



УДК 549.621.95

<https://doi.org/10.26516/2073-3402.2021.38.71>

К вопросу о вхождении редкоземельных элементов в структуру хромпироповых гранатов

В. В. Лин, А. И. Туркин, А. А. Чепуров

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

Аннотация. При 5 ГПа и 1300°C на многопуансонном аппарате «БАРС» раскристаллизован природный материал на основе серпентина с добавками редкоземельных элементов (Lu, Yb, Er, Dy, Gd, Sm, Pr). Получена минеральная ассоциация, отвечающая перидотитовому парагенезису и включающая субкальциевый хромсодержащий пироп, суммарное содержание редкоземельных элементов в гранате достигает 7 мас.%. Показано, что схема вхождения редкоземельных элементов (R^{3+}) в структуру граната отвечает вытеснению ими двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов – $^{VIII}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3$ $^{VI}[A^{2+}_xB^{3+}_{1-x}]_2$ $^{IV}[Si^{4+}]_3O_{12}$. Такая схема описывается в литературе как «менцеритовая». Установлено, что при примерно равной концентрации различных редкоземельных элементов в исходной шихте их количество в гранате отчетливо зависит от размера ионного радиуса и, соответственно, от атомного веса. Это согласуется с известными фактами о предпочтительном вхождении тяжелых редкоземельных элементов в структуру граната по сравнению с легкими.

Ключевые слова: хромпироповый гранат, редкоземельные элементы, изоморфное замещение, высокобарический эксперимент.

Для цитирования: 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. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2021.38.71>

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в гранате представляют интерес в различных областях современной геологической науки. Геохимия РЗЭ в минералах магматических пород широко используется в определении коэффициентов распределения кристалл – расплав и кристалл – флюид, моделировании процессов плавления и кристаллизации магматических пород, изучении глубинных мантийных процессов, геохронологических оценок и других вопросов петрогенезиса [Shimizu, 1975; Hanson, 1980; Trace element zoning ... , 1996; Sobolev, 1996; Kohn, 2009; Sun, Liang, 2013].

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].

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; Dubacq, Plunder, 2018 и др.]. Подобные схемы применительно к гранатам неоднократно обсуждались ранее [Menzerite-(y), A new ... , 2010; Pressure-Dependence of ... , 1997; Rare earth element ... , 2002; Rare earth diffusion ... , 2005; Carlson, 2012, 2017; Carlson, Gale, Wright., 2014; Garnet as a ... , 2014; Caporuscio, Oberti, Smyth, 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 [Metasomatic processes in ... , 1998; Burgess, Harte, 2004], что затрудняет определение положения этих элементов в гранате прямыми кристаллохимическими методами.

Структурную формулу гранатов можно представить как $VIII[A]_3 VI[B]_2 IV[Z]_3 O_{12}$, 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, Gibbs, 1971; Crystal-chemical complexity in ... , 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.

$VIII[R^{3+}_x A^{2+}_{1-x}]_3 VI[B^{3+}]_2 IV[B^{3+}_x Si^{4+}_{1-x}]_3 O_{12}$, компенсация избыточного заряда РЗЭ (R – редкоземельный элемент) происходит за счет вытеснения алюминием части кремния в тетраэдрической позиции, возможно, вплоть до образования минерала – 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].

$VIII[R^{3+}_{2x/3} A^{2+}_{1-x}]_3 VI[B^{3+}]_2 IV[Si^{4+}]_3 O_{12}$, {} – вакансия. При вхождении двух катионов R^{3+} в позицию с восьмерной координацией одновременно уходит один двухвалентный A^{2+} с образованием вакансии {}⁰ [Pressure-Dependence of ... , 1997; XAFS characterization of ... , 1999a, b; Rare earth element ... , 2002].

$VIII[R^{3+}_{2x/3} A^{2+}_{1-2x/3}]_3 VI[A^{2+}_x B^{3+}_{1-x}]_2 IV[Si^{4+}]_3 O_{12}$, R^{3+} вытесняет эквивалентное количество двухвалентных катионов с восьмикординационной позиции в шестикординационную на место трехвалентного B^{3+} . Такая схема известна как «менцеритовая», по названию гипотетического гранатового минерала – менцерита, $(Y_2Ca)[Mg_2](Si_3)O_{12}$ [Rajendran, Thampi, Balasubramanian,

2006; Menzerite-(y), A new ... , 2010; Carlson, 2012; Carlson, Gale, Wright, 2014; Garnet as a ... , 2014].

Целью представленной работы стал синтез при высоком давлении перидотитовой минеральной ассоциации, включающей гранат с существенным содержанием РЗЭ ($> 5-6$ мас.%), и определение схемы изоморфизма этих элементов в гранате.

