

## Ювелирный гранат альмандин месторождения Кителя (Карелия): состав и спектроскопические свойства

В. П. Лютоев<sup>1</sup>, А. Б. Макеев<sup>2</sup>, Е. Н. Терехов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35, e-mail: abmakeev@igem.ru

<sup>3</sup>Геологический институт РАН, 119017, г. Москва, Пыжевский пер., 7, e-mail: tereh@ilran.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г., принята к печати 19.01.2023 г.

**Объект исследования.** Химический состав и спектроскопические свойства ювелирного граната альмандина месторождения Кителя в Северном Приладожье (Карелия). **Материалы и методы.** Исследованы химический состав, элементы-примеси, минеральные включения, спектроскопические свойства (ИКС, ЯГР – мёссбауэровская спектроскопия, спектры поглощения) ювелирных кристаллов альмандина. **Результаты.** Выявлено, что кристаллы граната имеют слабовыраженный зональный состав, который варьируется от  $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Grs_3$  в центре до  $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Grs_2$  на их краях, т. е. содержание Са и Мп уменьшается к краям зерен. Эта зональность гранатов характерна для процессов прогрессивного метаморфизма пород, в которых они образовались. В виде мелких включений в кристаллах граната присутствуют кварц, хлорит, слюда ФАСИ (биотит), ильменит, рутил, монацит, циркон, пирротин. Установлен состав хлорита, биотита, циркона. Рассчитан параметр кубической элементарной ячейки:  $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . В ИК-спектре граната присутствуют линии поглощения: 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476, 455  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для пироп-альмандиновой разности. Мёссбауэровская спектроскопия установила незначительную примесь трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ ) в структуре кительского граната ( $\approx 1\%$  от суммы изоморфного железа). Полученные спектры оптического поглощения пластинок граната в видимой области света свидетельствуют, что ионы  $Fe^{2+}$  в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы  $Mn^{2+}$ , а также, возможно, октаэдрические ионы  $Fe^{3+}$  ответственны за яркую красно-малиновую окраску пироп-альмандина месторождения Кителя. **Выводы.** Получен “портрет” типоморфных особенностей (состава и свойств) ювелирного граната пироп-альмандина месторождения Кителя. Этот портрет, несомненно, поможет распознавать исторические находки ограненных или кабошонизированных разностей альмандина в ювелирных изделиях, церковной утвари не только в России, но и в Европе (в которую этот ювелирный материал вывозился в XVII столетии). Сохранность ювелирных разностей граната во вмещающей породе обусловлена наличием тонких аморфных келефитовых оболочек или мягких минералов (серицита, хлорита, каолинита и др.).

**Ключевые слова:** гранат альмандин, месторождение Кителя, Карелия, состав, спектроскопические свойства, ИКС, ЯГР, спектры поглощения

### Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках тем НИР государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН – 1021062211108-5-1.5.2, ИГЕМ РАН – № FMMN-2021-0005, ГИН РАН – № FMMG-2023-0007

## Almandine jewelry garnet from the Kitelya deposit (Karelia): composition and spectroscopic properties

Vladimir P. Lyutoev<sup>1</sup>, Alexander B. Makeyev<sup>2</sup>, Evgeniy N. Terekhov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia, e-mail: vlutoev@geo.komisc.ru

<sup>2</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: abmakeev@igem.ru

<sup>3</sup>Geological Institute RAS, 7 Pyzhevsky lane, Moscow 119017, Russia, e-mail: tereh@ilran.ru

Received 01.12.2022, accepted 19.01.2023

**Для цитирования:** Лютоев В.П., Макеев А.Б., Терехов Е.Н. (2023) Ювелирный гранат альмандин месторождения Кителя (Карелия): состав и спектроскопические свойства. *Литосфера*, **23**(2), 247–269. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-247-269>

**For citation:** Lyutoev V.P., Makeyev A.B., Terekhov E.N. (2023) Almandine jewelry garnet from the Kitelya deposit (Karelia): composition and spectroscopic properties. *Lithosphere (Russia)*, **23**(2), 247–269. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-247-269>

**Research subject.** The chemical composition and spectroscopic properties of almandine jewelry garnets from the Kite-ly deposit in the Northern Ladoga region (Karelia). **Materials and methods.** The chemical composition, impurity elements, mineral inclusions and spectroscopic properties of almandine jewelry crystals were studied using IR and Mössbauer spectroscopy. **Results.** Garnet crystals were found to exhibit a weakly pronounced zonal composition, varying from  $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Gr_3$  in the center to  $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Gr_2$  at their edges. Therefore, the Ca and Mn contents decrease towards the grain edges. This zonality of garnets is characteristic of the processes of progressive metamorphism of their host rocks. The garnet crystals feature small inclusions of quartz, chlorite, mica FAcI (biotite), ilmenite, rutile, monazite, zircon and pyrrhotite. The composition of chlorite, biotite and zircon was established. The parameter of the cube unit cell  $a_0 = 11.522 \pm \pm 0.003 \text{ \AA}$  was calculated. The IR absorption spectra of 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476 and  $455 \text{ cm}^{-1}$  are characteristic of the pyrope-almandine difference. Mössbauer spectroscopy revealed an insignificant admixture of trivalent iron ( $Fe^{3+}$ ) in the structure of Kite-ly garnets ( $\approx 1\%$  of the amount of isomorphic iron). The obtained optical absorption spectra of garnet plates in the visible light spectrum indicate that  $Fe^{2+}$  ions in dodecahedral positions, to a lesser extent dodecahedral  $Mn^{2+}$  ions, as well as possibly octahedral  $Fe^{3+}$  ions are responsible for the bright red-crimson color of pyrope-almandine from the Kite-ly deposit. **Conclusions.** A “portrait” of typomorphic features (composition and properties) of the pyrope-almandine jewelry garnet from the Kite-ly deposit was obtained. This portrait can be used when analyzing the historical finds of faceted or cabochonized differences of almandine in jewelry, church utensils in both Russia and Europe (where this jewelry material was exported during the 17th century). The preservation of garnet jewelry differences in the host rock is due to the presence of thin amorphous kelefite shells or soft minerals (sericite, chlorite, kaolinite etc.).

**Keywords:** almandine garnet, Kite-ly deposit, Karelia, composition, spectroscopic properties, IRS, JAGR–Mössbauer spectroscopy, absorption spectra

#### Funding information

The research was carried out within the framework of the research topics of the state task of IG FRC Komi SC UB RAS – 1021062211108-5-1.5.2, IGEM RAS – No. FMMN-2021-0005, GIN RAS – No. FMMG-2023-0007

## ВВЕДЕНИЕ

В пределах восточной части Балтийского щита известно множество самых разнообразных пород с гранатом. Это породы так называемого регионального метаморфизма: гранат-пироксеновые, гранат-плагиоклаз-кварцевые кристаллосланцы (основные и кислые гранулиты), гранатовые амфиболиты и гранат-кианитовые гнейсы, гранат-ставролитовые и гранат-слюдистые сланцы. Кроме разнообразных метасоматитов известны гранатовые разности магматических пород. Среди данного многообразия известны коллекционные находки образцов пород с гранатом. Прежде всего это ставролит-гранатовые разности, а также отдельные крупные коллекционные штуфы хорошо оформленного граната из района Кейв на Кольском п-ове (проявления Макзабах и Ров-гора), а также месторождение Шуерецкое в Кемском районе Карелии. Последнее славится крупными – до 30 см – кристаллами граната с чистой (ювелирной) оболочкой (до 1–2 мм), это месторождение разведывалось в качестве абразивного сырья. Выделений граната в породах бывает иногда так много, что при размыве гранатосодержащих пород образуются красные пески на морских и озерных пляжах в северной Карелии, которые описаны как “гранатовый берег” (Самсонов, Туринге, 1984). В последние годы гранат стал рассматриваться в качестве перспективного нерадиоактивного комплексного источника стратегических критических редкоземельных металлов (Y + HREE) и скандия (Ручьев, 2017).

При этом на фоне широкого распространения гранатосодержащих пород в регионе известно только одно месторождение действительно ювелирного граната – это Китильское, расположенное в Северном Приладожье. Геологическое и структурное положение этого месторождения, а также находки китильских гранатов в археологических раскопках отражены в работах (Рундквист, Москалева, 1985; Киевленко и др., 1987; Окулов и др., 2015; Азимов, Ризванова, 2021). Размер ювелирно-ограночных участков китильских гранатов обычно не превышает 1 см. Их цвет бордово-, фиолетово-красный. Кабошонный материал более крупный – до 3 см. Из-за густоты цвета гранаты прозрачны только в мелкой огранке. Для кабошенов более 1.5 см иногда применялась выпукло-вогнутая обработка. Для альмандина обычна фиолетово-красная окраска, которую С.В. Грум-Гржимайло связывает с присутствием иона  $Fe^{2+}$  в восьмерной координации, замещающего ион магния. По данным (Платонов и др., 1984), красные тона в окраске альмандина обусловлены совместным хромоформным действием ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в восьмерной и шестерной координации (Киевленко и др., 1987).

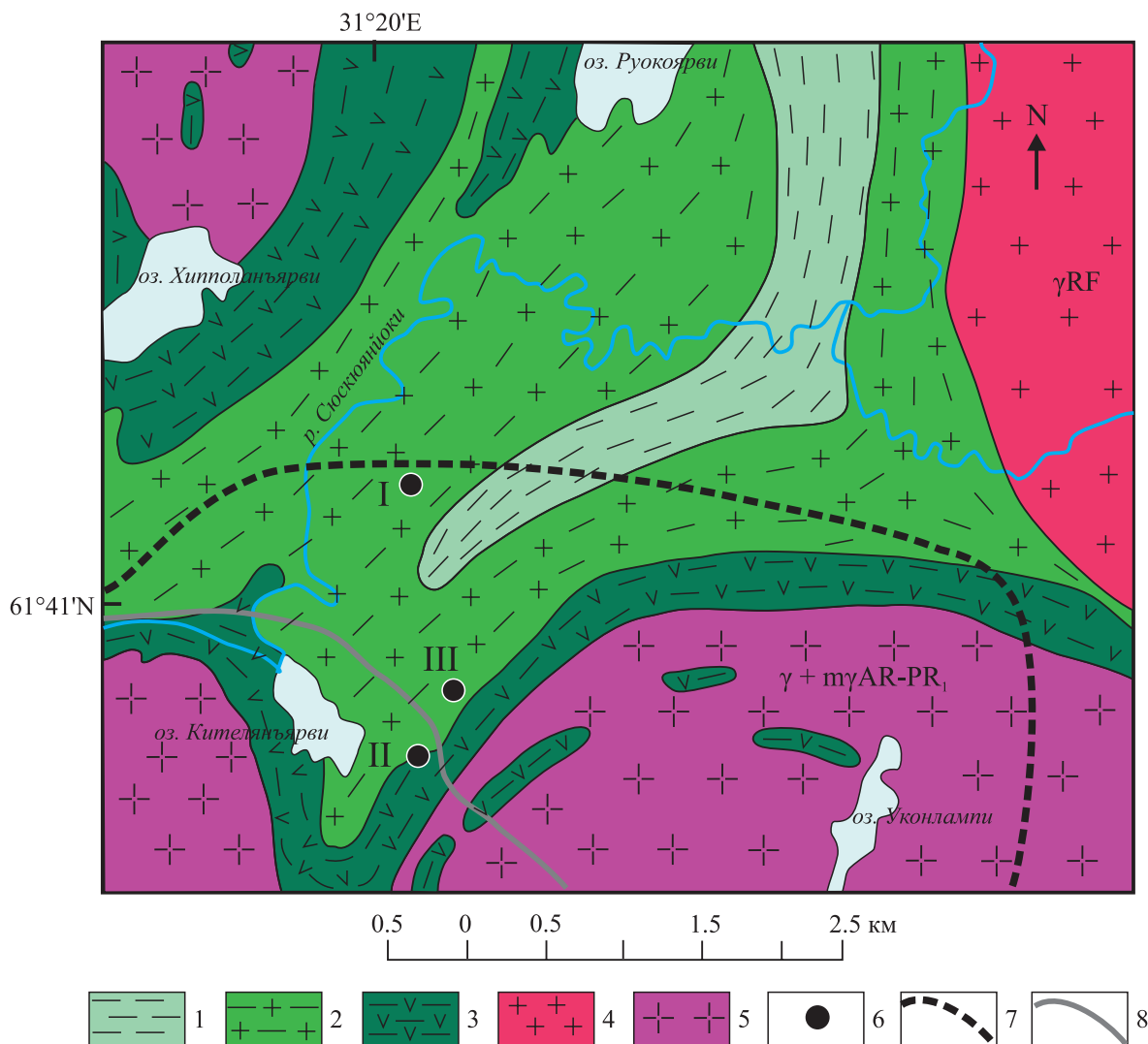
В данной работе приводятся новые данные о свойствах и физических характеристиках китильских гранатов альмандинов, которые не только могут быть использованы в работах по идентификации места происхождения археологических находок, но, возможно, помогут объяснить причины появления ювелирных разностей.

## ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Собственно месторождение граната Кителя расположено в 70–150 м к югу от полотна железной дороги Сортавала – Питкяранта в районе отметки 42 км. На карте (рис. 1) показаны еще два прояв-

ления, но это фактически проявления коллекционного граната, которые были найдены еще геологами ПО “Северкварцсамоцветы”.

В структурном плане Кительское месторождение приурочено к синклинальному прогибу, сложенному филлитами и сланцами ладожской серии,



**Рис. 1.** Схематическая геологическая карта района Кительского гранатового месторождения (Северное Приладожье) (Окулов и др., 2015, с авторской редакцией).

1 – филлиты, кварц-биотитовые сланцы с силлиманитом, ставролитом и гранатом свиты пялкярви; 2 – порфиробластические сланцы с гранатом, силлиманитом и редко ставролитом свиты контиосари; 3 – амфиболиты, амфиболовые сланцы, мраморы и скарны сортавальской серии; 4 – граниты рапакиви (1.55 млрд лет); 5 – гранитогнейсы архейского фундамента, реоморфизованного в раннем протерозое (до становления гранитов рапакиви); 6 – участки Кительского месторождения (I – Железнодорожный, II – Озерный, III – Высотный); 7 – железнодорожное полотно; 8 – грунтовая дорога.

**Fig. 1.** Schematic geological map of the area of the Kitelsky garnet deposit (Northern Ladoga region) (Okulov et al., 2015, with the author's edition).

1 – phyllites, quartz-biotite shales with sillimanite, staurolite and garnet of the Pyalkyarvi formation; 2 – porphyroblastic shales with garnet, sillimanite and rarely staurolite of the Kontiosari formation; 3 – amphibolites, amphibolite shales, marble and scarna of the Sortavala series; 4 – rapakivi granites (1.55 Ga); 5 – granite-gneiss of the Archean the foundation, reomorphized in the early Proterozoic (before the formation of rapakivi granites); 6 – sections of the Kitelskoye deposit (I – Zheleznodorozhny, II – Ozernyi, III – Vysotnyi); 7 – railway track; 8 – dirt road.

зажатой куполами ремобилизованного архейского фундамента и более молодым Салминским массивом гранитов рапакиви. В обрамлении куполов развиты амфиболиты, которые рассматриваются или как стратиграфический горизонт, или как зона базификации. Гранаты спорадически встречаются на всей межкупольной площади и приурочены к гранат-биотитовым сланцам. В пределах южной части синформы гранаты в районе Кительского месторождения выделяются более крупными размерами, достигающими 2–3 см в поперечнике (против обычных для ладожских сланцев 2–4 мм). Какой-либо структурной закономерности местоположения ювелирных гранатов не установлено, кроме одинакового удаления от границ реморфизованных куполов. При этом поисковыми признаками ювелирного граната (который использовали геологи ПО “Северкварцсамоцветы”) являются сплошность сланцев и наличие гранитной неосомы в замках небольших складок.

### ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

На основании археологических раскопок предполагается, что кристаллы граната альмандин Кительского месторождения появляются в Твери во второй половине XV – начале первой половины XVI в. (Окулов и др., 2015). По мнению историков, первыми историческими жителями Кителя были карелы, пришедшие в начале XVI в. с побережья Ладоги. Распахивая поля, кительские крестьяне начали собирать округлые темно-красные камни, которые называли “кителя киви”, впоследствии их увидели новгородские и московские купцы и определили их как анфракс, червцы или вениса – так называли “господина всех камней” – гранат на Руси. В ходе Ливонской войны, в 1580 г., Северное Приладожье было захвачено шведами, а местные жители были изгнаны с этих мест в более южные районы (Борисов, 2010). Появление в это время кительских гранатов в Новгороде, Твери и Москве, вероятно, отчасти связано с тем, что, покидая эти места, жители могли взять “на память” эти красивые образцы камня.

