

Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты)

И. А. Желунцын¹, З. А. Михайловская^{1,2}, С. Л. Вотяков²

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru

²Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620075, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51

Поступила в редакцию 25.03.2025 г., принята к печати 10.04.2025 г.

Объект исследования и методы. Методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частотах 1–10⁶ Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция изучены электрические характеристики демантоида из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал) и двух образцов андрадита (пробы 1-2) из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал; Соколовский рудник, г. Рудный, Казахстан). Представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные результаты, а также данные диффузионного светорассеяния. **Результаты.** Кристаллохимические формулы андрадита 1-2 и демантоида $(\text{Mg}_{0.24}\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.04})(\text{Fe}_{1.63}\text{Al}_{0.33})\text{Si}_{2.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{12.14}$, $(\text{Ca}_{3.49}\text{Mn}_{0.04})(\text{Fe}_{1.79}\text{Al}_{0.51})\text{Si}_{2.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_{12.97}$, $(\text{Ca}_{3.51}\text{Mn}_{0.01})(\text{Fe}_{2.49}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.0038})\text{Si}_{3.00}\text{O}_{13.34}$, соответственно. В андрадите 1 фиксируется до ~20% примеси клинохлора и незначительное содержание примеси ферробустамита; в андрадите 2 – не более ~8% изоструктурной примеси гидроандрадита; демантоид фазовых примесей не содержит, при этом пики гранатовой фазы ассиметричны вследствие присутствия двух фаз со структурой граната. В оптических спектрах андрадита 1-2 фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области и значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} ; значимого изменения спектра после отжига до 750°C не происходит; для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения 860 нм, которая после отжига смещается до 700 нм; предположено, что полоса 860 нм связана с ионами Cr^{2+} , которые при отжиге испытывают доокисление. Аррениусовские зависимости электропроводности андрадита 1 при нагреве и охлаждении отличны друг от друга за счет наличия в образце примесных фаз (преимущественно клинохлора); аналогичные зависимости для андрадита 2 и демантоида близки друг к другу, при этом электропроводность андрадита 2 выше таковой для андрадита 1. При температурах 750–775°C демантоид обладает наибольшей проводимостью; при этом примесь Cr не дает значительного вклада в его проводимость. **Выводы.** Впервые получены электрические характеристики демантоида; проанализированы Аррениусовские зависимости двух андрадитов различного химического и фазового состава; показано, что состав оказывает значимое влияние на электропроводимость; полученные данные могут быть использованы для построения геоэлектрических моделей фрагментов земной коры с соответствующими минералами.

Ключевые слова: демантоид, андрадит, импедансная спектроскопия, электрические характеристики

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках тем №№ 123011800012-9 и 124020300057-6 государственного задания ИГГ УрО РАН

Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects)

Ivan A. Zhelunitsyn¹, Zoya A. Mikhaylovskaya^{1,2}, Sergey L. Votyakov²

Для цитирования: Желунцын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025) Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты). *Литосфера*, 25(2), 281–294. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-281-294>. EDN: WFNGVY

For citation: Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025) Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects). *Lithosphere (Russia)*, 25(2), 281–294. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-281-294>. EDN: WFNGVY

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru

²Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin,
51 Lenin av., Ekaterinburg 620075, Russia

Received 25.03.2025, accepted 10.04.2025

Object of the study and methods. Electrical characteristics of demantoid from clinopyroxenites (Poldnevskoye deposit, Middle Urals) and two samples of andradite 1-2 from skarns (Verkhniy Ufaley, Middle Urals; Sokolovsky mine, Rudny, Kazakhstan) were studied by impedance high-temperature spectroscopy in the heating-cooling mode at temperatures of 200–900°C and frequencies of 1–10⁶ Hz using of platinum and lanthanum-strontium cobaltite electrodes. Thermogravimetric, X-ray diffraction and diffuse light scattering data are presented. **Results.** Experimental chemical formulas of andradite 1-2 and demantoid are $(\text{Mg}_{0.24}\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.04})(\text{Fe}_{1.63}\text{Al}_{0.33})\text{Si}_{2.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{12.14}$, $(\text{Ca}_{3.49}\text{Mn}_{0.04})(\text{Fe}_{1.79}\text{Al}_{0.51})\text{Si}_{2.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_{12.97}$, $(\text{Ca}_{3.51}\text{Mn}_{0.01})(\text{Fe}_{2.49}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.0038})\text{Si}_{3.00}\text{O}_{13.34}$, respectively. Andradite 1 contains up to ~20% clinocllore impurity and an insignificant content of ferrobustamite impurity; in andradite 2 – no more than ~8% of isostructural impurity of hydroandradite; demantoid does not contain phase impurities, while the peaks of the garnet phase are asymmetric due to the presence of two phases with the garnet structure. In the optical spectra of andradite 1-2, a wide band is observed in the near UV region and a significant number of sufficiently wide bands in the visible region associated with the absorption of Fe²⁺, Fe³⁺ и Ti⁴⁺ ions; Spectra of annealed samples of andradites at 750°C are similar. For demantoid, a wide absorption band of 860 nm is observed, it shifts to 700 nm after annealing; it is assumed that the 860 nm band is associated with Cr²⁺ ions, which undergo additional oxidation during annealing. The Arrhenius dependences of the electrical conductivity of andradite 1 during heating and cooling differ from each other due to the presence of impurity phases (mainly clinocllore) in the sample. Dependencies for andradite 2 and demantoid in heating-cooling mode are close to each other, while the electrical conductivity of andradite 2 is higher than that of andradite 1. At temperatures of 750–775 °C, demantoid has the highest conductivity; while the Cr impurity does not make a significant contribution to its conductivity. **Conclusions.** Electrical characteristics of demantoid were obtained for the first time; Arrhenius dependences of two andradites of different chemical and phase composition were analyzed; it was shown that the composition has a significant effect on electrical conductivity. The obtained data can be used to construct geoelectric models of fragments of the earth's crust with the corresponding minerals.