Методы исследования

Эксперимент при $P = 5 \pm 0,2$ ГПа и $T = 1300 \pm 25$ С° длительностью 30 ч выполнен на многопуансонном аппарате высокого давления «разрезная сфера» («БАРС»), разработанном и изготовленном в Институте геологии и минералогии СО РАН им. В. С. Соболева. В качестве ячейки высокого давления использовали контейнер из смеси тугоплавких оксидов на основе ZrO_2 . Ячейка представляла собой прямой параллелепипед с квадратными основаниями размером $20 \times 20 \times 23$ мм и усеченными ребрами и вершинами (рис. 1). Нагреватель в форме полого цилиндра был выполнен из графита. В качестве электрических контактов в ячейке использовали детали из молибдена. Образец помещали непосредственно в нагреватель. Давление в ячейке до начала нагрева оценивали, используя реперные вещества Bi [High-pressure calibration... , 1972] и $PbSe$ [Turkin, 2003]. Температуру определяли платино-платинородиевой термопарой $PtRh_{30}-PtRh_6$ без внесения поправки на давление. Температурная поправка давления определена по точкам плавления чистых Ag и Au [Akella, Kennedy, 1971; Tonkov, Ponyatovsky, 2004]. Закалка образца осуществлялась отключением напряжения в цепи нагревателя. Более детально методика проведения экспериментов изложена ранее [Консервация водного флюида ... , 2012; Experimental modeling of ... , 2018].

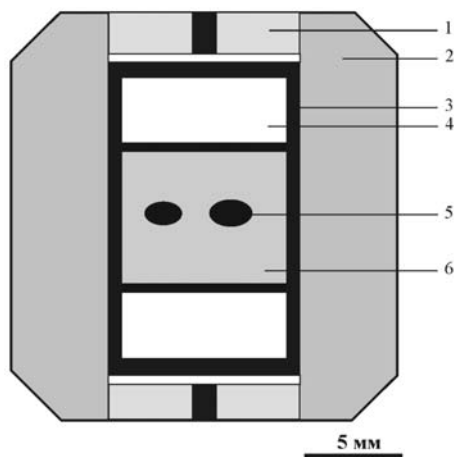


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления:

- 1 – торцевая шайба с электрическим контактом; 2 – контейнер;
- 3 – графитовый нагреватель; 4 – шайба из смеси ZrO_2 и CaO ;
- 5 – зерна хромита и корунда; 6 – серпентин

Основную массу образца составлял природный серпентин из офиолитов Восточного Саяна. Как известно, крайней стадией регрессивного метаморфизма перидотитов является серпентинизация. Серпентинит – 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]. Таким образом, в начальной стадии эксперимента образец по химическому составу представлял собой обедненный кальцием и хромом модельный гарцбургит, а также флюид преимущественно водного состава, который присутствовал в межзерновом пространстве.

В качестве источника хрома использовали зерна хромита размером 1–2 мм из ксенолитов перидотитов трубки Удачная (Якутия). Зерна корунда (Al_2O_3) размером 0,1–0,2 мм были добавлены в исходную систему 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 [Cherupov, Turkin, Dereppe, 2016].

Зерна хромита и корунда запрессовывались в центральной части спрессованного из порошка серпентина столбика. Источником кальция служил реактив CaO (ХЧ), предварительно добавленный к материалу верхней теплоизоляционной таблетки в нагревателе в весовой пропорции 1:100. Таблетку изолировали от исходного образца графитовым диском. Такая схема сборки обеспечивает привнос кальция в образец флюидом во время проведения эксперимента [Experimental crystallization ... , 2019].

РЗЭ добавляли к исходной шихте в форме водных растворов кристаллогидратов ацетата празеодима ($Pr(CH_3COO)_3 \times H_2O$) и нитратов Sm, Gd, Dy, Er, Yr, Lu – ($R(NO_3)_3 \times nH_2O$). Как видно, набор содержит тяжелые, легкие и промежуточные РЗЭ. Перед опытом исходная смесь была просушена при 120 °С в течение 24 ч. Состав исходной шихты (без учета CaO в верхней теплоизолирующей таблетке, отделенной от образца графитовой таблеткой), серпентина и хромита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходной шихты и ее основных компонентов

Материал	Серпентин	Хромит	Исходная шихта*		
Метод определения	Микрозонд		Расчет		
Компоненты, мас. %					
SiO_2	42,36	< 0,05	40,02	CO_2	0,01
TiO_2	0,02	0,67	0,03	Pr	0,05
Al_2O_3	0,93	6,1	3,39	Sm	0,04
Cr_2O_3	0,74	54,04	1,98	Gd	0,04
FeO	2,34	26,97	2,85	Dy	0,04

Окончание табл. 1

Материал	Серпентин	Хромит	Исходная шихта*		
Метод определения	Микрозонд		Расчет		
MnO	0,07	0,00	0,07	Er	0,04
MgO	39,96	11,51	38,03	Yb	0,05
CaO	0,34	< 0,05	0,32	Lu	0,05
NiO	0,37	< 0,05	0,35	C	0,02
Na ₂ O	0,30	99,29	0,28	N	0,07
K ₂ O	0,02	< 0,05	0,02	O	0,23
SO ₃	0,10	н. о.**	0,09	–	–
H ₂ O	12,42	н. о.	11,91	–	–
сумма	99,97	99,29	100		

* Исходная шихта: серпентин – 800 мг, хромит – 20 мг, корунд (Al₂O₃) – 20 мг. Pr(CH₃COO)₃·H₂O, Sm(NO₃)₃·6H₂O, {Gd/Dy/Er/Yb} (NO₃)₃·5H₂O и Lu(NO₃)₃·4H₂O – по 1 мг.

** н. о. – не определялось.

После опыта из образцов изготавливались прозрачные шлифы, которые визуально изучались под микроскопом. Анализ состава фаз проведен на сканирующем электронном микроскопе MIRA LMU и рентгеноспектральном микроанализаторе JXA-8100 по стандартной методике.