Опустевшие земли заселялись финнами, которые под руководством шведов весь XVII в. разрабатывали гранатовые копи и, судя по остаткам древесного угля в древних копиях, осуществляли это преимущественно зимой. Ювелирные разности граната вывозились в Европу и использовались для украшения церковной утвари, галтовки бус, гранились и вставлялись в перстни и печати из драгоценных металлов. После окончания Северной войны (1721 г.) Россия вернула себе эти земли, но русские крестьяне-переселенцы не стали разрабатывать эти шведские “рубиновые” копи. Только в конце XVIII в. на эти гранаты вновь обратили внимание, но это были отдельные богатые любители

драгоценностей. Впоследствии кительские венисы сыграли немалую роль в становлении минералогической науки, но массовой добычи не было.

В советские годы, несмотря на огромное количество геологических работ по Северному Приладожью, целенаправленных исследований кительского граната было очень мало, отчасти из-за того, что долгие годы это месторождение изучалось геологами ПО “Северкварцсамоцветы”, которое ограничивало посещение копей. После этих работ, показавших плохие перспективы месторождения на ограниченное сырье, оно оказалось бесхозным, массы коллекционеров – любителей камня – начали активно его посещать. Первоначально в 1980–1990 гг. преимущественно шла перекопка с ситованием и промывкой древних “шведских” отвалов. Оказалось, что наиболее перспективные ювелирные разности граната легко выкрашиваются из породы, поэтому при их добыче из горных выработок (зимой) большое количество ювелирного товара уходило в отвалы. Причем, если кристалл граната крепко связан с вмещающей породой (биотитовым сланцем), то этот гранат, как правило, не ювелирный. Это обстоятельство связано с тем, что вокруг ювелирного граната существует своеобразная “мягкая” оболочка (из серицита, хлорита, каолинита), типичная для других драгоценных камней (Терехов, Акимов, 2013). По мере полной переработки старых “шведских” отвалов любители камня возобновляют ее, вплоть до настоящего времени проходят горные выработки в виде небольших карьеров, часто наследуются и обновляются поисковые каналы геологов ПО “Северкварцсамоцветы”. Причем эти каналы ориентированы в широтном направлении, тогда как древние глубокие (более 3 м) шведские выработки имеют меридиональное простирание, последние полностью завалены современными отвалами. Поэтому в настоящее время добывается исключительно коллекционный, а не ювелирный материал, в котором кристаллы граната расположены непосредственно в биотитовом сланце.

### МАТЕРИАЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для настоящих исследований образцы граната отобраны из древних отвалов еще в 80-х гг. прошлого века. Наиболее качественные образцы, а их было не более 3–5%, еще в те годы были извлечены и использованы в изделиях. Оставшаяся часть визуальна была разделена на две группы: проба ТК-5 (наиболее качественная, т. е. не трещиноватая и прозрачная), проба ТК-6 (менее качественная). Половина каждой пробы (ТК-5а и ТК-6а) массой до 100 г была в течение 10 дней обработана щавелевой кислотой. После стандартной пробоподготовки микроэлементы определялись методом ICP-MS, получено распределение редких элементов в гранате и вмещающей породе (табл. 1, рис. 2). Ока-



**Таблица 1.** Результаты анализа исследуемого материала методом LA-ICP-MS, г/т

**Table 1.** The results of the analysis of the studied material by the method LA-ICP-MS, ppm

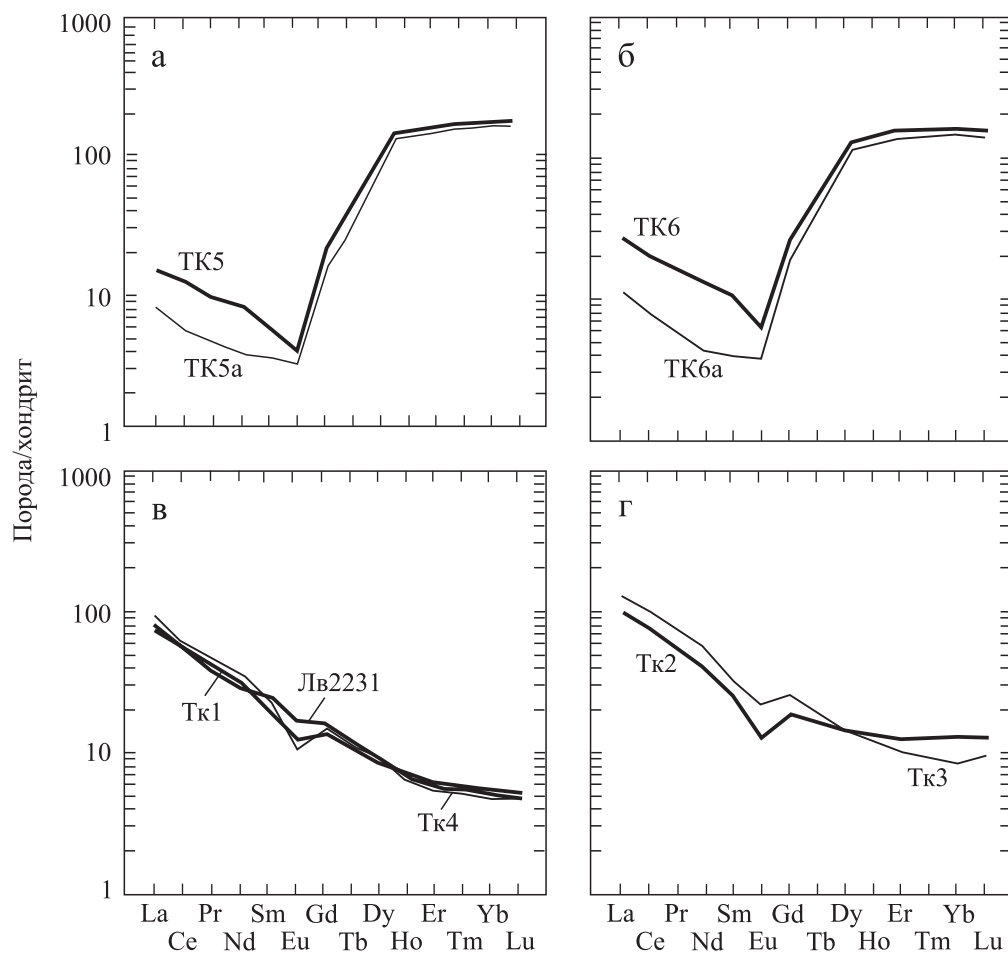
Элемент	TK-5a	TK-5б	TK-6a	TK-6б	Тк2	Тк3	Тк1	Тк4	ЛВ2231
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	25	23	23	21	<b>77</b>	<b>111</b>	<b>87</b>	<b>74</b>	<b>61</b>
Be	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<b>1.92</b>	<b>2.30</b>	<b>3.00</b>	2.10	1.95
<b>Sc</b>	<b>204</b>	<b>203</b>	<b>185</b>	<b>185</b>	31	31	23	20	23
V	60	57	63	61	<b>215</b>	<b>294</b>	206	186	186
Cr	189	135	199	197	<b>242</b>	<b>293</b>	221	195	216
Co	26	26	26	26	34	42	37	30	32
Ni	13.8	6.2	13.6	15.4	<b>106</b>	<b>137</b>	<b>100</b>	<b>94</b>	<b>104</b>
Cu	22.0	7.2	21.0	19.0	<b>66</b>	<b>54</b>	<b>103</b>	67	159
Ga	6.5	6.3	5.5	5.5	<b>25</b>	<b>31</b>	<b>27</b>	<b>22</b>	<b>20</b>
Rb	3.00	0.15	2.60	0.28	<b>120</b>	<b>180</b>	<b>125</b>	126	126
Sr	1.30	0.80	1.90	0.80	<b>99</b>	<b>69</b>	<b>30</b>	<b>74</b>	<b>140</b>
<b>Y</b>	<b>304</b>	<b>291</b>	<b>287</b>	<b>278</b>	31	26	14.2	16.5	13.3
Zr	32	21	34	24	<b>181</b>	<b>226</b>	<b>151</b>	<b>137</b>	<b>156</b>
Nb	1.16	0.41	1.06	0.33	<b>15.2</b>	<b>18.8</b>	<b>14.6</b>	12.0	13.0
Mo	10.7	1.6	12.0	2.8	2.50	1.41	1.69	1.89	2.40
Sn	1.74	0.43	0.60	0.99	<b>2.3</b>	<b>3.0</b>	<b>2.4</b>	2.0	2.3
Sb	0.095	0.085	0.092	0.240	0.053	0.025	0.031	0.061	0.073
Cs	0.20	<0.02	0.18	<0.02	<b>9.2</b>	<b>12.4</b>	<b>9.9</b>	8.4	8.1
Ba	9.90	1.34	11.80	4.40	<b>325</b>	<b>565</b>	<b>322</b>	<b>365</b>	<b>372</b>
La	5.1	2.6	8.9	3.2	<b>31</b>	<b>44</b>	<b>31</b>	28	27
Ce	10.2	5.1	17.4	6.1	<b>63</b>	<b>89</b>	<b>60</b>	<b>57</b>	<b>54</b>
Pr	1.16	0.58	2.10	0.71	<b>7.2</b>	<b>10.6</b>	<b>7.2</b>	6.7	6.2
Nd	4.4	2.4	7.7	2.7	<b>27</b>	<b>41</b>	<b>28</b>	<b>25</b>	<b>24</b>
Sm	1.2	0.8	2.0	1.0	<b>5.5</b>	<b>8.9</b>	<b>5.6</b>	4.6	4.6
Eu	0.33	0.27	0.47	0.35	<b>1.19</b>	<b>1.65</b>	<b>0.86</b>	<b>1.00</b>	<b>1.28</b>
<b>Gd</b>	<b>6.8</b>	<b>6.4</b>	<b>7.8</b>	<b>7.0</b>	5.3	8.4	5.0	4.3	4.3
<b>Tb</b>	<b>3.5</b>	<b>3.5</b>	<b>3.8</b>	<b>3.6</b>	0.82	1.15	0.65	0.59	0.57
<b>Dy</b>	<b>41</b>	<b>40</b>	<b>40</b>	<b>39</b>	5.4	5.6	3.3	3.2	2.9
<b>Ho</b>	<b>11.0</b>	<b>11.1</b>	<b>10.6</b>	<b>10.4</b>	1.15	0.98	0.55	0.62	0.49
<b>Er</b>	<b>37</b>	<b>37</b>	<b>35</b>	<b>35</b>	3.20	2.40	1.40	1.67	1.23
<b>Tm</b>	<b>6.2</b>	<b>6.1</b>	<b>5.9</b>	<b>5.7</b>	0.49	0.33	0.19	0.23	0.17
<b>Yb</b>	<b>41</b>	<b>41</b>	<b>40</b>	<b>38</b>	3.20	2.00	1.13	1.42	1.04
<b>Lu</b>	<b>6.1</b>	<b>6.0</b>	<b>5.9</b>	<b>5.7</b>	0.49	0.31	0.18	0.23	0.18
Hf	0.89	0.60	0.87	0.61	<b>4.30</b>	<b>5.50</b>	<b>3.80</b>	3.50	3.86
W	0.27	0.13	0.29	0.30	<b>0.47</b>	<b>0.47</b>	<b>0.43</b>	<b>0.42</b>	<b>0.61</b>
Tl	0.019	<0.005	0.016	<0.005	0.73	0.98	0.79	0.66	0.67
Pb	1.35	0.40	1.65	0.44	<b>16.6</b>	<b>17.4</b>	<b>10.9</b>	<b>15.0</b>	<b>19.1</b>
Th	1.67	0.95	2.80	1.12	<b>8.3</b>	<b>12.3</b>	<b>9.6</b>	8.3	8.1
U	0.50	0.24	0.62	0.26	<b>2.6</b>	<b>4.0</b>	<b>2.6</b>	<b>2.7</b>	<b>2.5</b>
Ta	0.24	0.16	0.25	0.2	<b>1.1</b>	<b>1.5</b>	<b>0.96</b>	<b>1.1</b>	1.0

Примечание. 1 – ювелирный гранат; 2, 4 – образцы граната, отмытые в щавелевой кислоте; 3 – гранат кабошонного качества (более трещиноватый, чем 1); 5–9 – силлиманит-гранат-биотитовые сланцы: 5 – вмещающие сланцы, где расположена наиболее перспективная современная горная выработка с гранатами ювелирного качества (TK-5, TK-6), 6 – сланцы из древней “шведской” горной выработки, откуда добывались гранаты ювелирного качества, 7–9 – гранатсодержащие сланцы в пределах месторождения, но без гранатов ювелирного качества.

Note. 1 – jewelry garnet; 2, 4 – garnet samples washed in oxalic acid; 3 – garnet cabochon quality (more fractured than 1); 5–9 – sillimanite-garnet-biotite shales: 5 – enclosing shales, where is the most promising modern mining with jewelry-quality garnet (TK-5, TK-6), 6 – shales from the ancient “Swedish” mining, from where jewelry-quality garnet were extracted, 7–9 – garnet-containing shales within the deposit that do not contain jewelry-quality garnet.

залось, что в пробах, отмытых в щавелевой кислоте, количество легких РЗЭ в 2–3 раза меньше, чем в исходных пробах. Это позволяет предполагать, что легкие РЗЭ концентрируются на поверхности кристаллов. Предположение, что на поверхности кри-

сталлов остались следы другого минерала (концентрактора легких РЗЭ), который мог раствориться в щавелевой кислоте, не подтвердилось рентгенофазовым анализом. Поэтому вероятно, что легкие РЗЭ могут накапливаться в ультрадисперсном состоя-



**Рис. 2.** Спектры REE, нормированные по хондриту.

а – гранат ювелирного качества; б – гранат кабошонного качества; в – вмещающие сланцы с коллекционным гранатом; г – сланцы с ювелирным гранатом алмандином. Обр. ТК-5а, ТК-6а – исходные; обр. ТК-5б, ТК-6б – отмытые в щавелевой кислоте.

**Fig. 2.** REE spectra normalized to chondrite.

а – jewelry quality garnet; б – garnet of kabashonny quality; в – enclosing slates with collectible garnet; г – slates with almandine jewelry garnet. Samples TK-5a, TK-6a – initial; samples TK-5b, TK-6b – washed in oxalic acid.

нии (в коллоидно-солевой форме) на поверхности и в трещинах кристалла граната.

Для спектроскопических исследований был изготовлен шлиф ТК-5б и использованы пять кристаллов граната ювелирного качества размером около 1 см. Для выполнения анализов из одного кристалла ювелирного качества (обр. Gr-K) выпиlena пластина, часть кристалла измельчена с выделением фракции 0.25–0.50 мм. Выпиленная пластинка отполирована с обеих сторон для получения спектров оптического поглощения (рис. 3). Толщина пластинки 0.41 мм. Из полученной крупки выделены чистые осколки граната и частички слюды. Гранатовая фракция крупки проанализирована методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии,  $^{57}\text{Fe}$  мёссбауэровской спектроскопии. Шлиф ТК-5б просмотрен на поляризации-

онном микроскопе (см. рис. 3в), получены спектры оптического поглощения, затем препарат напылен углеродом для выполнения химических анализов на электронном микроскопе.