Keywords: demantoid, andradite, impedance spectroscopy, electrical characteristics

Funding information

The work was carried out in the Common Use Center “Geoanalitik,” within the framework of the program No. 123011800012-9 and 124020300057-6 of the Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS

Acknowledgements

The authors are grateful to A.Yu. Kisin and E.S. Shagalov for providing the samples, V.G. Petrishcheva for obtaining the TG-DTA experiments, to T.Ya. Gulyaeva and O.V. Galakhova for obtaining and interpreting the XRD data.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические свойства минералов, пород и руд – объект детального исследования в области физики Земли (см. например (Пархоменко, 1965, 1984; Glover, 2015; Dai et al., 2020)). Интерес к подобным исследованиям стимулируется как фундаментальными, так и практическими задачами использования получаемых данных, в том числе в геофизических работах при зондировании литосферы и мантии, при электроразведке месторождений полезных ископаемых и др. (Fullea, 2017; Zhang, 2017; Yoshino, 2019; Naif et al., 2021). В работах (Пархоменко, 1984) на основе данных по электрическим свойствам минералов и горных пород были сконструированы геоэлектрические модели проводимости земной коры и интерпретированы аномалии свойств некоторых минералов и горных пород. В последние годы на уральском материале было показано, что электрофизические данные позволяют разделять горные породы, относящиеся к разным формациям, а электрофизические характери-

стики руд могут быть основой их классификации, в частности, служить индикатором хромитовых месторождений (Бахтерев, 2004–2021). В основе подобной интерпретации данных лежат лабораторные исследования по определению значений электропроводности природных объектов (минералов, руд и пород) различного состава и генезиса при различных лабораторных рТ-условиях.

Минеральный объект исследования может быть охарактеризован как с точки зрения его электропроводящих свойств (удельного сопротивления/электропроводности), так и с точки зрения его диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости и электрического модуля). Наиболее простой способ изучения электрических свойств минералов основан на постоянноточковых методиках, позволяющих определять общее сопротивление (общую диэлектрическую проницаемость) электрохимической системы “образец-электроды”. Однако данная методика не учитывает вклад сопротивления электрод-электролитных границ, не позволяет выделять вклад границ и объема зерен в сопро-

тивление, получать значения электрических характеристик в комплексной форме, несущих информацию о релаксационных характеристиках дипольных единиц внутри образца. Метод, дополняющий измерения на постоянном токе, – спектроскопия фарадеевского импеданса (далее импедансная спектроскопия) использует переменный ток малой амплитуды, изменяющийся по гармоническому закону в определенном частотном диапазоне (в общем случае от 10^{-6} до 10^8 Гц) (Huebner, Dillenburg, 1995; Karato, DuoJun, 2013; Sun et al., 2019). Анализ данных импедансной спектроскопии дает информацию о диэлектрических и транспортных свойствах материалов, механизме электрохимических реакций, процессах на границе электрод – электролит и т. д.