Результаты исследования

В продукте эксперимента зафиксирована ассоциация «оливин + гранат + ортопироксен + новообразованная шпинель». Количественно преобладающей фазой был оливин существенно форстеритового состава (54,08–54,57 мас.% MgO). Он представлен в виде хорошо раскристаллизованных удлинённых зерен размером до 1 мм, а также мелкозернистого агрегата.

Низкожелезистый ортопироксен (1,49–1,68 мас.% FeO) представлен удлинёнными зернами размером 0,1 мм и менее, равномерно распределёнными по всему образцу. Новообразованная шпинель образовывала редкие оgranенные зерна размером до 0,1 мм, контактирующие с оливином. Примечательно, что количество хрома в ней заметно превышало таковое в первоначально добавленной к исходной шихте, 61,63 и 54,04 мас. % Cr₂O₃ соответственно.

Гранат малинового цвета образовывался в основной массе по всему объёму среди оливина в форме как отдельных зерен, так и их кластеров размером до 0,3 мм. Наиболее крупные, оgranенные зерна граната – до 0,5 мм – сформировались в нижней части образца. Следует отметить, что добавленные в исходную шихту зерна хромита и корунда частично сохранились после эксперимента, но были в значительной мере замещены (деформированы) гранатом. Гранат представляет собой высокохромистый субкальциевый пирроп с низким количеством железа, содержания Cr₂O₃, CaO и FeO – 10,15–11,21, 0,06–0,11 и 3,01–3,39 мас.% соответственно.

Результаты микрозондового анализа гранатов из опыта даны в табл. 2. Там же показаны полученные по классическому кислородному методу формульные количества катионов на 12 атомов кислорода.

Таблица 2

Представительный микронзондовый анализ гранатов и некоторые их формульно-структурные характеристики

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 ₂ O ₃	14,77	14,07	14,00	14,07	13,74	13,71	13,91	13,31
Cr ₂ O ₃	10,15	11,03	10,77	10,74	10,93	11,06	10,69	11,02
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00
Sm ₂ O ₃	0,07	0,05	0,08	0,04	0,09	0,08	0,05	0,07
Gd ₂ O ₃	0,18	0,27	0,31	0,26	0,30	0,22	0,31	0,25
Dy ₂ O ₃	0,68	0,70	0,74	0,79	0,79	0,80	0,79	0,78
Er ₂ O ₃	1,00	1,06	1,07	1,11	1,14	1,19	1,25	1,23
Yb ₂ O ₃	1,08	1,04	1,05	1,20	1,23	1,29	1,37	1,35
Lu ₂ O 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	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000
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
Σ A ²⁺	3,019	3,012	3,035	3,032	3,018	3,017	3,024	3,014
Σ VI(Al+Cr+Ti)	1,871	1,869	1,845	1,844	1,842	1,847	1,836	1,831
Σ VI A ²⁺	0,129	0,131	0,155	0,156	0,158	0,153	0,164	0,169
Σ 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

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 ₂ O ₃	13,72	13,34	13,60	13,43	13,12	13,18	13,06	13,15

Продолжение табл. 2

Компоненты	9	10	11	12	13	14	15	16
Cr ₂ O ₃	10,56	11,05	10,50	10,53	11,21	11,20	11,16	11,10
Pr ₂ O ₃	0,02	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03	0,02	0,00
Sm ₂ O ₃	0,08	0,04	0,08	0,11	0,13	0,07	0,16	0,11
Gd ₂ O ₃	0,22	0,37	0,27	0,28	0,29	0,28	0,35	0,35
Dy ₂ O ₃	0,78	0,81	0,75	0,82	0,88	0,90	0,88	0,89
Er ₂ O ₃	1,23	1,28	1,22	1,30	1,34	1,38	1,41	1,47
Yb ₂ O ₃	1,42	1,41	1,44	1,51	1,48	1,50	1,53	1,56
Lu ₂ O 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	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
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
Σ A ²⁺	3,011	3,023	3,021	3,010	3,026	3,022	3,031	3,019
Σ VI(Al+Cr+Ti)	1,835	1,819	1,826	1,811	1,819	1,830	1,813	1,826
Σ VI A ²⁺	0,165	0,181	0,174	0,189	0,181	0,170	0,187	0,174
Σ VIII(A ²⁺ +R ³⁺)	2,977	2,975	2,982	2,962	2,986	2,997	2,994	2,996
^{VIII} f ⁰	0,023	0,025	0,018	0,038	0,014	0,003	0,006	0,004

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 ₂ O ₃	13,40	13,25	13,22	13,16	13,26	13,13	13,53	0,43
Cr ₂ O ₃	10,81	10,78	10,69	10,70	10,75	10,54	10,82	0,27
Pr ₂ O ₃	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Sm ₂ O ₃	0,09	0,10	0,14	0,09	0,14	0,11	0,09	0,03
Gd ₂ O ₃	0,34	0,38	0,29	0,33	0,33	0,31	0,29	0,05
Dy ₂ O ₃	0,93	0,90	0,92	0,91	0,95	0,92	0,83	0,08
Er ₂ O ₃	1,39	1,46	1,45	1,51	1,54	1,55	1,30	0,16
Yb ₂ O ₃	1,61	1,67	1,67	1,69	1,70	1,76	1,43	0,22
Lu ₂ O 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

Окончание табл. 2

Компоненты	17	18	19	20	21	22	Среднее	σ
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	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
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
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
$\left\{ \begin{matrix} VIII \\ \end{matrix} \right\}^0$	0,025	0,017	0,012	0,017	0,025	0,023	0,016	0,008

* – общее железо как FeO.