Природные гранаты относятся к ортосиликатам с обобщенной структурной формулой  $\text{X}_3\text{Y}_2[\text{SiO}_4]_3$ . Восемьюординированная додекаэдрическая позиция X обычно занята двухвалентными катионами (Mg, Fe, Mn, Ca), октаэдрическая позиция Y – трехвалентными катионами (Al, Fe, Cr), тетраэдрические позиции образованы изолированными силикатными группами. Величина постоянной кристаллической решетки прямо пропорциональна эффективному кристаллическому радиусу додекаэдрических ( $\text{X}^{2+}$ ) и октаэдрических ( $\text{Y}^{3+}$ ) катионов, величина которых возрастает от 0.535 ( $\text{Al}^{3+}$ ) до 1.12 Å ( $\text{Ca}^{2+}$ ), образуя монотонный увеличивающийся ряд

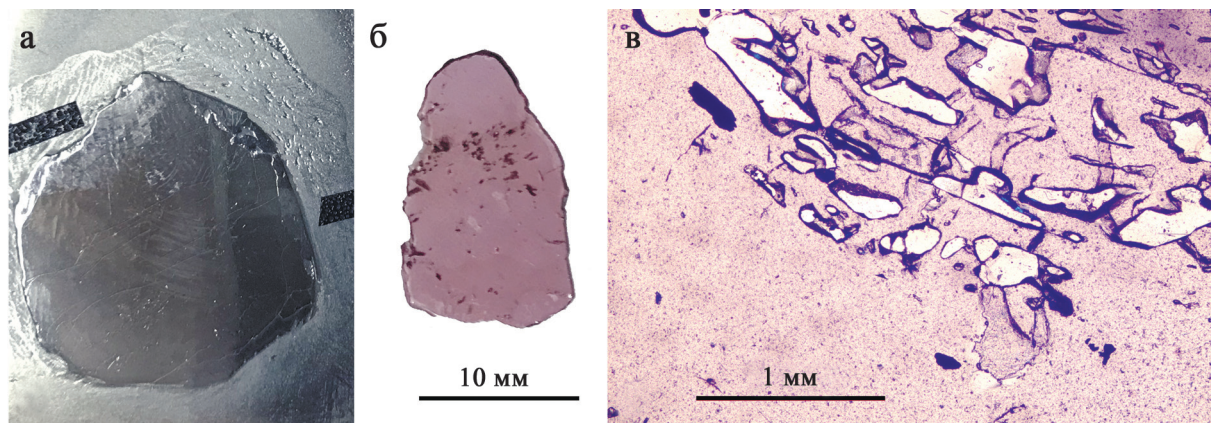


Рис. 3. Изображения препаратов граната.

а – напыленный углеродом шлиф ТК-56; б – двусторонне полированная пластина обр. Gr-K; в – фрагмент шлифа ТК-56; оптический микроскоп ПОЛАМ-215, николи II, светлое – слюда.

Fig. 3. Images of garnet preparations.

а – carbon-sprayed plate TK-56; б – bilaterally polished plate mod. Gr-K; в – fragment of the plate TK-56; optical microscope POLAM-215, nicoli II, light – mica.

радиусов  $Al^{3+} < Cr^{3+} < Fe^{3+} < Mg^{2+} < Fe^{2+} < Mn^{2+} < Ca^{2+}$  (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996). Соответственно, постоянная решетка у конечных членов рядов силикатных гранатов увеличивается в следующем порядке: 11.459 (пироп – *Pir*,  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ), 11.53 (альмандин – *Alm*,  $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ ), 11.612 (спескартин – *Sps*,  $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ ), 11.845 (гроссуляр – *Grs*,  $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ ), 12.058 Å (андрадит – *Adr*,  $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ ) (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996).

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Дифрактограммы получены на порошковом рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с  $CuK\alpha$ -излучением и Ni-фильтром при напряжении на рентгеновской трубке 30 кВ и токе 30 мА. Область сканирования составляла 2–65  $2\theta$ , шаг сканирования – 0.05°  $2\theta$ . При расчете параметров элементарной ячейки использовались дифрактограммы препарата в смеси с эталоном – кристаллическим кремнием. Для получения дифрактограммы разориентированного препарата частичек слюды применялся вазелин. 2. Инфракрасные спектры получены на фурье-спектрометре Люмекс ФТ-02 в диапазоне 400–4000  $cm^{-1}$  с инструментальным разрешением 2  $cm^{-1}$  по 256 сканам. Препараты готовились в виде прессованных таблеток 0.8 г KBr с 1.7 мг растертого образца Gr-K. Для определения положения пиков использовались сам спектр поглощения и его производные первого и второго порядка. 3. Исследование химического и минерального состава обр. ТК-56 (см. рис. 3а) выполнено на СЭМ Tescan Vega 3 LMN с энергодисперсионным спектрометром X-Max 50 Oxford Instruments (оператор А.С. Шуй-

ский). Анализы проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ, токе пучка 15 нА, диаметре пучка до 1 мкм. 4. Определение REE осуществлялось в ГИН РАН методом LA-ICP-MS (Thermo Fisher Scientific of GmbH) с использованием масс-спектрометра “Элемент 2”. 5. Для уточнения структурного состояния ионов железа в решетке граната применялись данные мёссбауэровской спектроскопии  $^{57}Fe$ . Мёссбауэровский спектр получен в ИЭМ РАН (г. Черноголовка) на спектрометре MS1104ЕМ (разработка НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону), работающем в режиме геометрии поглощения с постоянным ускорением и треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Калибровка мёссбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной температуре (22°C) с помощью стандартного поглотителя  $\alpha$ -Fe. Расчет и интерпретация спектра проведены в ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с помощью стандартного программного пакета Univem MS. Навеска растертого граната Gr-K составила около 100 мг, плоский поглотитель имел диаметр 18 мм, толщина слоя образца составляла около 0.1 мм, концентрация железа – около 10 мг/ $cm^2$ . 6. Спектры оптического поглощения получены на спектрофотометре Shimadzu UV-2600i с помощью интегрирующей сферы ISR-2600Plus в ИХ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (оператор канд. хим. наук А.Г. Краснов). Обзорный спектр получен в спектральном диапазоне 190–1400 нм (52630–7140  $cm^{-1}$ ) с шагом 0.5 нм, детальный спектр с шагом 0.1 нм записан в области 300–900 нм (33333–11111  $cm^{-1}$ ). Для анализа спектров поглощения использовалась программа PeakFit v.4.12.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

## Рентгеновская дифракция

Дифрактограмма обр. Gr-K (рис. 4) представлена серией характерных рефлексов граната, отвечающих параметру кубической элементарной ячейки  $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$  (табл. 2). Это значение очень близко параметру  $a_0$  решетки чистого альмандина, а его некоторое занижение, вероятно, связано с присутствием в составе граната пиропового компонента. Практически идентичные полученному значения постоянной решетки приводятся в литературе для природных и синтетических гранатов с 70–80% мольного содержания альмандина (Moore et al., 1971; Novak, Gibbs, 1971; Geiger et al., 1987; Ottonello et al., 1996; Geiger, Feenstra, 1997).

На дифрактограмме выделенных из кристалла граната частичек слюды доминируют нечетные базальные рефлексы [001], [003], рефлекс [002] имеет интенсивность на уровне шумов, рефлекс [004] имеет меньшую интенсивность, чем [005]. Дифрактограмма соответствует триоктаэдрической слюде ФАСИ – флогопит-аннит-сидерофиллит-истонит

(отвечает дискредитированному ММА биотиту) с высоким содержанием железа (отсутствие рефлекса [002]), т. е. ФАСИ-1М  $K\{Fe^{2+}Mg\}[Si_3AlO_{10}](OH)_2$ . Определенные параметры элементарной ячейки (табл. 3) согласуются с литературными данными для ФАСИ-биотита аналогичного состава (Brigatti et al., 1991). На дифрактограмме слюды присутствует слабый рефлекс [001] с межплоскостным расстоянием  $\approx 7 \text{ \AA}$ , указывающий на присутствие в гранате включений или примазок хлорита. Дифрактограмма граната содержит следы нечетных базальных рефлексов ([001], [003]) слюды ФАСИ с межплоскостным расстоянием  $\approx 10 \text{ \AA}$ .

## ИК-спектроскопия

ИК-спектр граната представлен на рис. 5, обозначение пиков выполнено по (Moore et al., 1971). Позиции выделенных полос ИК-поглощения и их интерпретация на основе результатов работ (Moore et al., 1971; Hofmeister, Chopelas, 1991; Hofmeister et al., 1996; Geiger, 1998) приведены в табл. 4. Спектр содержит интенсивную расщепленную полосу  $\nu_3$  асимметричных валентных колебаний Si–O-связей в области  $850\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  (B, C, D), расщепленную

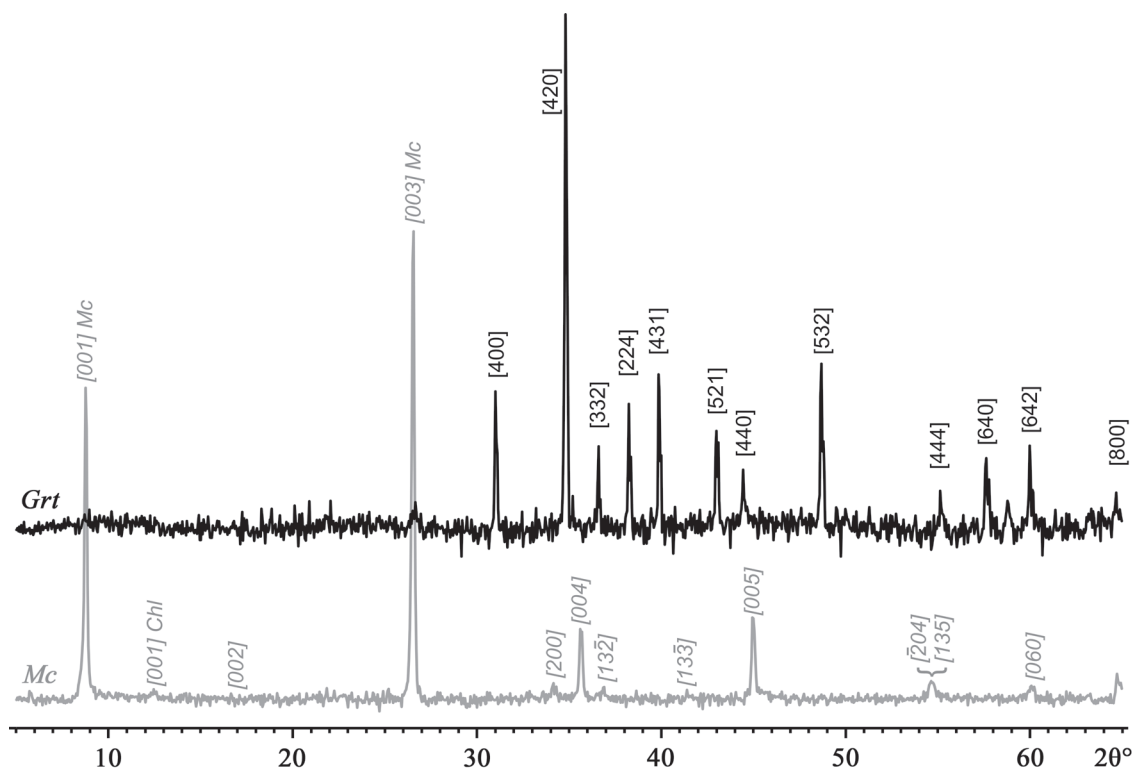


Рис. 4. Рентгенограммы обр. Gr-K граната (Grt) и выделенной из него слюды (Mc, ФАСИ).

Chl – базальный рефлекс хлорита.

Fig. 4. X-ray of GrK garnet (Grt) and mica extracted from it (Mc, FASI).

Chl is the basal reflex of chlorite.



**Таблица 2.** Измеренные и нормированные результаты порошковой рентгеновской дифракции граната Gr-K

**Table 2.** Measured and fitted results of powder x-ray diffraction of the garnet Gr-K

№ п.п.	2θ°		d, Å		hkl
	Измеренный	Нормированный	Измеренный	Нормированный	
1	30.952	—	2.887	—	400
2	34.797	34.792	2.576	2.576	420
3	38.217	38.236	2.353	2.352	224
4	39.873	39.862	2.259	2.260	431
5	42.951	42.959	2.104	2.104	521
6	48.678	48.675	1.869	1.869	532
7	55.222	55.184	1.662	1.663	444
8	57.635	57.643	1.598	1.598	640
9	60.024	60.038	1.540	1.540	642
10	64.601	—	1.442	—	800

Примечание.  $a_o = 11.522 \pm 0.003 \text{ Å}$  ( $\alpha = 0.05$ ).

Note.  $a_o = 11.522 \pm 0.003 \text{ Å}$  ( $\alpha = 0.05$ ).

**Таблица 3.** Измеренные и нормированные результаты порошковой рентгеновской дифракции слюды в гранате Gr-K

**Table 3.** Measured and fitted results of powder x-ray diffraction of the mica Gr-K

№ п.п.	2θ°		d, Å		hkl
	Измеренный	Нормированный	Измеренный	Нормированный	
1	26.383	26.379	3.375	3.376	022
2	30.602	30.597	2.919	2.919	11-3
3	34.325	34.327	2.610	2.610	200
4	36.867	36.823	2.436	2.439	13-2
5	41.411	41.488	2.179	2.175	13-3
6	60.131	60.166	1.538	1.537	060

Примечание.  $a = 5.32 \pm 0.03$ ,  $b = 9.22 \pm 0.06$ ,  $c = 10.11 \pm 0.09 \text{ Å}$ ,  $\beta = 101.3^\circ \pm 0.9^\circ$ , ( $\alpha = 0.05$ ).

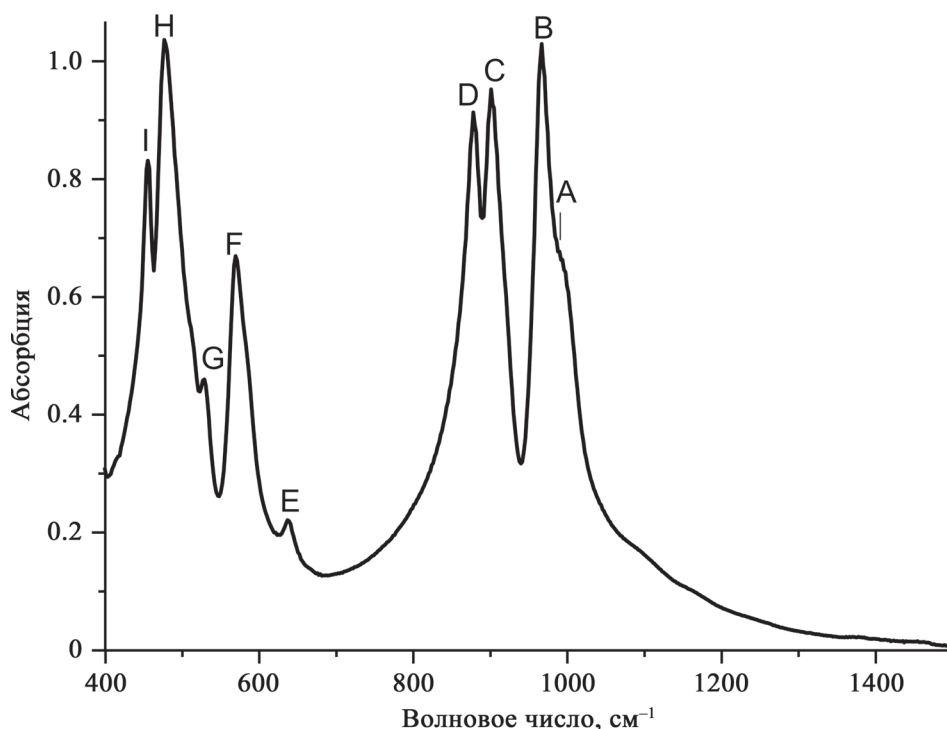
Note.  $a = 5.32 \pm 0.03$ ,  $b = 9.22 \pm 0.06$ ,  $c = 10.11 \pm 0.09 \text{ Å}$ ,  $\beta = 101.3^\circ \pm 0.9^\circ$ , ( $\alpha = 0.05$ ).

полосу  $\nu_4$  асимметричных деформационных колебаний O–Si–O в области 500–700  $\text{см}^{-1}$ , полосу  $\nu_2$  симметричных деформационных колебаний O–Si–O с максимумом 455  $\text{см}^{-1}$  (I) и полосу H трансляционных колебаний октаэдрического трехвалентного катиона. Расщепление полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  на три пика (B, C, D) и (E, F, G) соответственно связано с отклонением симметрии группировки  $[\text{SiO}_4]$  от симметрии идеального тетраэдра (Moore et al., 1971). Плечо A полосы  $\nu_3$ , возможно, связано с распределением катионного окружения тетраэдра.

