Navon O., Szafranek D., Kaminsky F.V., Galimov E.M. Fluid in Yakutian and Indian diamond // Mineralogical. Magazine. – 1994. – V. 58A. – P. 813.

200. Schrauder M., Koeberl C. and Navon O. Trace element analyses of fluid-bearing diamonds from Jwaneng, Botswana. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1996. - 60(23). 4711–4724.

201. Skála R., Strnad L., McCammon C., Čada M. Moldavites from the Cheb Basin, Czech Republic. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 2009. - 73, 1145–1179.

202. Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Bul'bak T.A., Logvinova A.M. Composition of Hydrocarbons in Diamonds, Garnet, and Olivine from Diamondiferous Peridotites from the Udachnaya Pipe in Yakutia, Russia. // Engineering. - 2019. - 5(3), 471-478.

203. Sobolev N. V., Lavrent'ev Yu. G., Pospelova I. N., Sobolev E. V. Chrome-pyropes from Yakut diamonds. // Dokl. Akad. Nauk SSSR - 1969. - 189, 162–165.

204. Sobolev N.V., Lavrent'ev Y.G., Pokhilenko N.P., Usova N.P. Chrome-rich garnets of Yakutia and their parageneses // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1973. – V. 40. – № 1. – P. 39-52.

205. Sobolev N.V., Kaminsky F.W., Griffin W.L., Yefimova E.S., Win T.T., Ryan C.G., Botkunov A.I. Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia // Lithos. – 1997. – V. 39. – P. 135-157.

206. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Olivine inclusions in Siberian diamonds: high-precision approach to minor elements // European Journal of Mineralogy. – 2008. – V. 20. –№ 3. – P. 305-315.

207. Sobolev N.V., Logvinova A.M., Zedgenizov D.A., Pokhilenko N.P., Malygina E.V., Kuzmin D.V., Sobolev A.V. Petrogenetic significance of minor elements in olivines from diamonds and peridotite xenoliths from kimberlites of Yakutia // Lithos. – 2009b. – V. 112. – P. 701-713.

208. Sobolev N.V. Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle // American Geophysical Union. – 1977. – V. 11. – 279 P.

209. Sobolev N.V. Preface: contribution of Vladimir S. Sobolev to the study of petrology of the lithosphere and diamond genesis // Russian Geology and Geophysics. – 2009a. – V. 50. – № 12. – P. 995-998.

210. Sobolev N.V., Shatsky V.S. Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks: a new environment for diamond formation // Nature. – 1990. – V. 343. – P. 742-746.

211. Sobolev A.V. Melt inclusions in minerals as a source of principal petrologic information // Petrology. 1996. Vol. 4. N 3. P. 209–220.

212. Sobolev N.V., Wirth R., Logvinova A.M., Yelisseyev A.P., Kuzmin D.V. Retrograde isochemical phase transformations of majoritic garnets included in diamonds: A case study of subcalcic Cr-rich majoritic pyrope from a Snap Lake diamond, Canada. // Lithos. - 2016. - V. 265, P. 266-267.

213. Sokol A.P., Kruk A.N., Chebotarev D.A., Palyanov Yu.N., Carbonatite melt–peridotite interaction at 5.5–7.0 GPa: implications for metasomatism in lithospheric mantle. // Lithos. - 2016. - 248–251, 66–79.

214. Sokol A.G., Tomilenko A.A., Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F. Fluid regime of diamond crystallization in carbonate– carbon systems. // Eur. J. Mineral. - 2000. - 12 (2), 367–375.

215. Sonin V.M., Leech M., Chepurov A.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.I. Why are diamonds preserved in UHP metamorphic complexes? Experimental evidence for the effect of pressure on diamond graphitization. // International Geology Review. - 2019. - V. 61(4), P. 504-519.

216. 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. – 2004a. – V. 77. – P. 1-19.

217. Stachel T., Harris J.W. (1997a) Syngenetic inclusions in diamond from the Birim field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 1997a. - 127(2/3), 336-35

218. Stachel T., Harris J.W. Diamond precipitation and mantle metasomatism - evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1997b. – V. 129. – P. 143-154.

219. Stachel T., Viljoen K.S., Brey G.P., 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. – 1998b. – V. 159. – P. 1-12.

220. Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. Rare and unusual mineral inclusions in diamond from Mwadui, Tanzania // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 1998a. – V. 132. – P. 34 - 47.

221. Stachel T., Harris J.W. The origin of cratonic diamonds — constraints from mineral inclusions // Ore Geology Reviews. – 2008. – V. 34. – P. 5-32.