Примечание. Количества оксидов приведены в весовых процентах; количества катионов – в формульных коэффициентах (formula coefficients).

Обсуждение результатов

Из табл. 2 видно, что, в пределах аналитической ошибки, кремний занимает все позиции координации 4. Сумма двухвалентных катионов превышает 3, а сумма трехвалентных – заметно меньше 2. К трехвалентным мы добавили Ti^{4+} , поскольку он также может располагаться в структуре граната в координации 6 [Ackerson, Tailby, Watson., 2017].

Следует обратить внимание, что количество катионов $^{VI}[B^{3+}+Ti^{4+}]$ имеет отчетливую обратную корреляцию с суммарным количеством $R3E^{3+}$, что отражено на рис. 2.

Следуя менцеритовой схеме изоморфного замещения, мы полагаем, 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 $R3E$, мы видим, что общая сумма катионов на ней приближается, в пределах аналитических ошибок, к трем. Тем не менее формально мы можем связывать этот весьма малый дефицит катионов в координации 8 с наличием вакансий.

Таким образом, основная схема вхождения $R3E$ в синтезированные при $P = 5$ ГПа и $T = 1300$ °С гранаты является менцеритовой. Это соответствует

выводам теоретического исследования по сравнительной энергетике различных схем изоморфного вхождения этих компонентов в структуру граната [Carlson, Gale, Wright, 2014].

При примерно равной концентрации различных РЗЭ в исходной шихте их количество в гранате отчетливо зависит от размера ионного радиуса, соответственно, и от атомного веса (рис. 3). Это согласуется с фактами о предпочтительном вхождении тяжелых РЗЭ в структуру граната по сравнению с легкими [Atomistic simulation of ... , 2000; Correlation of growth ... , 2011; Burgess, Harte, 2004; Metasomatic processes in ... , 1998 и др.].

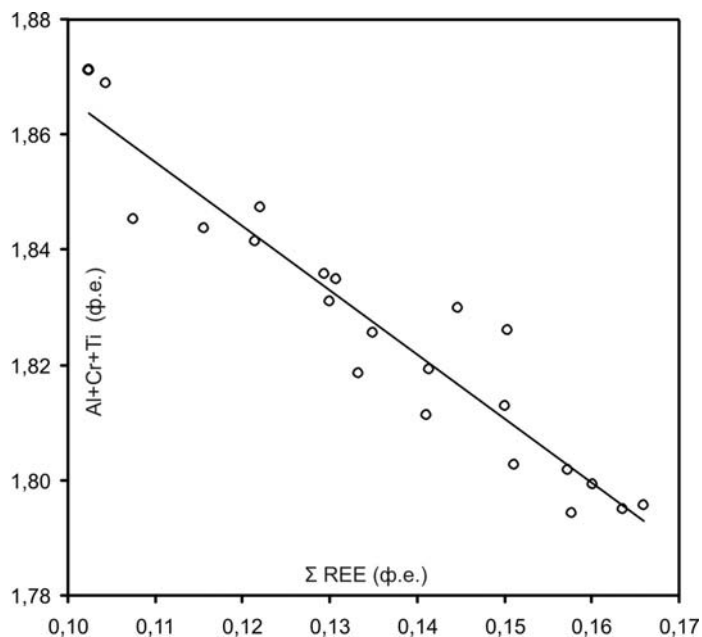


Рис. 2. Соотношение суммарных количеств Al, Cr, Ti с общим количеством РЗЭ в гранате. Прямая показана линейная аппроксимация

Выводы

1. Впервые показано, что при высоком давлении возможно вхождение редкоземельных элементов в структуру граната в значительных количествах, вплоть до 7 мас. %.

2. Схема вхождения РЗЭ (R^{3+}) в структуру граната отвечает вытеснению ими двухвалентных катионов с позиции с координацией 8 на позицию с координацией 6 вместо трехвалентных катионов – ${}^{\text{VIII}}[R^{3+}_{2x/3}A^{2+}_{1-2x/3}]_3{}^{\text{VI}}[A^{2+}_xB^{3+}_{1-x}]_2{}^{\text{IV}}[Si^{4+}]_3O_{12}$. Такая схема описывается в литературе как «менцеритовая».

3. Количество конкретного редкоземельного элемента в гранате отчетливо зависит от размера его ионного радиуса и, соответственно, от атомного веса.