Форма спектра (рис. 5) и положение максимумов полос поглощения (см. табл. 4) характерны для пироп-альмандиновой разновидности граната (Moore et al., 1971; Hofmeister et al., 1996). Волновые числа полос A–G отрицательно коррелируют с параметром ячейки граната, который, в свою очередь, пропорционален радиусу катионов  $X^{2+}$  и  $Y^{3+}$  (Moore et al., 1971). Поскольку радиусы ионов железа существенно больше таковых магния, увеличение содержания магния приводит к возрастанию волнового числа максимумов полос A–G. Соответственно, повышенные значения волновых чисел

данных полос у исследуемого граната в сравнении с чистым альмандином ( $\text{Alm}_{100}$ ) указывают на существенный вклад в состав граната пиропового компонента (см. табл. 4). Волновые числа полос A–G исследуемого граната близки к таковым у гранатов  $\text{Alm}_{76}\text{–Alm}_{77}$  (Moore et al., 1971).

Разность волновых чисел полос D и C, SGS в обозначениях (Moore et al., 1971), является мерой величины тетраэдрических искажений  $\text{SiO}_4$ . Величина SGS составляет 30  $\text{см}^{-1}$  для пироба, 23 – для альмандина, 24 – для спессартина и 18  $\text{см}^{-1}$  дляgrossуляра (Geiger, 1998), что согласуется с выводом (Novak, Gibbs, 1971; Ottonello et al., 1996) об уменьшении степени искажения  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров граната с увеличением радиуса  $X^{2+}$ -катиона. Степень взаимодействия между изолированными  $\text{SiO}_4$ -группами (FGS), увеличивающаяся с уменьшением расстояния между ними, может быть определена как разность между волновым числом полосы B и среднего волнового числа полос C и D ( $\text{FGS} = B - [C + D]/2$ ) (Moore et al., 1971). У пироба  $\text{FGS} = 84 \text{ см}^{-1}$ , у альмандина – 75, у спессартина – 73 и уgrossуляра – 60  $\text{см}^{-1}$  (Geiger, 1998). Измерен-



**Рис. 5.** ИК-спектр граната альмандина Gr-K.

Обозначения полос по (Moore et al., 1971).

**Fig. 5.** IR spectrum of garnet almandine Gr-K.

Lane designations according to (Moore et al., 1971).

**Таблица 4.** Частота колебаний граната Gr-K

**Table 4.** Vibrational frequencies of the garnet Gr-K

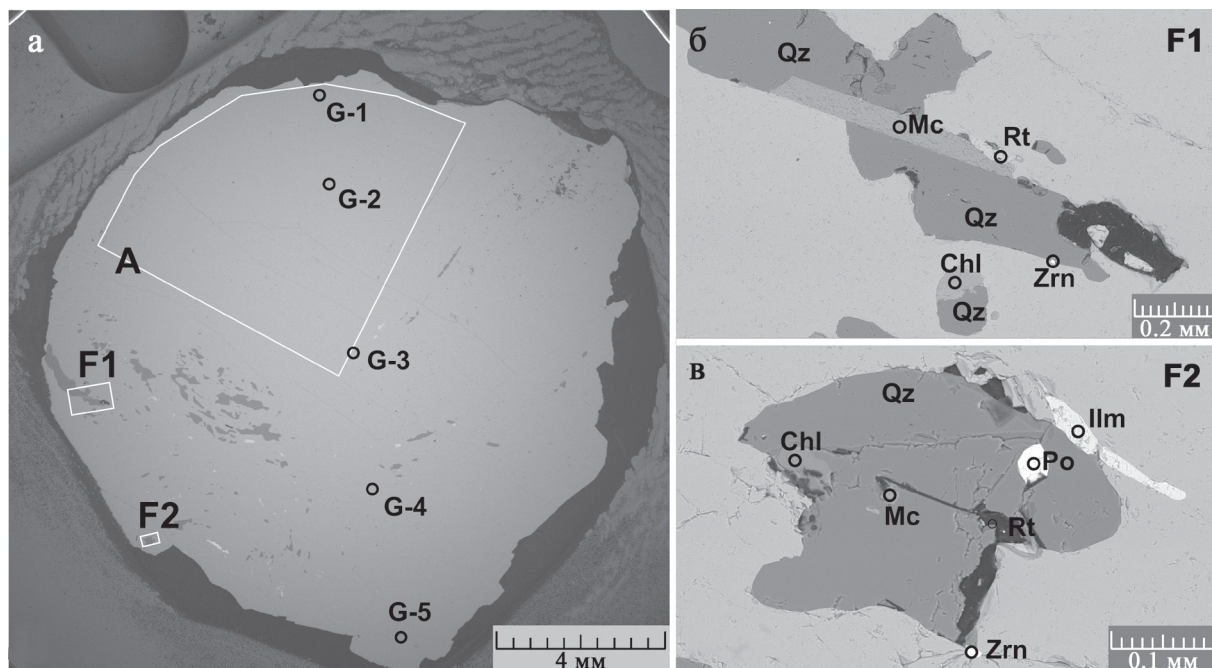
ИК-связь	Полоса	Проба ТК-56	<i>Alm</i> <sub>77</sub> <i>Pir</i> <sub>18</sub> <i>Grs</i> <sub>5</sub>	<i>Alm</i> <sub>76</sub> <i>Pir</i> <sub>8</sub> <i>Sps</i> <sub>4</sub> <i>Grs</i> <sub>12</sub>	<i>Alm</i> <sub>100</sub>
			(Moore et al., 1971)		(Hofmeister et al., 1996)
A	$\nu_3, \nu_{as}$ Si–O	995	991	990	–
B	$\nu_3, \nu_{as}$ Si–O	966	960	962	955.7
C	$\nu_3, \nu_{as}$ Si–O	901	897	897	893.5
D	$\nu_3, \nu_{as}$ Si–O	878	870	873	867.5
E	$\nu_4, \delta_{as}$ Si–O	638	635	636	633.9
F	$\nu_4, \delta_{as}$ Si–O	568	571	571	561.5
G	$\nu_4, \delta_{as}$ Si–O	528	526	528	525.0
H	T, Me <sup>3+</sup> –O	476	469	476	463.4
I	$\nu_2, \delta_s$ Si–O	455	448	452	441.2
SGS		23	27	24	26
FGS		76.5	76.5	77.0	75.2

ные значения SGS и FGS у граната Gr-K соответствуют его преимущественно альмандиновому составу.

### Электронная микроскопия и микронзондовые анализы

Обзорное СЭМ-изображение шлифа ТК-56 с вынесенными на него точками анализов показано

на рис. 6. В точках G-1–G-5 осуществлены точечные замеры составов граната, в секторе А произведен усредненный анализ по площади. Сектор А выбран из соображений фазовой чистоты граната, в нем не наблюдалось каких-либо посторонних включений. Выбор усредненного анализа по площади в виде 90-градусного сектора, секториальная форма учитывают возможную вариацию состава в периферийной, средней и центральной зонах крис-



**Рис. 6.** СЭМ-изображение шлифа ТК-56 (а) в режиме обратноотраженных электронов (BSE) и увеличенные изображения участков F1 (б) и F2 (в).

Qz – кварц, Mc – слюда, Chl – хлорит, Zrn – циркон, Rt – оксид титана, Ilm – ильменит, Po – пирротин.

**Fig. 6.** SEM image of the TK-56 (a) slot in the mode of back-reflected electrons (BSE) and enlarged images of sections F1 (б) and F2 (в).

Qz – quartz, Mc – mica, Chl – chlorite, Zrn – zircon, Rt – titanium oxide, Ilm – ilmenite, Po – pyrrhotite.

**Таблица 5.** Нормированный химический состав образца граната ТК-56 по данным электронного микроанализа, мас. %

**Table 5.** Chemical compositions garnet sample TK-56 according to electron microprobe, wt %

Проба	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма				
G-1	36.69	21.35	0.00	35.17	1.49	4.26	0.80	99.76				
G-2	37.32	22.10	0.00	34.71	1.88	4.35	0.77	101.13				
G-3	37.29	21.67	0.00	33.49	3.73	3.76	0.96	100.90				
G-4	37.39	21.45	0.00	33.28	3.80	3.68	0.94	100.54				
G-5	37.56	21.92	0.00	35.29	1.69	3.82	0.85	101.14				
A	37.19	21.44	0.27	34.67	3.04	3.84	0.86	101.31				
Std.	0.21	0.15	–	0.22	0.08	0.09	0.04	–				
Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals												
Проба	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	<i>Alm</i>	<i>Pir</i>	<i>Sps</i>	<i>Grs</i>
G-1	2.94	2.02	0.00	2.26	0.10	0.10	0.51	0.07	77.6	16.8	3.3	2.3
G-2	2.94	2.06	0.00	2.24	0.05	0.13	0.51	0.07	75.3	16.8	4.3	2.3
G-3	2.97	2.03	0.00	2.19	0.04	0.25	0.44	0.08	73.4	14.5	8.2	2.6
G-4	2.98	2.02	0.00	2.21	0.01	0.26	0.44	0.08	73.0	14.5	8.6	2.6
G-5	2.98	2.05	0.00	2.34	0.00	0.11	0.45	0.07	77.0	14.8	3.6	2.3
A	2.95	2.00	0.02	2.22	0.08	0.21	0.45	0.07	75.7	14.8	6.9	2.3

Примечание. Std. – усредненное стандартное отклонение. Положение точек анализов – см. рис. 6 и 7.

Note. Std. – average standard deviation. The position of the analysis points – see Fig. 6 and 7.

талла. В участках F1 и F2 сконцентрирован весь набор примесных фаз кристалла, на врезках F1 и F2 показаны точки анализов.

Результаты химических микрозондовых анализов граната приведены в табл. 5. Расчет формульных единиц выполнен на основе стехиометриче-

ской суммы катионов и кремния:  $Si + X + Y = 8$  формульных коэффициентов (f.k.) по методу (Locock, 2008), используемому для кристаллохимических расчетов ювелирных гранатов (Yang, Guo, 2022). Из соображений зарядовой нейтральности небольшая часть железа отнесена к трехвалентному состоянию. Гранат характеризуется в основном альмандиновым составом (в среднем  $Alm = 76\%$ ) с высоким пироповым ( $Pir = 15\%$ ), небольшим спессартиновым ( $Sps = 7\%$ ) и малымgrossуляровым ( $Grs = 2\%$ ) компонентами. По профилю G-1–G-5 наблюдаются относительно невысокие вариации альмандинового (73–78%) и спессартинового (3–9%) миналов, а также приблизительно постоянные значения пироповой (15–17%) и grossуляровой (2–3%) компонент. Полученный с помощью микрозонда состав согласуется с данными рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии.

В кристалле граната проявлена типичная химическая зональность в распределении атомов Ca, Mg, Fe и Mn, заключающаяся в уменьшении содержания Ca и Mn от центральных частей кристалла к его периферии (рис. 7). Такая зональность распределения катионов свидетельствует о формировании кристаллов граната на прогрессивной стадии метаморфизма вмещающих пород (Перчук, Кротов, 1998; Азимова, Ризванова, 2021).

В кристалле присутствуют многочисленные крупные включения  $SiO_2$  (вероятно, кварца) в сравнении со слоистыми силикатами (см. рис. 6). Выделяются два типа слоистых силикатов: с высоким

содержанием ионов K и не содержащие щелочного компонента, отнесенные соответственно к слюде – *Mc* – и хлориту – *Chl* (табл. 6). Кристаллохимические формулы для слюды рассчитывались на  $^{12}O$ , хлорита – на  $^{18}O$ . Однако расчеты дают избыточное содержание катиона Al. Возможно, это связано с немонотонным составом области анализа. Вариант кристаллохимических формул в предположении связывании Al в дополнительной фазе силлиманита приведен в табл. 6. Формулы слюды имеют небольшой избыточный заряд (+0.2), возможно объяснимый включением в состав слюды ионов  $Ti^{4+}$ . Состав слюды соответствует ФАЦИ. Для уточнения сведений о составах слоистых силикатов в гранате необходимы более детальные микрозондовые исследования.

В качестве захваченных “аксессуаров” растущим кристаллом граната установлены цирконы с составами  $(Zr_{0.982}Hf_{0.018})SiO_4$  и  $(Zr_{0.986}Hf_{0.014})SiO_4$  на участках F1 и F2 соответственно (см. рис. 6); минералы титана –  $TiO_2$  (предположительно, рутил), ильменит –  $(Fe_{0.956}Mn_{0.012}Ti_{0.016})TiO_3$ , пирротин  $Fe_{9.7}S_{10.7} \approx Fe_{10}S_{11}$ .

После получения спектров оптического поглощения с пластинки Gr-K на нее был напылен углерод и выполнены микрозондовые определения химического состава на сканирующем электронном микроскопе (рис. 8). Центральная часть (F) пластинки насыщена минеральными включениями. Здесь идентифицированы кварц; циркон  $Zr_{0.985}Hf_{0.015}SiO_4$ ; ильменит с повышенным содер-

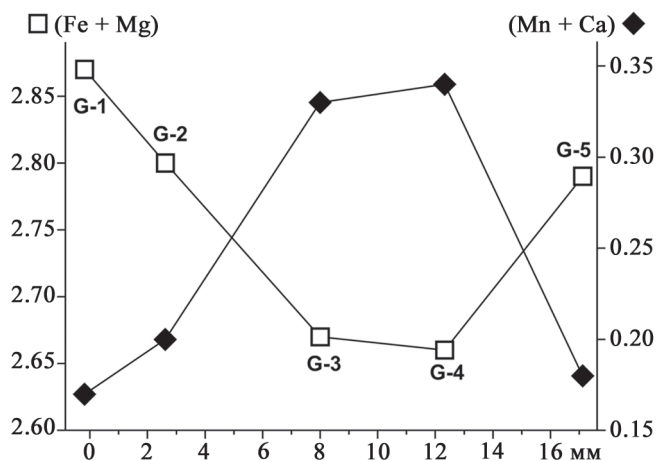


Рис. 7. Зональность кристалла ТК-56 по профилю G-1–G-5 (см. рис. 6).

(Fe + Mg) и (Mn + Ca) – суммы формульных коэффициентов катионов.

Fig. 7. Zoning of the TK-56 crystal according to the G-1–G-5 profile (see Fig. 6).

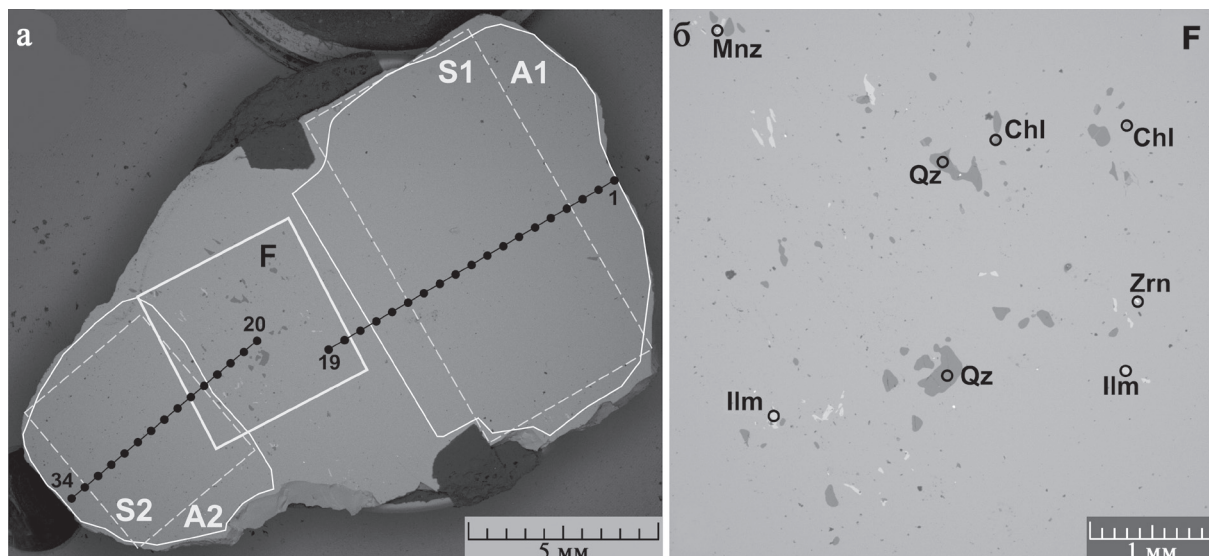
(Fe + Mg) and (Mn + Ca) are the sums of the formula coefficients of cations.