222. Steven B., Shirey S.B. Reviews in Mineralogy&Geochemistry. - 2013 - V. 75 pp. 355-421.

223. Stern R. J. Evidence from ophiolites, blueschists, and ultrahighpressure metamorphic terranes that the modern episode of subduction tectonics began in Neoproterozoic time.// Geology - 2005. - 33. 557–560.

224. Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O. Laser ablation and solution ICP-MS determination of REE in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials. // Geostand. Geoanal. Res. - 2005. - 29 (3), 303–314.

225. Scwandt C.S., Papike J.J., Shearer C.K. Trace element zoning in politic garnet of the Black Hills, South Dakota. // Am. Mineral. - 1996. - 81, 1195–1207.

226. Schulze D.J. A classification scheme for mantle-derived garnets in kimberlite: a tool for investigating the mantle and exploring for diamonds.// Lithos. - 2003. - 71(2–4)

227. Schulze D.J. Calcium anomalies in the mantle and a subducted metaserpentinite origin for diamonds // Nature. – 1986. – V. 319. – P. 483-485.

228. Shu Q., Brey G.P. Ancient mantle metasomatism recorded in subcalcic garnet xenocrysts: Temporal links between mantle metasomatism, diamond growth and crustal tectonomagmatism // Earth and Planetary Science Letters. – 2015. – V. 418. – P. 27-39.

229. Shu Q., Brey G.P., Pearson D.G. Eclogites and garnet pyroxenites from Kimberley, Kaapvaal craton, South Africa: their diverse origins and complex metasomatic signatures. // Mineralogy and Petrology. - 2018. - V. 112, P. 43-56.

230. Shchukina E.V., Agashev A.M., Pokhilenko N.P. Metasomatic origin of garnet xenocrysts from the V. Grib kimberlite pipe, Arkhangelsk region, NW Russia. // Geosci. Front. - 2017. - 8, 642–651.

231. Shchukina E.V., Agashev A.M., Kostrovitsky S.I., Pokhilenko N.P. Metasomatic processes in the lithospheric mantle beneath the V. Grib kimberlite pipe (Arkhangelsk diamondiferous province). // Russ. Geol. Geophys. - 2015. - 56 (12), 1701–1716.

232. Sun C., Liang Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning betweenmantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts // Chemicalal Geology. - 2013. - Vol. 358. N1. P. 23–36.

233. Suzuki K. Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites // Chemicalal Geology. - 1987. - Vol. 63. N 3-4. P. 319–334.

234. Takazawa E., Frey F. A., Shimizu N., Obata M., and Bodinier J. L. Geochemical evidence for melt migration and reaction in the upper mantle. // Nature - 1992. - 359. 55-58.

235. Taylor L.A., Anand M., Promprated P., Floss C., Sobolev N.V. The significance of mineral inclusions in large diamonds from Yakutia, Russia. // Am. Mineral. - 2003. - 88, 912–920.

236. Tirone M., Ganguly J., Dohmen R., Langenhorst F., Hervig R., Becker H. W. Rare earth diffusion kinetics in garnet: experimental studies and applications // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2005. – V. 69. – P. 2385-2398.

237. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. 2004. Phase transformations of elements under high pressure // in: Fridlyander, J.N., Eskin, D.G. (Eds.). CRC Press. - 2004. - PP. 392.

238. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200°C. // High Temp. High Press. - 2015. - 44 (6), 451–465.

239. Tomlinson E. L., Jones A. P., Harris J. W. Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond. // Earth Planet. Sci. Lett. - 2006. - 250, 581–595.

240. Tuff J., Gibson S. Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and Fe-rich picritic melts at 3 to 7 GPa. // Contrib. Mineral. Petrol. - 2007. - 153, 369–387.

241. Turkin A.I. Lead selenide as a continuous internal indicator of pressure in solid-media cells of high-pressure apparatus in the range of 4 – 6.8 GPa // High Temperatures - High Pressures . 2003/2004. Vol. 35/36. P. 371 – 376.

242. Turkin, A.I., Sobolev, N.V. Pyrope-knorringite garnets: overview of experimental data and natural parageneses. // Russ. Geol. Geophys. - 2009. - 50 (12), 1169–1182.

243. Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // Science. – 1995. – V. 268. – P. 858-861.

244. Van Hunen J., Van den Berg A.P. Plate tectonics on the early Earth: limitations imposed by strength and buoyancy of subducted lithosphere // Lithos. – 2008. – V. 103. – P. 217-235.