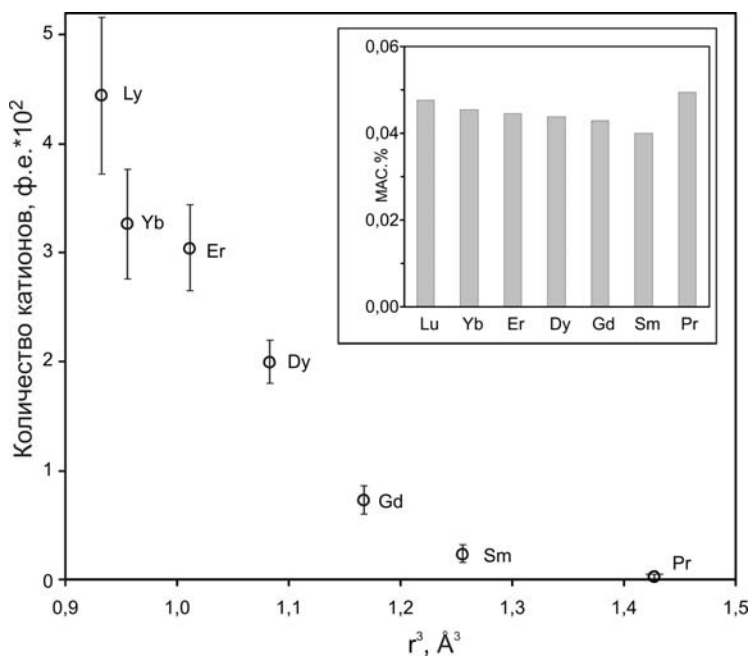


Рис. 3. Зависимость формульных количеств РЗЭ в гранате (средние значения по всем анализам из табл. 2) от куба их ионного радиуса. Прямыми отрезками обозначен интервал 2σ . Ионный радиус для координации 8 по [Shannon, 1976]. На врезке показана гистограмма заданных массовых процентов РЗЭ в исходной шихте

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева.

Аналитические работы по определению состава фаз проведены в ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН.

Список литературы

Консервация водного флюида в минералах и межзерновом пространстве при высоких P-T параметрах в процессе разложения антигорита / А. И. Чепуров, А. А. Томиленко, Е. И. Жимулев, В. М. Сонин, А. А. Чепуров, С. В. Ковязин, Т. Ю. Тимина, Н. В. Сурков // Геология и Геофизика. 2012. Т. 53, № 3. С. 305–320. <https://doi.org/10.24411/0869-7175-2018-10024>

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. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5633>

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. <https://doi.org/10.1029/JB076I020P04969>

Atomistic simulation of trace element incorporation into garnets—comparison with experimental garnet-melt partitioning data / W. van Westrenen, N. L. Allan, J. D. Blundy, J. A. Purton, B. J. Wood // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2000. Vol. 64, N 9. P. 1629–1639. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00336-7)

Burgess S., Harte B. Tracing Lithosphere Evolution through the Analysis of Heterogeneous G9-G10 Garnets in Peridotite Xenoliths, II: REE Chemistry // Journal of Petrology. 2004. Vol. 45, N 3. P. 609–634. <https://doi.org/10.1093/petrology/egg095>

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, N 3. P. 453–463. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2828>

Carlson W. D. Multicomponent diffusion in aluminosilicate garnet: coupling effects due to charge compensation // *International Geology Review*. 2017. Vol. 59, N 5–6. P. 526–540. <https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1189855>

Carlson W. D. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet // *American Mineralogist*. 2012. Vol. 97, N 10. P. 1598–1618. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4108>

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. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4720>

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. Vol. 28, N 2. P. 329–336. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2517>

Correlation of growth and breakdown of major and accessory minerals in metapelites from Campolungo, central Alps / R. Gieré, D. Rumble, D. Günther, J. Connolly, M. J. Cad-dick // *Journal of Petrology*. 2011. Vol. 52, N. 12. P. 2293–2334. <https://doi.org/10.1093/petrology/egr043>

Crystal-chemical complexity in natural garnets: structural constraints on chemical variability / M. Merli, A. Callegari, E. Cannillo, F. Caucia, M. Leona, R. Oberti, L. Ungaretti // *European Journal of Mineralogy*. 1995. Vol. 7, N 6. P. 1239–1249.

Dubacq B., Plunder A. Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates // *Journal of Petrology*. 2018. Vol. 59, N 2. P. 1–23. <https://doi:10.1093/petrology/egy027>

Experimental crystallization of a subcalcic Cr-rich pyrope in the presence of REE-bearing carbonatite / A. A. Chepurov, S. W. Faryad, A. M. Agashev, L. Strnad, R. Jedlicka, A. I. Turkin, M. Mihaljevic, V. V. Lin // *Chemical Geology*. 2019. Vol. 509. P. 103–114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.011>

Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0–5.5 GPa and 1600 °C / E. I. Zhimulev, A. I. Chepurov, V. M. Sonin, K. D. Litasov, A. A. Chepurov // *High Pressure Research*. 2018. Vol. 38, N 2. P. 153–164. <https://doi.org/10.1080/08957959.2018.1458847>

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 / S. Hönl, R. Čopjakova, R. Škoda, M. Novak, D. Dolejš, J. Leichmann, M. V. Galiova // *American Mineralogist*. 2014. Vol. 99, N 10. P. 1922–1941. <https://doi.org/10.2138/am-2014-4728>

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. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.002103>

High-pressure calibration. A critical review High-pressure calibration. A critical review / D. L. Decker, W. A. Bassett, L. Merrill, H. T. Hall, J. D. Barnett // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1972. Vol. 1, N 3. P. 773–836. <https://doi.org/10.1063/1.3253105>

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

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.