Таблица 6. Нормированный химический состав силикатов в образце граната ТК-56 по данным электронного микрозонда, мас. %

Table 6. Normalized chemical compositions silicates in the garnet sample TK-56 according to electron microprobe, wt %

Компонент	<i>Mc</i> -F1	<i>Mc</i> -F2	<i>Chl</i> -F1	<i>Chl</i> -F2
$SiO_2$	37.33	37.76	30.00	30.21
$TiO_2$	1.48	1.42	0	0
$Al_2O_3$	14.72	13.43	16.54	15.54
$Cr_2O_3$	0	0.35	0	0
$FeO$	15.69	16.27	26.92	20.45
$MgO$	19.38	19.27	13.84	21.10
$Na_2O$	0.55	0	0	0
$K_2O$	8.70	8.89	0	0
Сумма	97.84	97.39	87.30	87.30
$Si^{4+}$	3.461	3.528	3.172	3.100
$Ti^{4+}$	0.103	0.100	0.000	0.000
$Al^{3+}$	1.608	1.479	2.061	1.879
$Cr^{3+}$	0.000	0.026	0.000	0.000
$Fe^{2+}$	1.216	1.271	2.381	1.755
$Mg^{2+}$	2.679	2.685	2.182	3.228
$Na^+$	0.099	0.000	0.000	0.000
$K^+$	1.029	1.060	0.000	0.000
Fe/Fe + Mg	0.31	0.32	0.52	0.35





**Рис. 8.** СЭМ-изображение двусторонне полированной пластинки из кристалла Gr-K в режиме BSE (а) и увеличенное изображение участка F (б).

Обозначения минералов – см. рис. 6. *Mnz* – монацит.

**Fig. 8.** SEM image of a double-sided polished Gr-K crystal plate in BSE (a) mode and enlarged image of the F (b) section.

The mineral designations – see Fig. 6. *Mnz* – monazite.

жанием  $\text{TiO}_2$ , возможно, в форме минералов оксида титана  $[\text{Fe}^{2+}_{0.957}\text{Mn}_{0.012}\text{Mg}_{0.032}]\text{TiO}_3 + 0.019 \times \text{TiO}_2$  и  $[\text{Fe}^{2+}_{0.963}\text{Mn}_{0.012}\text{Mg}_{0.025}]\text{TiO}_3 + 0.025 \times \text{TiO}_2$ ; монацит  $[\text{La}_{0.22}\text{Ce}_{0.42}\text{Pr}_{0.05}\text{Nd}_{0.17}\text{Sm}_{0.03}\text{Gd}_{0.01}\text{Th}_{0.03}\text{Ca}_{0.03}\text{Fe}^{3+}_{0.04}]\text{PO}_4$ ; хлорит, как и в кристалле ТК-5б, характеризуется повышенным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , возможно, вследствие наличия фазы силлиманита –  $\{\text{Mg}_{2.24}(\text{Fe}^{2+}_{2.53}\text{Fe}^{3+}_{0.66})_{3.19}\text{Al}_{0.57}\}[\text{Si}_{2.57}\text{Al}_{1.43}\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 0.67 \times \text{Al}_2\text{SiO}_5$  и  $\{\text{Mg}_{3.10}(\text{Fe}^{2+}_{1.40}\text{Fe}^{3+}_{0.87})_{2.27}\text{Al}_{0.63}\}[\text{Si}_{2.50}\text{Al}_{1.50}\text{O}_{10}](\text{OH})_8 + 0.67 \times \text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Минеральные примеси в кристалле Gr-K по составу аналогичны найденным в кристалле ТК-5б.

Для установления состава граната на пластинке проведены микрозондовые определения по профилям 1–19 и 20–34, секущим кристалл по большей оси (см. рис. 8). Шаг между точками зондирования составил около 0.5 мм. В табл. 7 приведены полученные составы, а в табл. 8 – атомные пропорции образца Gr-K, рассчитанные в соответствии с кристаллохимической формулой граната. Кристалл Gr-K относится к пироп-альмандину со средним составом  $\text{Alm}_{76}\text{Pir}_{16}\text{Sps}_5\text{Grs}_3$  (Fe – 2.27; Mg – 0.48; Mn – 0.17; Ca – 0.08 f.k.). Аналогичный средний состав  $\text{Alm}_{76}\text{Pir}_{15}\text{Sps}_7\text{Grs}_2$  определен у кристалла граната ТК-5б. При этом кристалл Gr-K отличается несколько меньшими вариациями содержания оксидов кремния, алюминия и марганца.

Состав Gr-K варьируется от  $\text{Alm}_{75}\text{Pir}_{15}\text{Sps}_7\text{Grs}_3$  в центре до  $\text{Alm}_{80}\text{Pir}_{14}\text{Sps}_4\text{Grs}_2$  на краях. Как и в случае кристалла ТК-5б, в нем выявляется зональ-

ность распределения катионов, отвечающая росту кристалла на прогрессивной стадии метаморфизма. По профилю 1–34 (см. рис. 8) наблюдаются небольшие, но четко проявленные от центра к краям повышения в составе катионов Fe и Mg с синхронным спадом содержаний катионов Mn и Ca (рис. 9). При этом в основном эти изменения связаны с содержаниями ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (2.23–2.43 f.k.) и  $\text{Mn}^{2+}$  (0.09–0.21 f.k.) при относительно постоянных содержаниях катионов  $\text{Mg}^{2+}$  (0.38–0.51 f.k.) и  $\text{Ca}^{2+}$  (0.07–0.09 f.k.).

Пересчет химического (микрозондового) состава кристаллов граната на состав катионов кристаллов показал следовые количества железа в трехвалентном состоянии, формально обеспечивающие электронейтральность структуры пироп-альмандина (см. табл. 5 и 7). Вероятно, в кристаллах граната небольшая часть железа находится в октаэдрических позициях Y структуры по схеме замещения  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ , что требует дополнительного обоснования.

### Мёссбауэровская спектроскопия $^{57}\text{Fe}$

Для уточнения структурного состояния ионов железа в решетке граната проведено дополнительное исследование образцов с использованием метода мёссбауэровской спектроскопии  $^{57}\text{Fe}$ . Полученный мёссбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  показан на рис. 10, в табл. 8 приведены параметры его компо-

Таблица 7. Химический состав образца граната Gr-K по данным электронного микроанализа, мас. %

Table 7. Chemical compositions garnet sample Gr-K according to electron microprobe, wt %

Проба	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Сумма				
1	37.00	21.56	36.34	1.96	3.19	0.87	100.93				
2	37.08	21.57	33.80	1.90	4.01	0.93	99.28				
3	37.40	21.39	34.02	2.03	4.14	0.82	99.80				
4	37.56	21.50	33.89	2.51	4.06	0.83	100.34				
5	37.22	21.21	33.79	2.46	3.98	0.90	99.56				
6	37.36	21.48	34.09	2.63	3.87	0.96	100.40				
7	37.49	21.59	33.83	2.71	3.91	0.87	100.41				
8	37.28	21.47	33.63	2.81	3.84	0.89	99.92				
9	37.36	21.71	33.66	2.78	3.81	0.95	100.27				
10	37.74	21.51	33.72	2.86	3.94	0.86	100.63				
11	37.32	21.59	33.65	2.97	3.95	0.93	100.40				
12	36.99	21.42	33.48	2.89	3.96	0.87	99.60				
13	37.12	21.43	33.64	2.80	3.91	0.88	99.78				
14	37.13	21.38	33.16	3.01	3.87	0.95	99.50				
15	37.74	21.54	33.59	2.76	3.73	0.84	100.19				
16	37.55	21.74	33.65	2.85	3.89	0.90	100.57				
17	37.17	21.54	33.63	3.02	3.95	1.00	100.31				
18	37.40	21.24	33.57	2.70	4.02	0.87	99.79				
19	37.33	21.47	33.60	2.91	3.89	0.97	100.17				
20	37.56	21.56	33.85	2.61	3.99	0.96	100.53				
21	37.42	21.78	33.54	2.77	4.04	0.96	100.51				
22	37.69	21.56	33.96	2.62	4.10	0.86	100.80				
23	36.93	21.17	33.40	2.66	4.00	0.91	99.06				
24	37.50	21.56	33.59	2.54	4.12	0.92	100.22				
25	37.71	21.36	33.71	2.48	4.08	0.89	100.23				
26	37.76	21.60	34.25	2.41	3.98	0.85	100.87				
27	36.98	21.36	33.84	2.23	4.18	0.91	99.49				
28	37.54	21.66	34.17	2.14	4.28	0.88	100.67				
29	37.27	21.45	34.07	2.06	4.10	0.86	99.81				
30	37.14	21.25	33.99	1.88	4.18	0.80	99.24				
31	36.91	21.37	33.83	1.89	4.21	0.84	99.05				
32	37.43	21.56	34.10	1.75	4.20	0.81	99.85				
33	37.44	21.57	34.62	1.53	4.13	0.78	100.06				
34	37.14	21.44	34.54	1.33	3.85	0.86	99.16				
Std.	0.25	0.18	0.26	0.10	0.10	0.06	—				
A1	37.46	21.67	34.06	2.64	3.99	0.93	100.75				
S1	37.09	21.23	33.69	2.66	3.89	0.86	99.42				
A2	37.37	21.46	34.00	1.93	4.13	0.88	99.78				
S2	37.79	21.65	34.42	1.99	4.19	0.82	100.87				
Std.	0.17	0.13	0.18	0.07	0.07	0.04	—				
Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов, %											
Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals, %											
Проба	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	<i>Alm</i>	<i>Pir</i>	<i>Sps</i>	<i>Grs</i>
1	2.96	2.03	2.43	0.00	0.13	0.38	0.07	80.5	12.6	4.4	2.5
2	2.98	2.05	2.28	0.00	0.13	0.48	0.08	76.7	16.2	4.4	2.7
3	3.00	2.02	2.28	0.00	0.14	0.49	0.07	76.4	16.6	4.6	2.3
4	3.00	2.02	2.26	0.00	0.17	0.48	0.07	75.8	16.2	5.7	2.3
5	2.99	2.01	2.28	0.00	0.17	0.48	0.08	75.9	15.9	5.6	2.6
6	2.98	2.02	2.27	0.00	0.18	0.46	0.08	76.0	15.4	5.9	2.7
7	2.99	2.03	2.26	0.00	0.18	0.46	0.07	75.8	15.6	6.2	2.5
8	2.99	2.03	2.24	0.01	0.19	0.46	0.08	75.7	15.4	6.4	2.6
9	2.98	2.04	2.25	0.00	0.19	0.45	0.08	75.6	15.3	6.3	2.8
10	3.00	2.02	2.24	0.00	0.19	0.47	0.07	75.3	15.7	6.5	2.5
11	2.98	2.03	2.25	0.00	0.20	0.47	0.08	75.0	15.7	6.7	2.7
12	2.98	2.03	2.25	0.01	0.20	0.47	0.07	75.2	15.8	6.5	2.5
13	2.98	2.03	2.26	0.00	0.19	0.47	0.08	75.5	15.6	6.3	2.5
14	2.99	2.03	2.23	0.00	0.21	0.46	0.08	74.8	15.5	6.9	2.7

Таблица 7. Окончание

Table 7. Ending

Формульные коэффициенты (Si + X + Y = 8 f.k.) и соотношение миналов, % Formula coefficients (Si + X + Y = 8 f.k.) and the ratio of minals, %											
Проба	Si <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Alm	Pir	Sps	Grs
15	3.02	2.03	2.25	0.00	0.19	0.44	0.07	76.2	15.1	6.3	2.4
16	2.99	2.04	2.24	0.00	0.19	0.46	0.08	75.4	15.6	6.5	2.6
17	2.97	2.03	2.25	0.00	0.20	0.47	0.09	74.7	15.6	6.8	2.9
18	3.00	2.01	2.25	0.00	0.18	0.48	0.07	75.3	16.1	6.2	2.5
19	2.99	2.02	2.25	0.00	0.20	0.46	0.08	75.1	15.5	6.6	2.7
20	2.99	2.02	2.25	0.01	0.18	0.47	0.08	75.5	15.9	5.9	2.7
21	2.98	2.04	2.23	0.00	0.19	0.48	0.08	74.9	16.1	6.2	2.8
22	2.99	2.02	2.26	0.00	0.18	0.49	0.07	75.4	16.3	5.9	2.5
23	2.99	2.02	2.26	0.00	0.18	0.48	0.08	75.3	16.1	6.1	2.6
24	2.99	2.03	2.24	0.01	0.17	0.49	0.08	75.2	16.4	5.8	2.6
25	3.01	2.01	2.25	0.00	0.17	0.48	0.08	75.6	16.3	5.6	2.6
26	3.00	2.02	2.27	0.01	0.16	0.47	0.07	76.3	15.8	5.4	2.4
27	2.97	2.02	2.27	0.00	0.15	0.50	0.08	75.7	16.6	5.1	2.6
28	2.98	2.03	2.27	0.00	0.14	0.51	0.07	75.8	16.9	4.8	2.5
29	2.99	2.03	2.28	0.00	0.14	0.49	0.07	76.4	16.4	4.7	2.5
30	2.99	2.02	2.29	0.00	0.13	0.50	0.07	76.6	16.8	4.3	2.3
31	2.98	2.03	2.27	0.01	0.13	0.51	0.07	76.3	16.9	4.3	2.4
32	3.00	2.03	2.29	0.00	0.12	0.50	0.07	76.8	16.9	4.0	2.4
33	2.99	2.03	2.32	0.00	0.10	0.49	0.07	77.8	16.5	3.5	2.2
34	3.00	2.04	2.33	0.00	0.09	0.46	0.07	78.8	15.6	3.1	2.5
<1–34>	2.99	2.03	2.27	0.00	0.17	0.48	0.08	76.0	16.0	5.5	2.5
A1	2.98	2.03	2.27	0.00	0.18	0.47	0.08	76.5	15.8	5.9	2.7
S1	2.99	2.02	2.27	0.00	0.18	0.47	0.07	75.8	15.6	6.1	2.5
A2	2.99	2.03	2.27	0.01	0.13	0.49	0.08	76.5	16.5	4.4	2.6
S2	3.00	2.02	2.28	0.00	0.13	0.49	0.07	76.6	16.6	4.5	2.2

Примечание. Положение точек анализов – см. рис. 8, 9. Std. – усредненное стандартное отклонение, <1–34> – среднее значение по полному профилю.

Note. The position of the analysis points – see Fig. 8, 9. Std. – average standard deviation, <1–34> – average value for the full profile.

Таблица 8. Мёссбауэровские сверхтонкие параметры граната Gr-K при комнатной температуре ( $\chi^2 = 1.03$ )

Table 8. Mössbauer hyperfine parameters of the garnet Gr-K at room temperature ( $\chi^2 = 1.03$ )

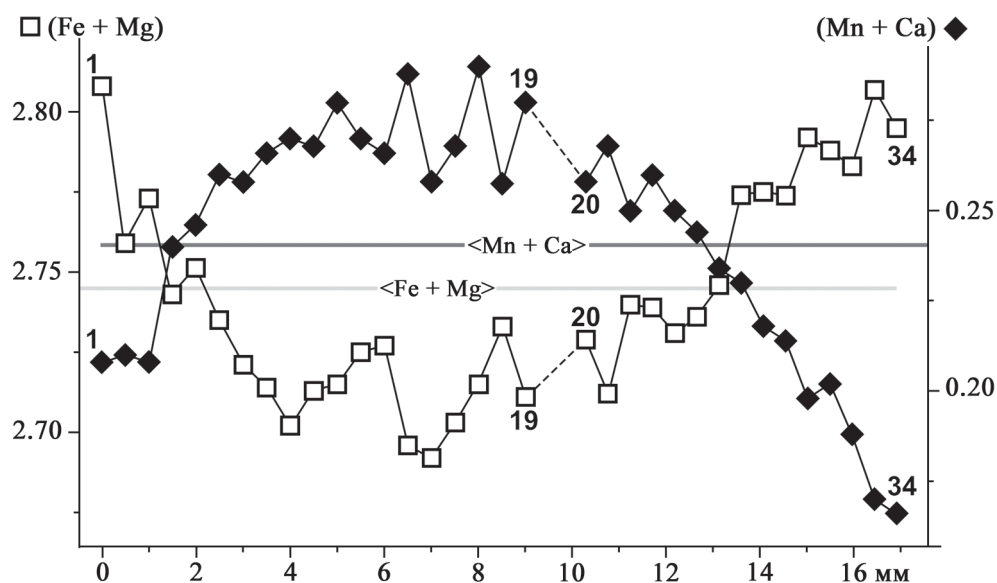
Дублет	IS, мм/с	QS, мм/с	$\Gamma_L$	$\Gamma_H$	A, %	AS
<sup>viii</sup> Fe <sup>2+</sup>	1.287 <sub>1</sub>	3.520 <sub>1</sub>	0.300 <sub>1</sub>	0.280 <sub>1</sub>	99.2	1.06
<sup>vi</sup> Fe <sup>3+</sup>	0.29 <sub>5</sub>	0.40 <sub>7</sub>	0.40	0.40	0.80	1.00

Примечание. IS – изомерный сдвиг; QS – квадрупольное расщепление; A – относительная площадь резонансного поглощения;  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_H$  – ширина линий низко- и высокоскоростных составляющих дублета; AS – асимметрия как отношение площадей низко- и высокоскоростных составляющих.