245. Van Hunen J., Moyen J.F. Archean subduction: fact or fiction? // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. – 2012. – V. 40. – P. 195-219.

246. Van Orman J.A., T.L. Grove, N. Shimizu, L. Graham Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 Gpa. // Contributions to Mineralogy and Petrology. - 2002. - vol. 142, no. 4, pp. 416–424,

247. Van Westrenen W., Allan N.L., Blundy J.D., Purton J.A., and Wood, B.J. Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets—comparison with experimental garnet-melt partitioning data. // Geochimica et Cosmochimica Acta. - 2000. - vol. 64, no. 9, pp. 1629–1639.

248. Viljoen K.S., Dobbe R., Smit B., Thomassot E., Cartigny P. Petrology and geochemistry of a diamondiferous lherzolite from the Premier diamond mine, South Africa // Lithos. – 2004. – V. 77. – P. 539-552.

249. Viljoen, K.S., Harris, J.W., Ivanic, T., Richardson, S.H., Gray, K.. Trace element chemistry of peridotitic garnets in diamonds from the Premier (Cullinan) and Finsch kimberlites, South Africa: Contrasting styles of mantle metasomatism. // Lithos. - 2014. - 208–209, 1–15.

250. Watson E.B., Wark D.A. Diffusion of dissolved SiO2 in H2O at 1 GPa, with implications for mass transport in the crust and upper mantle. // Contrib. Mineral. Petrol. - 1997. - 130(1), 66-80.

251. Wang W., Gasparik T. Metasomatic clinopyroxene inclusions in diamonds from the Liaoning province China // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2001. – V. 65. – P. 611-620.

252. Watson E.B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60. N 24P. 5013–5020.

253. Weiss Y., Kessel R., Griffin W.L., Kiflawi I., Klein-BenDavid O., Bell D.R., Harris J.W., Navon O. A new model for the evolution of diamond-forming

fluids: Evidence from microinclusion-bearing diamonds from Kankan, Guinea // Lithos. – 2009. – V. 112. – P. 660-674.

254. Weiss Y., McNeill J., Pearson D.G., Nowell G.M., Ottley C.J. Highly saline fluids from a subducting slab as the source for fluid-rich diamonds // Nature. – 2015. – V. 524. – P. 339-342.

255. Weiss Y., Kiflawi I., Davis N., Navon O. High-density fluids and growth of monocrystalline diamonds // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2014. – V. 141. – P. 145-159.

256. Westerlund K., Shirey S., Richardson S., Carlson R., Gurney J., Harris J. A subduction wedge origin for Paleoarchean peridotitic diamonds and harzburgites from the Panda kimberlite, Slave craton: evidence from Re–Os isotope systematics // Contributions to Mineralogy and Petrology. – 2006. – V. 152. – P. 275-294.

257. William D., Carlson W., Julian D., Gale and Kate Wright Incorporation of Y and REEs in aluminosilicate garnet: Energetics from atomistic simulation. // American Mineralogist. - 2014. - V. 99. - P. 1022–1034.

258. Yoder H.S., Keith M.L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system 3MnO·Al2O3·3SiO2–3Y2O3·5Al2O3 //. American Mineralogist. 1951. Vol. 36. N 7-8. P. 519–533.

259. Zedgenizov D.A., Ragozin A.L., Shatsky V.S., Araujo D., Griffin W.L., Kagi H. Mg and Fe-rich carbonate–silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia) // Lithos. – 2009. – V. 112. – P. 638-647. Proceedings of the 9th International Kimberlite Conference

260. Zedgenizov D.A., Rege S., Griffin W.L., Kagi H., Shatsky V.S. Compositional variations of microinclusions in fluid-bearing diamonds from Udachnaya kimberlite pipe as revealed by LA-ICP-MS. // Chemical Geology. – 2007. – V. 240. – P. 151-162.

261. Zedgenizov D.A.; Skuzovatov S.Y.; Griffin W.L.; Pomazansky B.S.; Ragozin A.L.; Kalinina V.V. Diamond-forming HDFs tracking episodic

mantle metasomatism beneath Nyurbinskaya kimberlite pipe (Siberian craton). // Contributions to mineralogy and petrology. – 2020. – V.175. 106.

262. Zou Y., Irifune T. Phase relations in $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ and formation of majoritic knorringite garnet at high pressure and high temperature. // Journal of Mineralogical and Petrological Scitnces - 2012. - 107 (5), 197–205.