Kohn M. J. Models of garnet differential geochronology // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009. Vol. 73, N 1. P. 170–182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.004>

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. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90049-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90049-8)

Menzerite-(y), A new species, $\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})_2\}[(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)](Si_3O)_{12}$, From A felsic granulite, parry sound, ontario, and A new garnet end-member, $(Y_2Ca)[Mg_2](Si_3O)_{12}$ / E. S. Grew, J. H. Marsh, M. G. Yates, B. Lazic, T. Armbruster, A. Locock, S. W. Bell, M. D. Dyar, H. Bernhardt, O. Medenbach // *The Canadian Mineralogist*. 2010. Vol. 48, N 5. P. 727–749. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.000>

Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds / T. Stachel, K.S. Viljoen, G. Brey, J.W. Harris // *Earth and Planetary Science Letters*. 1998. Vol. 159, N 1-2. P. 1–12. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00064-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00064-8)

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

Pressure-Dependence of Rare Earth Element Distribution in Amphibolite- and Granulite-Grade Garnets. A LA-ICP-MS Study / F. Bea, P. Montero, G. Garuti, F. Zacharini // *The Journal of Geostandards and Geoanalysis*. 1997. Vol. 21, N 2, P. 253–270. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00674.x>

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, N 11. P. 2297–2306. <https://doi.org/10.1080/00032710600755587>

Rare earth diffusion kinetics in garnet: Experimental studies and applications / M. Tirone, J. Ganguly, R. Dohmen, F. Langenhorst, R. L. Hervig, H.-W. Becker // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, N 9. P. 2385–2398. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.025>

Rare earth element diffusion in a natural pyrope single crystal at 2.8 GPa // J. A. Van Orman, T. L. Grove, N. Shimizu, G. Laune // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2002. Vol. 142, N 4. P. 416–424. <https://doi.org/10.1007/s004100100304>

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. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

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. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90206-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90206-X)

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

Sun C., Liang Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning between mantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts // *Chemical Geology*. 2013. Vol. 358, N 1. P. 23–36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.045>

Suzuki K. Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites // *Chemical Geology*. 1987. Vol. 63, N 3-4. P. 319–334. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90169-0)

Tonkov E. Yu., Ponyatovsky E. G. 2004. Phase transformations of elements under high pressure // Fridlyander J. N., Eskin D. G. (Eds.). CRC Press. 2004. P. 392. <https://doi.org/10.1201/9781420037609>

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

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. <https://doi.org/10.1068/htjr112>

Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism // *Science*. 1995. Vol. 268, N 5212. P. 858–861. <https://doi.org/10.1126/science.268.5212.858>

Watson E. B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. Vol. 60, N 24. P. 5013–5020. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00299-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00299-2)

XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets / S. Quartieri, G. Antonioli, C. A. Geiger, G. Artioli, P. P. Lottici // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999a. Vol. 26, N 3. P. 251–256. <https://doi.org/10.1007/s002690050184>

XAFS characterization of the structural site of Yb in synthetic pyrope and grossular garnets. II. XANES full multiple scattering calculations at the Yb L_I- and L_{III}-edges / S. Quartieri, J. Chaboy, G. Antonioli, C. A. Geiger // *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999b. Vol. 27, N 2. P. 88–94. <https://doi.org/10.1007/s002690050244>

Yoder H. S., Keith M. L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ // *American Mineralogist*. 1951. Vol. 36, N 7-8. P. 519–533.

To the Issue of the Presence of the Occurrence of Rare Earth Elements in the Structure of Chromium Pyrope Garnet

V. V. Lin, A. I. Turkin, A. A. Chepurov

V. S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

Abstract. Rare earth elements (REE) in garnet are of interest in various fields of modern geology. The geochemistry of REEs in magmatic minerals is widely used in determining the distribution coefficients of crystal/melt and crystal/fluid, modeling the processes of melting and crystallization of magmatic rocks, studying deep mantle processes, age estimates and other issues of petrogenesis. The aim of the present work was a synthesis of a peridotite mineral association including the garnet containing REE at high pressure and high temperature. The initial sample consisted mainly of natural serpentine collected from ophiolites of the Eastern Sayan (Russia). As is known, the extreme stage of the regressive metamorphism of peridotites is serpentinization. It is depleted in calcium, but can recrystallize at high PT conditions into a harzburgite paragenesis, and at the initial stage of the experiment the chemical composition of the sample was a model harzburgite depleted in calcium and chromium, as well as a fluid of predominantly aqueous composition. As a source of chromium, chromite grains of 1–2 mm in size from peridotite xenoliths of the Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia) were used. REE were added to the initial charge in the form of water-soluble salts. The experiment at a pressure of 5 GPa and temperature 1300 was performed on a multi-anvil high-pressure apparatus of the “split sphere” type (BARS) designed and developed at the V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS. A container based on refractory oxide ZrO₂ was used as a high-pressure medium. The pressure in the cell before sample heating was estimated using the reference substances Bi and PbSe. The temperature was measured by a platinum-platinum-rhodium thermocouple PtRh30-PtRh6. The quenched was performed by switching off the voltage in the heater circuit. The experiment products contain an association of olivine + garnet + orthopyroxene + newly formed spinel. The predominant phase was olivine of a forsterite composition. A low-Fe orthopyroxene (1.49 – 1.68 wt% FeO) was found in elongated grains uniformly distributed throughout the sample. The newly formed spinel shows the faceted grains. The chromium content in the spinel significantly exceeds that of the initially added to the initial charge, 61.63 and 54.04 wt% Cr₂O₃, respectively. The garnet is characterized by a purple color, and was identified in the sample volume between olivine grains in the form of individual faceted crystals or their clusters. The largest garnets reached 0.5 mm in size. The synthesized garnet was determined as a high-Cr low-Ca pyrope variety. The contents of Cr₂O₃ and CaO are 10.15–