Note. IS – Isomer Shift; QS – Quadrupole Splitting; A – resonant absorption relative area;  $\Gamma_L$ ,  $\Gamma_H$  – Linewidth of low- and high-velocity components of the doublet; AS – asymmetry as the ratio of the areas of low- and high-velocity components.

нентов. Наблюдается интенсивный дублет с высоким значением изомерного сдвига ( $IS \approx 1.29$  мм/с), выдающимся высоким квадрупольным расщеплением ( $QS \approx 3.52$  мм/с). Он относится к характерному мёссбауэровскому сигналу от ионов <sup>viii</sup>Fe<sup>2+</sup> в додекаэдрических позициях гранатов (Amthauer et al., 1976; Mössbauer Mineral Handbook..., 2005; Vandenberghe, Grave, 2013; и др.). По данным (Amthauer et al., 1976), сверхтонкие параметры ионов Fe<sup>2+</sup>

в додекаэдрических позициях почти неизменны в зависимости от катионного состава гранатов: при комнатной температуре IS варьируется от 1.24 до 1.29 мм/с, а QS – от 3.47 до 3.56 мм/с. Значения в табл. 9 соответствуют верхней границе данных величин. Малая вариация сверхтонких параметров Fe<sup>2+</sup> в додекаэдрических позициях объясняется низкой вариабельностью расстояний Fe<sup>2+</sup>–О в гранатах различного состава (Amthauer et al., 1976).

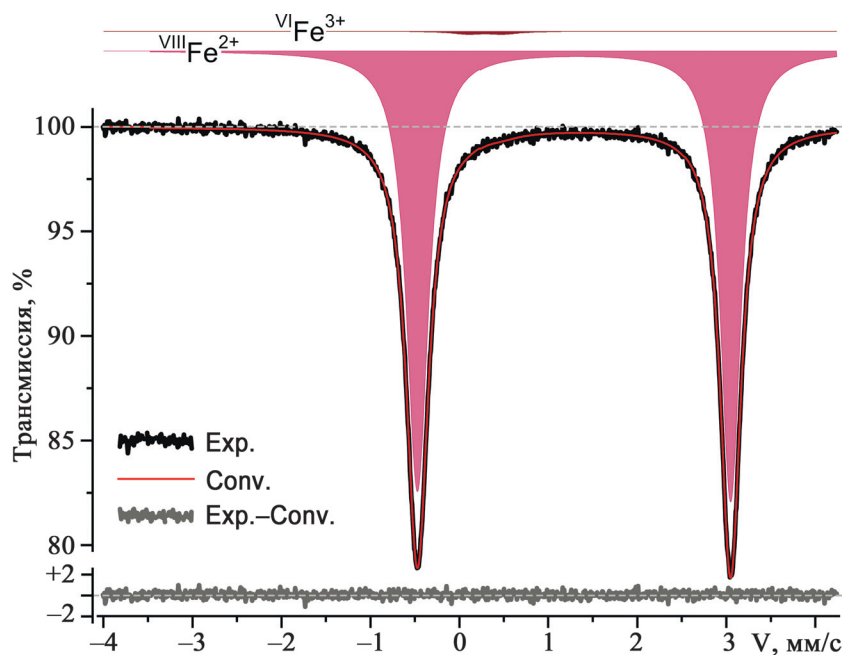


**Рис. 9.** Зональность пластинки Gr-K по профилю 1–30 (см. рис. 6).

Fe + Mg и Mn + Ca – суммы формульных коэффициентов катионов по профилям 1–10 и 20–34, линии <Fe + Mg> и <Mn + Ca> – средние значения по полному профилю 1–34.

**Fig. 9.** The zoning of the Gr-K plate in profile 1–30 (see Fig. 6).

Fe + Mg and Mn + Ca are the sums of the formula coefficients of cations in profiles 1–10 and 20–34, the lines <Fe + Mg> and <Mn + Ca> are the average values for the full profile 1–34.



**Рис. 10.** Мёссбауэровский спектр  $^{57}\text{Fe}$  граната.

$^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  – дублеты ионов в додекаэдрической  $\text{Fe}^{2+}$  и октаэдрической  $\text{Fe}^{3+}$  кислородной координации; Exp. – экспериментальный спектр; Conv. – конволюционный спектр (сумма дублетов  $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  и  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ ); Exp.-Conv. – разность экспериментального и конволюционного спектров.

**Fig. 10.** Mossbauer spectrum of  $^{57}\text{Fe}$  garnet.

$^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  and  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  – doublets of  $\text{Fe}^{2+}$  ions in dodecahedral and  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral oxygen coordination; Exp. – experimental spectrum; Conv. – convolution spectrum (sum of doublets  $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  and  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ ); Exp.-Conv. – the difference between the experimental and convolution spectra.



Таблица 9. Параметры отдельных полос поглощения спектров поглощения Gr-K

Table 9. Parameters of individual absorption bands of the Gr-K absorption spectra

№ п.п.	Дублет	Центр, см <sup>-1</sup> (нм)	FWHM, см <sup>-1</sup> (нм)	L/G	Коэффициент поглощения, см <sup>-1</sup>	Площадь, 10 <sup>2</sup> см <sup>-2</sup>
1	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	7655 (1306)	1826 (316)	0.27	21.0	464
2	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	14328 (698)	1484 (73)	0.00	1.05	16.5
3	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	16249 (615)	1126 (43)	0.32	1.15	15.7
4	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	17429 (574)	1050 (35)	1.28	3.61	60.4
5	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	18115 (552)	715 (22)	0.00	0.77	
6	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	19033 (525)	1225 (34)	0.12	3.81	52.4
7	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	19772 (506)	262 (7)	0.00	0.46	1.3
8	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	19888 (503)	811 (21)	0.79	3.56	45.0
9	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	20301 (493)	553 (13)	0.00	1.00	
10	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	20746 (482)	865 (20)	0.00	1.09	10.0
11	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	21618 (463)	1563 (34)	0.00	1.88	31.3
12	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	21685 (461)	282 (6)	1.17	0.13	0.5
13	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	22754 (440)	310 (6)	0.00	0.11	0.4
14	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	23409 (427)	487 (9)	0.36	0.09	0.5
15	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	23427 (427)	1495 (27)	0.00	2.37	37.8
16	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	24261 (412)	372 (6)	0.00	0.33	1.3
17	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	24510 (408)	258 (4)	9.20	0.61	2.4
18	<sup>VIII</sup> Fe <sup>2+</sup>	24958 (401)	1373 (22)	0.00	1.37	20.1
19	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	24985 (400)	245 (4)	0.00	0.06	0.2
20	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	26492 (378)	1033 (15)	0.00	0.81	8.9
21	<sup>VI</sup> Fe <sup>3+</sup>	27109 (369)	709 (10)	0.00	1.07	8.1
22	<sup>VIII</sup> Mn <sup>2+</sup>	29312 (341)	1036 (12)	0.00	0.84	9.3

Примечание. Коэффициент поглощения = поглощение/d, см; L/G – коэффициент формы линии Фойгта (L/G – гауссово, L/G → ∞ – лоренцево).

Note. Absorption coeff. = Absorbance/d, cm; L/G – Voigt lineshape factor (L/G – Gaussian, L/G → ∞ – Lorentzian).

Дублет асимметричен: высокоскоростной пик имеет несколько большую амплитуду, меньшую ширину (0.28 мм/с) и площадь по сравнению с таковыми низкоскоростного пика (0.30 мм/с). Эта асимметрия может быть связана с повышенной концентрацией железа в препарате (10 мг/см<sup>2</sup>, рекомендовано 5–7 мг/см<sup>2</sup> (Dyar, 1984; Rancourt et al., 1993)) или, что более вероятно, с суперпозицией эффекта неэквивалентности второй координационной сферы докедрических позиций Fe<sup>2+</sup> (в исследуемом гранате примерно четверть позиций X<sup>2+</sup> заполнена ионами Mg, Mn и Ca; см. табл. 7) и эффекта Гольданского–Карягина (Oliveira, 1989; Geiger et al., 1992).

Высокоскоростное крыло низкоскоростного пика дублета <sup>VIII</sup>Fe<sup>2+</sup> затянато, по-видимому, в его составе имеется низкоинтенсивный дублет Fe<sup>3+</sup>. Этот дублет может иметь примесную природу, так как наличие трехвалентного железа определено методом микроанализа в составе включений хлорита в обр. ТК-56 (см. табл. 6). По данным рентгеновской дифракции, включения ФАСИ и хлорита присутствуют в кристалле Gr-K (см. рис. 4). Однако в этих слоистых силикатах железо полностью двухвалентное (ФАСИ) или в сопоставимых долях представлено двух- и трехвалентными состояниями (хлорит) (см. табл. 6). Если отнести дублет Fe<sup>3+</sup> к

слоистым силикатам, то он должен сопровождаться дополнительным дублетом Fe<sup>2+</sup> со значениями IS ≈ 1.1, QS ≈ 2.1–2.7 мм/с (Vandenberghe, Grave, 2013; и др.), проявляющимися на низкоскоростном крыле высокоскоростного пика <sup>VIII</sup>Fe<sup>2+</sup>. В спектре на рис. 10 следы дублета Fe<sup>2+</sup> слоистых силикатов отсутствуют, поэтому дополнительный дублет Fe<sup>3+</sup> отнесен к решетке граната.

Известно, что изомерный сдвиг дублета <sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup> в октаэдрических позициях Al-граната находится в диапазоне 0.35–0.40, а квадрупольное расщепление от 0.29 до 0.75 мм/с увеличивается при переходе от альмандина к андрадиту (гроссуляру) (Amthauer et al., 1976; Mössbauer Mineral Handbook..., 2005; Vandenberghe, Grave, 2013). В гранатах также описан дублет <sup>IV</sup>Fe<sup>3+</sup> в тетраэдрических позициях Si с малым IS (0.2 мм/с) и большим QS (1.15 мм/с). Вследствие малой интенсивности дополнительного компонента в спектре на рис. 10 его деконволюция на два дублета <sup>VIII</sup>Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> устойчива только при фиксации ширины линии дублета Fe<sup>3+</sup>. Измеренная ширина пиков дублетов октаэдрических и тетраэдрических ионов Fe<sup>3+</sup> примерно на 0.1 мм/с выше, чем у дублета <sup>VIII</sup>Fe<sup>2+</sup> (Amthauer et al., 1976), поэтому ширина пиков Fe<sup>3+</sup> была принята равной 0.4 мм/с. Полученные значения IS и QS (см. табл. 8) соответствуют октаэдрическим позициям Fe<sup>3+</sup> в ре-

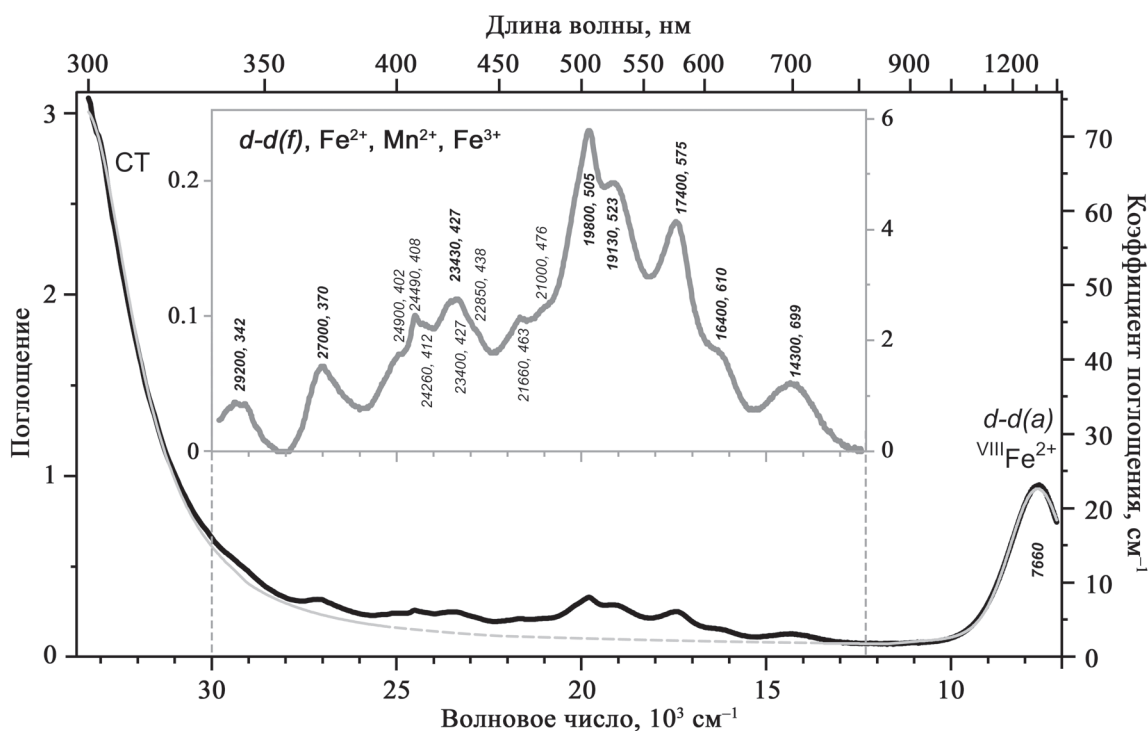
шетке граната. Наличие следов  $^{VI}Fe^{3+}$  в гранате ТК-56 и Gr-K выявить однозначно по данным микронзондовых исследований невозможно (см. табл. 5, 7), поэтому инструментальное определение  $Fe^{3+}$  методом ЯГР является основным. На площадь дублета  $^{VI}Fe^{3+}$  граната Gr-K приходится менее 1% от общей площади контура мёссбауэровского спектра. Для оценки реального соотношения  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  необходимо учесть различие вероятностей мёссбауэровского перехода для  $^{VIII}Fe^{2+}$  и  $^{VI}Fe^{3+}$ . Вероятность перехода (фактор Дебая–Валлера) у ионов  $^{VI}Fe^{3+}$  при комнатной температуре в 1.4 раза выше (Amthauer et al., 1976; Woodland, Ross, 1994; Dyar et al., 2012). Откорректированное значение  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.6\%$  соответствует содержанию  $Fe^{3+}$  в исследуемых кристаллах граната.

### Оптическое поглощение граната

Спектр оптического поглощения получен для визуально чистой от посторонних примесей и трещин двусторонне полированной пластинки Gr-K

толщиной  $d = 0.41$  мм. Спектр оптического поглощения был снят в области зондирования – S1 – относительно чистой, беспримесной зоны пластинки A1. Прозрачный беспримесный участок также имелся на другой стороне пластинки – A2, S2. В целях соответствия области, участвующей в формировании спектра оптического поглощения, в областях определения состава были получены усредненные данные состава по площадям A1, S1, A2 и S2. Область оптической засветки приходится на диапазон точек профиля 4–13 (см. рис. 9), характеризующийся максимальными значениями содержания ионов Mn и минимальными – ионов Fe. Площадной анализ A1, S1 дал пироп-альмандин  $Alm_{76}Pir_{16}Sps_6Grs_2$  (Mn – 0.18, Fe – 2.27 f.u.), превышающий среднее значение спессартинового (Mn – 0.17, Fe – 2.27 f.u.) минала. Другая прозрачная часть пластинки (области A2 и S2), точки профиля 25–33, имеет состав  $Alm_{77}Pir_{17}Sps_4Grs_2$  с пониженной долей Mn (0.13 f.u.) и повышенной долей Fe (2.28 f.u.).

Полный спектр оптического поглощения пластинки Gr-K представлен на рис. 11. При длинах



**Рис. 11.** Обзорный спектр (черная линия) оптического поглощения пластинки граната Gr-K толщиной  $d = 0.41$  мм.

Серая линия – аппроксимация базовой линии и полос поглощения в ближних УФ- и ИК-диапазонах. На врезке – диапазон 330–830 нм после удаления фона, положения полос указаны в  $cm^{-1}$  (первое значение) и нм (второе число).  $d-d(f)$  и  $d-d(a)$  – полосы запрещенных и разрешенных по спину электронных  $d-d$ -переходов ионов  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

**Fig. 11.** Overview spectrum (black line) of optical absorption of a garnet Gr-K plate with a thickness of  $d = 0.41$  mm.

The gray line is an approximation of the baseline and absorption bands in the near UV and IR ranges. The inset shows the range of 330–830 nm after removing the background, the positions of the bands are indicated in  $cm^{-1}$  (the first value) and nm (the second number).  $d-d(f)$  and  $d-d(a)$  are bands of forbidden and spin-allowed electronic  $d-d$  transitions of ions  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

волн менее 300 нм чувствительность прибора оказалась недостаточной для регистрации пропускания пластинки толщиной 0.41 мм, поэтому спектр приводится в диапазоне 300–1200 нм. Он состоит из полос поглощения трех типов: быстро спадающего в области низких энергий оптического излучения (роста длины волны) интенсивного ультрафиолетового поглощения (СТ); интенсивной широкой полосы в ближнем ИК с положением максимума 1300 нм; серией перекрывающихся узких низкоинтенсивных полос, полностью перекрывающих видимый спектральный диапазон (380–780 нм). Окраска гранатов и их оптическое поглощение связаны с наличием в их структуре хромоморфных ионов, в нашем случае ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , а также, возможно,  $\text{Fe}^{3+}$ . Площадной анализ кристалла ТК-5б широким зондом выявил следы хрома, а в кристалле Gr-K они не определены.

Край фундаментального поглощения природных гранатов располагается в области жесткого ультрафиолета выше  $35\,000\text{ см}^{-1}$  (280 нм) (Slack, Chrenko, 1971). Недавняя оценка ширины запрещенной зоны в пироп-альмандине дала значение 5.14 эВ (Ahmad et al., 2021), поэтому край фундаментального поглощения располагается выше  $40\,000\text{ см}^{-1}$  (меньше 250 нм). Ниспадающий в видимую область хвост УФ-поглощения граната частично может быть связан с непрямыми межзонными переходами фундаментального поглощения, а также возрастанием светорассеяния с уменьшением длины волны. Однако, возможно, это поглощение обусловлено полосой переноса заряда  $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$  в минеральных примесях слоистых силикатов и, собственно, самого граната. Поглощение этого типа относится к разрешенному по четности спину, а его молярный коэффициент поглощения на несколько порядков выше, чем у других типов полос поглощения ионов железа в решетке минералов. Поэтому даже минимальные концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в кислородной координации дают интенсивное УФ-поглощение в полосе переноса заряда  $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$ . Согласно результатам (Khomenko et al., 2002), в природном альмандине со следовыми концентрациями трехвалентного железа хвост ультрафиолетовой полосы относится именно к полосе переноса заряда  $\text{Fe}^{3+}\text{--O}^{2-}$ , а светорассеяние вносит в него небольшой вклад. Таким образом, считаем доказанным присутствие незначительных следов ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в исследуемом гранате, которые были обнаружены по данным мёссбауэровской спектроскопии и микрозондовых исследований.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемые полосы поглощения с волновыми числами в диапазоне  $30\,000\text{--}7\,000\text{ см}^{-1}$  в спектре рис. 11 являются результатом проявления ( $d\text{--}d$ -переходов) ионов Fe и Mn. Формульное содер-

жание ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на порядок выше, чем Mn, оба они заполняют додекаэдрические позиции. Поэтому основной вклад в спектр дают полосы  $d\text{--}d$ -переходов додекаэдрических ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Интенсивная широкая полоса в ближнем ИК-диапазоне с максимумом  $\approx 7660\text{ см}^{-1}$  относится к разрешенным по спину  $d\text{--}d$ -переходам в ионе  $\text{Fe}^{2+}$  ( ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  переход в додекаэдрической симметрии  $\text{T}_d$ ) (Burns, 1993). В гранате додекаэдрическая позиция ромбически искажена, поэтому электронный уровень энергии  ${}^5\text{E}$  расщеплен на два  ${}^5\text{A}$  и  ${}^5\text{B}_1$ , а уровень  ${}^5\text{T}_2$  – на три уровня  ${}^5\text{B}_3$ ,  ${}^5\text{A}$  и  ${}^5\text{B}_2$ , а в спектре оптического поглощения наблюдаются переходы в ближнем ИК-диапазоне:  $\approx 7700\text{--}7800$  ( ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}_2$ ),  $5800\text{--}6000$  ( ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{A}'$ ) и  $4400\text{--}4500$  ( ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}_3$ )  $\text{см}^{-1}$  (Manning, 1967; White, Moore, 1972).

В регистрируемом нами спектральном диапазоне захватывается только полоса  ${}^5\text{A} \rightarrow {}^5\text{B}_2$ . При ее аппроксимации формой Войгта получены параметры полос, приведенные в табл. 9. Положение максимума полосы ( $7655\text{ см}^{-1}$ ) соответствует значениям, зарегистрированным для гранатов с 70–80% альмандинового минала (White, Moore, 1972; Geiger, Rossman, 1994). Коэффициент поглощения в этой полосе  $21\text{ см}^{-1}$  ( $a = 1/d \cdot \lg(1/T)$ ,  $T$  – пропускание,  $d$  – толщина пластины). Если использовать коэффициент поглощения от концентрации FeO по (White, Moore, 1972), в мас. %:  $\text{FeO} \approx 15.9a(\text{см}^{-1})\text{--}0.88$ , то получим, что интенсивность полосы  $7655\text{ см}^{-1}$  соответствует 32.5 мас. % FeO. Эта оценка всего на 1% меньше значения, приведенного для области S1 в табл. 7.

Видимый диапазон спектра поглощения граната после удаления фона рассеянного света и хвостов УФ- и ИК-полос (серая тонкая линия, штриховая в центре) показан на врезке рис. 11. Оптическое поглощение имеет наибольшую интенсивность в диапазоне 480–600 нм, ослабляя окраску от желтого тона до синего. Фиолетовая часть спектра дополнительно погашается также хвостом УФ-полосы, в результате в окраске исследуемых кристаллов граната Кителя превалирует красный с фиолетовым оттенком цвет – пурпурно-вишневый. Поглощение составлено из большого количества низкоинтенсивных узких линий, что характерно для запрещенных по спину переходов  $3d^n$  электронов переходных металлов – спектров кристаллического поля. В нашем случае это прежде всего ионы  $\text{Fe}^{2+}$  в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы  $\text{Mn}^{2+}$ , а также, возможно, октаэдрические ионы  $\text{Fe}^{3+}$ . В альмандине поглощение в видимой области спектра обусловлено в основном электронными спин-запрещенными  $d\text{--}d$ -переходами иона  $\text{Fe}^{2+}$  (Manning, 1967; Moore, White, 1972; Loh, 1975), сводки об особенностях поглощения природных гранатов представлены в публикациях (Slack, Chrenko, 1971; Платонов и др., 1984).

В спектре поглощения исследованного граната наиболее интенсивные полосы поглощения с максимумами при 14 300, 16 400, 17 400, 19 130, 19 800 и 23 430  $\text{см}^{-1}$ , в соответствии с цитированными работами, относятся к ионам  $\text{Fe}^{2+}$  в додекаэдрической координации. Относительно интенсивную УФ-полосу поглощения 27 000  $\text{см}^{-1}$  относят к ионам  $\text{Mn}^{2+}$  в додекаэдрической координации (Платонов и др., 1984) или  $\text{Fe}^{3+}$  – в октаэдрической (Slack, Chrenko, 1971; Khomenko et al., 2002; Mittani, Watanabe, 2004; Sriponjan et al., 2016). УФ-полоса 29 200  $\text{см}^{-1}$  отнесена к додекаэдрическим ионам  $\text{Mn}^{2+}$  (Slack, Chrenko, 1971).

На эти полосы наложен ряд относительно узких линий или перегибов – 21 000, 21 660, 22 850, 23 400, 24 260, 24 490, 24 900  $\text{см}^{-1}$ , которые следует отнести к запрещенным  $d-d$ -переходам ионов  $\text{Mn}^{2+}$  в додекаэдрической координации или  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической координации (Slack, Chrenko, 1971; Moore, White, 1972; Loh, 1975; Платонов и др., 1984; Krzemnicki et al., 2001). Следует отметить, что спектр поглощения кристалла (см. рис. 11) почти идентичен спектрам пурпурно-розовых гранатов Мозамбика (Sriponjan et al., 2016) и Мадагаскара (Yang, Guo, 2022). Сложная полоса в области 22 850–

24 490  $\text{см}^{-1}$  (440–410 нм), наблюдаемая в гранате Gr-K и названных пурпурно-розовых гранатах, отнесена к ионам  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , хотя авторы (Sriponjan et al., 2016; Yang, Guo, 2022) и отметили явное несоответствие представительности этих ионов в гранатах с интенсивностью компонентов этой полосы. Очевидно, малоинтенсивные относительно узкие полосы данных ионов наложены на полосу додекаэдрических ионов  $\text{Fe}^{2+}$  (427 нм). Малоинтенсивными компонентами  $\text{Mn}^{2+}$  и, возможно,  $\text{Fe}^{3+}$  осложнена также полоса  $\text{Fe}^{2+}$  19 800  $\text{см}^{-1}$  на ее обостренном максимуме и высокочастотном плече.

На рис. 12 представлен вариант деконволюции спектра поглощения граната Gr-K на индивидуальные формы Войгта. Для детальной аппроксимации спектра с близким к нулевому значению остаточного спектра необходимо допустить наличие 21 пика. Параметры пиков приведены в табл. 9.

Включенная в табл. 9 инфракрасная полоса (пик 1) спинразрешенного перехода  $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  имеет по крайней мере на порядок больший коэффициент поглощения или площадь под пиком, чем полосы спинзапрещенных  $d-d$ -переходов  $^{\text{VIII}}\text{Fe}^{2+}$  (пики 2, 3, 4; 5, 6, 8; 9, 11, 15, 18). Интенсивность выделенных пиков  $^{\text{VIII}}\text{Mn}^{2+}$  в соответствии с содержи-

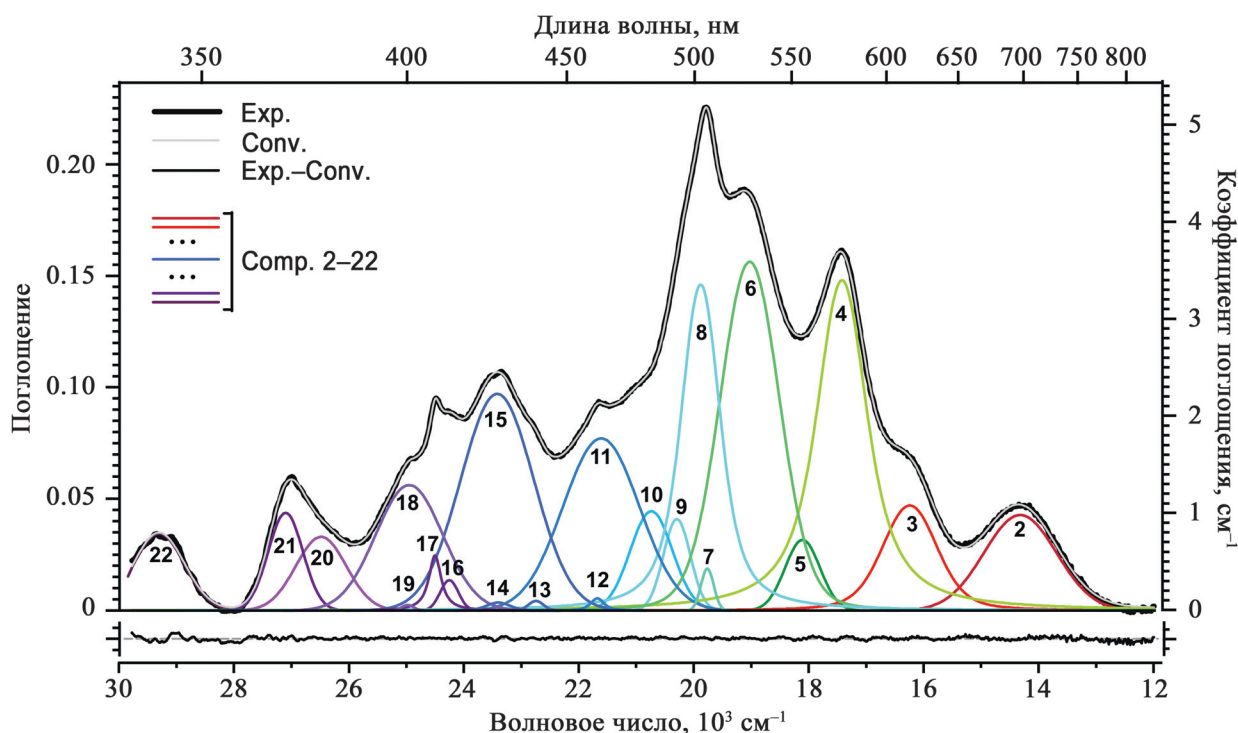


Рис. 12. Деконволюция спектра кристаллического поля граната Gr-K.

Exp., Conv., Exp.-Conv. – экспериментальный, конволюционный спектры и их разность соответственно; Comp. – компоненты фиттинга спектра.

Fig. 12. Deconvolution of the crystal field spectrum of garnet Gr-K.

Exp., Conv., Exp.-Conv. – experimental, convolution spectrums and their difference respectively; Comp. – spectrum fitting components.



ем данных ионов в гранате на порядок ниже спин-запрещенных  $d-d$ -переходов  $^{VIII}Fe^{2+}$ : пики 7, 10, 12, 14, 16, 17. Наиболее четко из них проявлен узкий пик 17 – не зависящий от кристаллического поля переход, имеющий максимальную интенсивность в спектрах поглощения спессартина (Manning, 1967; Krzemnicki et al., 2001). Наличие в составе граната октаэдрического иона  $Fe^{3+}$  подтверждается присутствием в спектре малоинтенсивных пиков 13, 19. В ближнем УФ-диапазоне две полосы 27 000 и 29 200  $cm^{-1}$  составлены двумя полосами поглощения  $^{VIII}Mn^{2+}$  (пики 20 и 22) и полосой  $^{VI}Fe^{3+}$ .

## ВЫВОДЫ

Детально изучены состав и спектроскопические свойства ювелирных разностей граната пироп-альмандина месторождения Кителя в Северном Приладожье (Карелия). Выявлено, что кристаллы граната имеют слабовыраженный зональный состав, который варьируется от  $Alm_{75}Pir_{15}Sps_7Grs_3$  в центре до  $Alm_{80}Pir_{14}Sps_4Grs_2$  на их краях, т. е. содержания Са и Мп уменьшаются к краям зерен. Эта зональность гранатов характерна для процессов прогрессивного метаморфизма пород, в которых они образовались. В виде мелких включений в кристаллах граната присутствуют кварц, хлорит, слюда ФАСИ (биотит), ильменит, рутил, монацит, циркон, пирротин. Установлен состав хлорита, биотита, циркона. Рассчитан параметр кубической элементарной ячейки:  $a_0 = 11.522 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . В ИК-спектре граната присутствуют линии поглощения: 995, 966, 901, 878, 638, 568, 528, 476, 455  $cm^{-1}$ , характерные для пироп-альмандиновой разности. Мёсбауэровская спектроскопия установила незначительную примесь трехвалентного железа ( $Fe^{3+}$ ) в структуре кительского граната ( $\approx 1\%$  от суммы изоморфного железа). Полученные спектры оптического поглощения пластинок граната в видимой области света свидетельствуют, что ионы  $Fe^{2+}$  в додекаэдрических позициях, в меньшей степени додекаэдрические ионы  $Mn^{2+}$ , а также, возможно, октаэдрические ионы  $Fe^{3+}$  ответственные за яркую красно-малиновую окраску пироп-альмандина месторождения Кителя.