11.21 and 0.06-0.11 wt%, respectively. The total content of REE in the garnet identified by the microprobe analysis is relatively high reaching 5-7 wt%. As a result of the work a mineral association corresponding to the peridotite paragenesis was obtained, including the subcalcic Cr-rich pyrope containing rare earth elements in significant amounts. It was estimated that their content in garnet mainly depends on the size of the ionic radius and, accordingly, on the atomic weight. This is consistent with the known facts about the preferable position of heavy REEs into the garnet structure compared to the light REEs.

Keywords: chromium pyrope garnet, rare earth elements, isomorphous substitution, high-pressure experiment.

For citation: Lin V.V., Turkin A.I., Chepurov A.A. To the Issue of the Presence of the Occurrence of Rare Earth Elements in the Structure of Chromium Pyrope Garnet. *The Bulletin of Irkutsk State University. Series Earth Sciences*, 2021, vol. 38, pp. 71-87. <https://doi.org/10.26516/2073-3402.2021.38.71> (in Russian)

References

Chepurov A.I., Tomilenko A.A., Zhimulev E.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Kovjazin S.V., Timina T.Ju., Surkov N.V. Konservacija vodnogo fljuida v mineralah i mezhzernovom prostranstve pri vysokih P-T parametroh v processe razlozhenija antigorita [Preservation of water fluid in minerals and intergranular space at high P-T parameters during the decomposition of antigorite]. *Geologija i Geofizika* [Geology and Geophysics], 2012, vol. 53, no. 3, pp. 305-320. <https://doi.org/10.24411/0869-7175-2018-10024>. (in Russian)

Ackerson M.R., Tailby N.D., Watson E.B. XAFS spectroscopic study of Ti coordination in garnet. *American Mineralogist*, 2017, vol. 102, no. 1, pp. 173-183. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5633>

Akella J., Kennedy G.C. Melting of gold, silver, and copper-proposal for a new high-pressure calibration scale. *Journal of Geophysical Research*, 1971, vol. 26, no. 20, pp. 4969-4977. <https://doi.org/10.1029/JB076I020P04969>

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 Geostandards and Geoanalysis*, 1997, vol. 21, no. 2, pp. 253-270. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1997.tb00674.x>

Burgess S., Harte B. Tracing Lithosphere Evolution through the Analysis of Heterogeneous G9-G10 Garnets in Peridotite Xenoliths, II: REE Chemistry. *Journal of Petrology*, 2004, vol. 45, no. 3, pp. 609-634. <https://doi.org/10.1093/petrology/egg095>

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, no. 3, pp. 453-463. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2828>

Carlson W.D. Multicomponent diffusion in aluminosilicate garnet: coupling effects due to charge compensation. *International Geology Review*, 2017, vol. 59, no. 5-6, pp. 526-540. <https://doi.org/10.1080/00206814.2016.1189855>

Carlson W.D. Rates and mechanism of Y, REE, and Cr diffusion in garnet. *American Mineralogist*, 2012, vol. 97, no. 10, pp. 1598-1618. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4108>

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, no. 5-6, pp. 1022-1034. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4720>

Chepurov A.A., Faryad S.W., Agashev A.M., Strnad L., Jedlicka R., Turkin A.I., Mihaljevic M., Lin V.V. Experimental crystallization of a subcalcic Cr-rich pyrope in the presence of REE-bearing carbonatite. *Chemical Geology*, 2019, vol. 509, pp. 103-114. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.011>

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, vol. 28, no. 2, pp. 329-336. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2517>

High-pressure calibration. A critical review High-pressure calibration. A critical review / D.L. Decker, W.A. Bassett, L. Merrill, H.T. Hall, J.D. Barnett. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1972, vol. 1, no. 3, p. 773-836. <https://doi.org/10.1063/1.3253105>

Dubacq B., Plunder A. Controls on Trace Element Distribution in Oxides and Silicates. *Journal of Petrology*, 2018, vol. 59, no. 2, pp. 1-23. <https://doi.org/10.1093/petrology/egy027>

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. [https://doi.org/10.1093/ petrology/egr043](https://doi.org/10.1093/petrology/egr043)

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, $\{(Y,REE)(Ca,Fe^{2+})_2\}[(Mg,Fe^{2+})(Fe^{3+},Al)](Si_3)O_{12}$, From A felsic granulite, parry sound, ontario, and A new garnet end-member, $(Y_2Ca)[Mg_2](Si_3)O_{12}$. *The Canadian Mineralogist*, 2010, vol. 48, no. 5, pp. 727-749. <https://doi.org/10.3749/canmin.48.5.000>

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. *The Canadian Mineralogist*, 1996, vol. 34, no. 6, pp. 1179-1193.

Hanson G.N. Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. Annual Review of Earth and Planetary Science, 1980, vol. 8, pp. 371-406. <https://doi.org/10.1146/annurev.ea.08.050180.002103>

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, no. 10, pp. 1922-1941. <https://doi.org/10.2138/am-2014-4728>

Iiyama J.T., Volfinger M. A model for trace-element distribution in silicate structures. *Mineralogical Magazine*, 1976, vol. 40, pp. 555-564.

Jaffe H.W. The role of yttrium and other minor elements in the garnet group. *American Mineralogist*, 1951, vol. 36, no. 1-2, pp. 133-155.

Kohn M.J. Models of garnet differential geochronology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, no. 1, pp. 170-182. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.10.004>

McIntire W.L. Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1963, vol. 27, no. 12, pp. 1209-1264. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90049-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90049-8)

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.

Novak G.A., Gibbs G.V. The crystal chemistry of the silicate garnets. *American Mineralogist*, 1971, vol. 56, no. 5-6, pp. 791-825.

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. <https://doi.org/10.1007/s002690050184>

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 LII- and LIII-edges. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1999b, vol. 27, no. 2, pp. 88-94. <https://doi.org/10.1007/s002690050244>

Rajendran J., Thampai 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, no. 11, pp. 2297-2306. <https://doi.org/10.1080/00032710600755587>

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>

Shimizu N. Rare earth elements in garnets and clinopyroxenes from garnet lherzolite nodules in kimberlites. *Earth and Planetary Science Letters*, 1975, vol. 25, no. 1, pp. 26-32. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(75\)90206-X](https://doi.org/10.1016/0012-821X(75)90206-X)

Sobolev A.V. Melt inclusions in minerals as a source of principal petrologic information. *Petrology*, 1996, vol. 4, no. 3, pp. 209-220.

Stachel T., Viljoen K.S., Brey G., Harris J.W. Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle: REE in garnets from xenoliths and inclusions in diamonds. *Earth and Planetary Science Letters*, 1998, vol. 159, no. 1-2, pp. 1-12. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(98\)00064-8](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(98)00064-8)

Sun C., Liang Y. The importance of crystal chemistry on REE partitioning between mantle minerals (garnet, clinopyroxene, orthopyroxene, and olivine) and basaltic melts. *Chemical Geology*, 2013, vol. 358, no. 1, pp. 23-36. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.045>

Suzuki K. Grain-boundary enrichment of incompatible elements in some mantle peridotites. *Chemical Geology*, 1987, vol. 63, no. 3-4, pp. 319-334. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90169-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90169-0)

Tirone M., Ganguly J., Dohmen R., Langenhorst F., R. Hervig, H.-W. Becker Rare earth diffusion kinetics in garnet: Experimental studies and applications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, vol. 69, no. 9, pp. 2385-2398. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.09.025>

Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. Phase transformations of elements under high pressure. *Fridlyander J.N., Eskin D.G. (eds.)*. CRC Press, 2004, pp. 392. <https://doi.org/10.1201/9781420037609>

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, pp. 371-376. <https://doi.org/10.1068/htjr112>

Ulmer P., Trommsdorff V. Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, 1995, vol. 268, no. 5212, pp. 858-861. <https://doi.org/10.1126/science.268.5212.858>

Van Orman J.A., Grove T.L., Shimizu N., Graham L. 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. <https://doi.org/10.1007/s004100100304>

van Westrenen W., Allan N.L., Blundy J.D., Purton J.A., 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. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00336-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00336-7)

Watson E.B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, vol. 60, no. 24, pp. 5013-5020. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00299-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00299-2)

Yoder H.S., Keith M.L. Complete substitution of aluminum for silicon: The system $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. *American Mineralogist*, 1951, vol. 36, no. 7-8, pp. 519-533.

Zhimulev E.I., Chepurov A.I., Sonin V.M., Litasov K.D., Chepurov, A.A. Experimental modeling of percolation of molten iron through polycrystalline olivine matrix at 2.0-5.5 GPa and 1600°C, *High Pressure Research*, 2018, vol. 38, pp. 153-164. <https://doi.org/10.1080/08957959.2018.1458847>

Лин Владимир Валерьевич
ведущий технолог
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Коптюга, 3/1
e-mail: lumenex@mail.ru

Lin Vladimir Valer'evich
Senior Technologist
V. S. Sobolev Institute of Geology
and Mineralogy SB RAS
3/1, Akademik Koptyug ave., Novosibirsk,
630090, Russian Federation
e-mail: lumenex@mail.ru

Туркин Александр Иванович

*доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Коптюга, 3/1
e-mail: turkin@igm.nsc.ru*

Turkin Alexander Ivanovich

*Doctor of Sciences (Geology
and Mineralogy), Senior Researcher
V. S. Sobolev Institute of Geology
and Mineralogy SB RAS
3/1, Akademik Koptyug ave., Novosibirsk,
630090, Russian Federation
e-mail: turkin@igm.nsc.ru*

Чепуров Алексей Анатольевич

*доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник
Институт геологии и минералогии
им. В. С. Соболева СО РАН
Россия, 630090, г. Новосибирск,
просп. Академика Коптюга, 3/1
e-mail: achepurov@igm.nsc.ru*

Chepurov Aleksei Anatol'evich

*Doctor of Sciences (Geology
and Mineralogy), Senior Researcher
V. S. Sobolev Institute of Geology
and Mineralogy SB RAS
3/1, Akademik Koptyug ave., Novosibirsk,
630090, Russian Federation
e-mail: achepurov@igm.nsc.ru*