Тем самым получен портрет типоморфных особенностей (состава и свойств) ювелирного граната пироп-альмандина месторождения Кителя. Этот портрет, несомненно, поможет распознавать исторические находки ограненных или кабошонизированных разностей красного граната (альмандина) в ювелирных изделиях, церковной утвари не только в России, но и в Европе (в которую этот ювелирный материал вывозился в XVII столетии). Сохранность ювелирных разностей граната во вмещающей породе обусловлена наличием тонких аморфных келлефитовых оболочек или мягких минералов (серицита, хлорита, каолинита и др.).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Азимов П.Я., Ризванова Н.Г. (2021) Проявление позднесвекофеннского метаморфизма повышенных давлений в зональном метаморфическом комплексе Северного Приладожья (юго-восток Фенноскандинавского щита). *Петрология*, **29**(3), 292-308.
- Борисов И.В. (2010) Каменное ожерелье Ладоги. Сортвала: Герда, 190 с.
- Киевленко Е.Я., Чупров В.И., Драмшева Е.Е. (1987) Декоративные коллекционные минералы. М.: Недра, 223 с.
- Окулов А.В., Шкурский Б.Б., Романова Е.А., Данилов В.В., Гурвич М.Ю. (2015) Ювелирные гранаты Кительского месторождения из археологических раскопок в Твери. *Отеч. геол.*, (4), 50-62.
- Перчук Л.Л., Кротов А.В. (1998) Петрология слюдистых сланцев пояса Тана в южном тектоническом обрамлении Лапландского гранулитового комплекса. *Петрология*, **6**(2), 165-196.
- Платонов А.Н., Таран М.Н., Балицкий В.С. (1984) Природа окраски самоцветов. М.: Недра, 196 с.
- Рундквист Н.Д., Москалева Г.П. (1985) О кительских альмандинах. *Зан. ВМО*, **114**(5), 581-585.
- Ручьев А.М. (2017) Карельский гранат – перспективный источник скандия и редкоземельных металлов. *Тр. КарНЦ РАН*, (11), 30-42. <https://doi.org/10.17076/geo621>
- Самсонов Я.П., Туринге А.П. (1984) Самоцветы СССР. (Под ред. В.И. Смирнова). М.: Недра, 335 с.
- Терехов Е.Н. Акимов А.П. (2013) Тектоническое положение и генезис месторождений ювелирного корунда Высокой Азии. *Литосфера*, (5), 141-159.
- Ahmad I., Serbaya S.H., Rizwan A., Mehmood M.S. (2021) Spectroscopic Analysis for Harnessing the Quality and Potential of Gemstones for Small and Medium-Sized Enterprises (SMEs). *J. Spectroscopy*, Article ID 6629640, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2021/6629640>
- Amthauer G., Annersten H., Hafner S.S. (1976) The Mössbauer spectrum of  $^{57}Fe$  in silicate garnets. *Zeit. Kristallogr.*, **143**, 14-25.
- Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. (1991) Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *Amer. Miner.*, **76**, 1174-1183.
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge: Cambridge University Press, 551 p.
- Dyar M.D. (1984) Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effect in minerals. *Amer. Miner.*, **69**(11-12), 1127-1144.
- Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E., Bell S.W., Nelms M., Ozanne M.V., Peel S.E., Carmosino M.L., Tucker J.M., Gunter M.E., Delaney J.S., Lanzirotti A., Woodland A.B. (2012) Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES. *Amer. Miner.*, **97**(10), 1726-1740. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
- Geiger C.A. (1998) A powder infrared spectroscopic investigation of garnet binaries in the system  $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ - $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ . *Eur. J. Miner.*, (3), 407-422.
- Geiger C.A., Armbruster Th., Lager G.A., Jiang K., Lottermoser W., Amthauer G. (1992) Combined Temperature Dependent  $^{57}Fe$  Mössbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the

- Gol'danskii-Karyagin Effect. *Phys. Chem. Miner.*, **19**(2), 121-126. <https://doi.org/10.1007/BF00198609>
- Geiger C.A., Feenstra A. (1997) Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets. *Amer. Miner.*, **82**(5-6), 571-581. <https://doi.org/10.2138/am-1997-5-617>
- Geiger C.A., Rossman G.R. (1994) Crystal Field Stabilization Energies of Almandine-Pyrope and Almandine-Spessartine Garnets Determined by FTIR Near Infrared Measurements. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 516-525.
- Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J. (1987) Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1755-1763.
- Hofmeister A.M., Chopelas A. (1991) Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 503-526.
- Hofmeister A.M., Fagan T.J., Campbell K.M., Schaal R.B. (1996) Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 418-429. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-416>
- Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B. (2002) Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 201-209. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0225-2>
- Krzemnicki M.S., Hanni H.A., Reusser E. (2001) Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data. *J. Gemmol.*, **27**(7), 395-408.
- Locock A.J. (2008) An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.*, **34**, 1769-1780. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
- Loh E. (1975) Thermally Modulated Absorption of Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> in Spessartine and Almandine Garnets. *Amer. Miner.*, **60**, 79-83.
- Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of the garnets almandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretation of mineralogical significance. *Canad. Miner.*, **9**(2), 237-251.
- Mittani J.C.R., Watanabe S. (2004) TL, OA and ESR of spessartine garnet. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **159**(8-9), 483-489. <https://doi.org/10.1080/10420150412331296853>
- Moore R.K., White W.B. (1972) Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. *Canad. Miner.*, **11**(4), 791-811.
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibration spectra of the common silicates: The Garnet. *Amer. Miner.*, **56**, 54-71.
- Mössbauer Mineral Handbook (2005) (Eds J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li). Asheville, North Carolina: Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina at Asheville, 624 p.
- Novak G.A., Gibbs G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Miner.*, **56**, 791-825.
- Oliveira J.C.P. de (1989) Magnetic properties of the natural pyrope-almandine garnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, **79**, 1-7.
- Ottone G., Bokreta M., Sciuto P.F. (1996) Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 429-447. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-417>
- Rancourt D.G., McDonald A.M., Lalonde A.E., Ping J.Y. (1993) Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Amer. Miner.*, **78**(1-2), 1-7.
- Slack G.A., Chrenko R.M. (1971) Optical Absorption of Natural Garnets from 1000 to 30000 Wavenumbers. *J. Optic. Soc. Amer.*, **61**(10), 1325-1329. <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001325>
- Sripoonjan T., Maneekrajangsaeng M., Jakkawanvibul J., Leelawatanasuk T.A. (2016) New "Purple Rhodolite" Garnet from Mozambique: Its Characteristics & Properties. *Gem & precious metal deposits, exploration and responsible mining*. GIT-2016 Conference. Pattaya, Thailand, 77-83.
- Vandenberghe R.E., Grave E. de (2013) Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. *Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book*. (Eds Y. Yoshida, G. Langouche). Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 91-186.
- White W.B., Moore P.K. (1972) Interpretation of the spin-allowed bands of Fe<sup>2+</sup> in silicate garnets. *Amer. Miner.*, **57**(11-12), 1692-1710.
- Woodland A.B., Ross II C.R. (1994) A Crystallographic and Mössbauer Spectroscopy Study of Fe<sup>2+</sup>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> – Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Almandine-"Skiargite") and Ca<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> – Fe<sup>2+</sup>Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Andradite-"Skiargite") Garnet Solid Solutions. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 117-132.
- Yang P., Guo Y. (2022) New Insights into Coloration Mechanism in Violet-Red Pyrope-Almandine. *Crystals*, **12**(3), 379. <https://doi.org/10.3390/cryst12030379>

## REFERENCES

- Ahmad I., Serbaya S.H., Rizwan A., Mehmood M.S. (2021) Spectroscopic Analysis for Harnessing the Quality and Potential of Gemstones for Small and Medium-Sized Enterprises (SMEs). *J. Spectroscopy*, Article ID 6629640, 12 p. <https://doi.org/10.1155/2021/6629640>
- Amthauer G., Annersten H., Hafner S.S. (1976) The Mössbauer spectrum of <sup>57</sup>Fe in silicate garnets. *Zeit. Kristallogr.*, **143**, 14-25.
- Azimov P.Ya., Rizvanova N.G. (2021) The manifestation of the Late-Late Geophennian metamorphism of elevated pressures in the zonal metamorphic complex of the Northern Ladoga region (south-east of the Fennoscandian shield). *Petrologiya*, **29**(3), 292-308. (In Russ.)
- Borisov I.V. (2010) Stone necklace of Ladoga. Sortavala, Gerda Publ., 190 p. (In Russ.)
- Brigatti M.F., Galli E., Poppi L. (1991) Effect of Ti substitution in biotite-1M crystal chemistry. *Amer. Miner.*, **76**, 1174-1183.
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge, Cambridge University Press, 551 p.
- Dyar M.D. (1984) Precision and interlaboratory reproducibility of measurements of the Mössbauer effect in minerals. *Amer. Miner.*, **69**(11-12), 1127-1144.
- Dyar M.D., Breves E.A., Emerson E., Bell S.W., Nelms M., Ozanne M.V., Peel S.E., Carmosino M.L., Tucker J.M., Gunter M.E., Delaney J.S., Lanzirrotti A., Woodland A.B. (2012) Accurate determination of ferric iron in garnets by bulk Mössbauer spectroscopy and synchrotron micro-XANES. *Amer. Miner.*, **97**(10), 1726-1740. <https://doi.org/10.2138/am.2012.4107>
- Geiger C.A. (1998) A powder infrared spectroscopic investigation of garnet binaries in the system Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Fe<sub>3</sub>

- $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{--Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ . *Eur. J. Miner.*, (3), 407-422.
- Geiger C.A., Armbruster Th., Lager G.A., Jiang K., Lottermoser W., Amthauer G. (1992) Combined Temperature Dependent  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer and Single Crystal X-ray Diffraction Study of Synthetic Almandine: Evidence for the Gol'danskii-Karyagin Effect. *Phys. Chem. Miner.*, **19**(2), 121-126. <https://doi.org/10.1007/BF00198609>
- Geiger C.A., Feenstra A. (1997) Molar volumes of mixing of almandine-pyrope and almandine-spessartine garnets and the crystal chemistry and thermodynamic-mixing properties of the aluminosilicate garnets. *Amer. Miner.*, **82**(5-6), 571-581. <https://doi.org/10.2138/am-1997-5-617>
- Geiger C.A., Rossman G.R. (1994) Crystal Field Stabilization Energies of Almandine-Pyrope and Almandine-Spessartine Garnets Determined by FTIR Near Infrared Measurements. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 516-525.
- Geiger C.A., Newton R.C., Kleppa O.J. (1987) Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1755-1763.
- Hofmeister A.M., Chopelas A. (1991) Vibrational spectroscopy of end-member silicate garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **17**, 503-526.
- Hofmeister A.M., Fagan T.J., Campbell K.M., Schaal R.B. (1996) Single-crystal IR spectroscopy of pyrope-almandine garnets with minor amounts of Mn and Ca. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 418-429. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-416>
- Khomenko V.M., Langer K., Wirth R., Weyer B. (2002) Mie scattering and charge transfer phenomena as causes of the UV edge in the absorption spectra of natural and synthetic almandine garnets. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 201-209. <https://doi.org/10.1007/s00269-001-0225-2>
- Krzemnicki M.S., Hanni H.A., Reusser E. (2001) Colour-change garnets from Madagascar: comparison of colorimetric with chemical data. *J. Gemmol.*, **27**(7), 395-408.
- Kyivlenko E.Ya., Chuprov V.I., Dramsheva E.E. (1987) Decorative collectible minerals. Moscow, Nedra Publ., 223 p. (In Russ.)
- Locock A.J. (2008) An Excel spreadsheet to recast analyses of garnet into end-member components, and a synopsis of the crystal chemistry of natural silicate garnets. *Comput. Geosci.*, **34**, 1769-1780. <https://doi.org/10.1016/j.cageo.2007.12.013>
- Loh E. (1975) Thermally Modulated Absorption of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Mn}^{2+}$  in Spessartine and Almandine Garnets. *Amer. Miner.*, **60**, 79-83.
- Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of the garnets atmandine-pyrope, pyrope and spessartine and some structural interpretation of mineralogical significance. *Canad. Miner.*, **9**(2), 237-251.
- Mittani J.C.R., Watanabe S. (2004) TL, OA and ESR of spessartine garnet. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **159**(8-9), 483-489. <https://doi.org/10.1080/10420150412331296853>
- Moore R.K., White W.B. (1972) Electronic spectra of transition metal ions in silicate garnets. *Canad. Miner.*, **11**(4), 791-811.
- Moore R.K., White W.B., Long T.V. (1971) Vibration spectra of the common silicates: The Garnet. *Amer. Miner.*, **56**, 54-71.
- Mössbauer Mineral Handbook (2005) (Eds J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li). Asheville, North Carolina, Mössbauer Effect Data Center, University of North Carolina at Asheville, 624 p.
- Novak G.A., Gibbs G.V. (1971) The crystal chemistry of the silicate garnets. *Amer. Miner.*, **56**, 791-825.
- Okulov A.V., Shkursky B.B., Romanova E.A., Danilov V.V., Gurvich M.Yu. (2015) Jewelry garnets of the Kitelya deposit from archaeological excavations in Tver. *Otech. Geol.*, (4), 50-62. (In Russ.)
- Oliveira J.C.P. de (1989) Magnetic properties of the natural pyrope-almandine garnets. *J. Magn. Magn. Mater.*, **79**, 1-7.
- Otonello G., Bokreta M., Sciuto P.F. (1996) Parameterization of energy and interactions in garnets: End-member properties. *Amer. Miner.*, **81**(3-4), 429-447. <https://doi.org/10.2138/am-1996-3-417>
- Perchuk L.L., Krotov A.V. (1998) Petrology of mica shales of the Tang belt in the southern tectonic frame of the Lapland granulite complex. *Petrologiya*, **6**(2), 165-196. (In Russ.)
- Platonov A.N., Taran M.N., Balitsky V.S. (1984) The nature of gem coloring. Moscow, Nedra Publ., 196 p. (In Russ.)
- Rancourt D.G., McDonald A.M., Lalonde A.E., Ping J.Y. (1993) Mössbauer absorber thicknesses for accurate site populations in Fe-bearing minerals. *Amer. Miner.*, **78**(1-2), 1-7.
- Ruchiyev A.M. (2017) Karelian garnet – a promising source of scandium and rare earth metals. *Tr. KarNTs RAN*, (11), 30-42. (In Russ.) <https://doi.org/10.17076/geo621>
- Rundqvist N.D., Moskaleva G.P. (1985) About the kitelya almandines. *Zap. VMO*, **114**(5), 581-585. (In Russ.)
- Samsonov Ya.P., Turinge A.P. (1984) Gems of the USSR. (Ed. V.I. Smirnov). Moscow, Nedra Publ., 335 p. (In Russ.)
- Slack G.A., Chrenko R.M. (1971) Optical Absorption of Natural Garnets from 1000 to 30000 Wavenumbers. *J. Optic. Soc. Amer.*, **61**(10), 1325-1329. <https://doi.org/10.1364/JOSA.61.001325>
- Sripoonjan T., Maneekrajangsaeng M., Jakkawanvibul J., Leelawatanasuk T.A (2016) New “Purple Rhodolite” Garnet from Mozambique: Its Characteristics & Properties. *Gem & precious metal deposits, exploration and responsible mining*. GIT-2016 Conference. Pattaya, Thailand, 77-83.
- Terekhov E.N., Akimov A.P. (2013) Tectonic position and genesis of jewelry corundum deposits in High Asia. *Lithosphere (Russia)*, (5), 141-159. (In Russ.)
- Vandenbergh R.E., Grave E. de (2013) Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. *Mössbauer Spectroscopy. Tutorial Book*. (Eds Y. Yoshida, G. Langouche). Berlin; Heidelberg, Springer-Verlag, 91-186.
- White W.B., Moore P.K. (1972) Interpretation of the spin-allowed bands of  $\text{Fe}^{2+}$  in silicate garnets. *Amer. Miner.*, **57**(11-12), 1692-1710.
- Woodland A.B., Ross II C.R. (1994) A Crystallographic and Mössbauer Spectroscopy Study of  $\text{Fe}^{2+}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Almandine-“Skiargite”) and  $\text{Ca}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  –  $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (Andradite-“Skiargite”) Garnet Solid Solutions. *Phys. Chem. Miner.*, **21**, 117-132.
- Yang P., Guo Y. (2022) New Insights into Coloration Mechanism in Violet-Red Pyrope-Almandine. *Crystals*, **12**(3), 379. <https://doi.org/10.3390/cryst12030379>