Импедансная спектроскопия достаточно широко используется в минералогии (см. например (Zhu et al., 2001; Jones et al., 2010; Schlechter et al., 2012; Dai et al., 2020)); в цитированных работах детально изучены зависимости электрических свойств минеральных объектов как от ряда внешних лабораторных условий, так и параметров исследуемого образца: (1) температуры, что дает информацию о значениях температурной энергии активации процесса проводимости; (2) давления и фугитивности (парциального давления) кислорода; (3) частоты и амплитуды возмущающего сигнала, что позволяет оценить константы релаксационных процессов и область линейности закона Ома; (4) содержания в образце воды; (5) размера и морфологии зерен образца. Показано, что в результате анализа частотных зависимостей комплексного значения сопротивления минеральных образцов можно соотнести частотные диапазоны с областями проявления объемной, зернограницной проводимости и проводимости на разделе электрод-образец (Roberts, Tuburczy, 1993). Рядом авторов было отмечено, что наличие этих компонент в минеральных образцах, в том числе “паразитной” компоненты сопротивления на границе образец-электрод ставит под сомнение достоверность данных, полученных на постоянном токе или на переменном токе при фиксированной частоте (Huebner, Dillenburg, 1995). Поэтому, даже при наличии информации об электропроводящих свойствах минералов, полученных на постоянном токе, целесообразно использовать импедансную спектроскопию для получения данных о природе носителей заряда, вкладе электродных процессов в сопротивление системы, емкостных характеристиках и т. д. Эти данные позволяют наиболее полно описать природу минерального образца и/или электрофизические процессы, происходящие в нем при заданных условиях. С другой стороны, наличие воды и примесных фазовых включений может влиять на электропроводящие свойства минеральных образцов, поэтому важно использовать комплексный подход к их изучению,

т. е. их исследование должно быть основано на использовании как электрофизических, так и других материаловедческих методик. Комплексный подход к изучению физико-химических, в том числе электрических характеристик минералов расширяет понимание и интерпретацию геоэлектрических моделей земной коры. Начальный этап формирования какой-либо модели или комплексного анализа поведения горных пород и руд состоит в анализе электропроводности слагающих их минералов. В силу перманентного совершенствования методик изучения электрофизических свойств минералов, а также развитие моделей, основывающихся на актуальных данных, продолжается и в настоящее время. Продолжение комплексных исследований электрических и других физико-химических свойств минералов остается актуальной задачей; для многих минералов не изучены закономерности влияния химического состава и структурных особенностей на их электропроводящие свойства; открытыми остаются вопросы влияния отдельных минеральных составляющих и входящих в них включений на проводимость земной коры и верхней зоны мантии (Yang, 2011; Naif et al., 2021).

Группа гранатов различного состава $R^{2+}_3R^{3+}_2(SiO_4)_3$ ($R^{2+} = Mg, Fe, Mn, Ca$; $R^{3+} = Al, Fe, Cr$), включающая пироп, альмандин, спессартин,grossуляр, андрадит, демантоид, меланит, уваровит – интересный и актуальный объект исследования в связи с их широкой распространенностью в земной коре (Dai et al., 2020; Naif et al., 2021). Заметим, что электрические свойства андрадита в литературе описаны ограниченно; ранее о данных импедансной спектроскопии для образцов андрадита не сообщалось; известны лишь результаты, полученные при использовании постоянноточковых методик, в частности, в работе (Пархоменко, 1984) представлены Аррениусовские зависимости проводимости андрадита на воздухе при температурах от 200 до 1000°C. Для демантоида, по химическому составу близкому к андрадиту, но содержащему примесь Cr, описание электрофизических свойств отсутствует; при этом сравнение характеристик двух указанных разновидностей граната интересно в связи анализом влияния различий их химического состава на электрофизические свойства. Таким образом изучение электропроводящих характеристик демантоида, а также комплексное сравнение электрофизических свойств в широком диапазоне температур близких ему по составу образцов андрадита является актуальной задачей методической направленности.

Настоящая работа частично восполняет эти проблемы, она продолжает и детализирует вопросы использования импедансной высокотемпературной спектроскопии как метода исследования температурной динамики изменения электрофизических свойств минералов из группы гранатов. В работе

представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные данные изучения фазовых превращений образцов андрадита и демантоида при отжиге и их сопоставительный анализ с результатами импедансной высокотемпературной спектроскопии и диффузионного светорассеяния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проанализированы кристаллы демантоида желто-зеленой окраски размером порядка $2 \times 2 \times 1$ мм³ из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал), а также кристаллы размером порядка $4 \times 3 \times 2$ мм³ двух проб андрадита (далее 1-2) из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал и Соколовское месторождение, г. Рудный, Казахстан), имеющие коричневую и черную окраску, соответственно.

Рентгеновские дифрактограммы получены для поликристаллических проб на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu; $CuK\alpha$ излучение, θ/θ геометрия.

Химический состав гранатов изучен с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра EDX-8000. Термогравиметрические данные получены на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter (оператор В.Г. Петрищева) в интервале температур 20–1000°C в среде воздуха, скорость нагрева/охлаждения – 10°C/мин.

Спектры диффузионного рассеяния в диапазоне 250–1100 нм поликристаллических проб гранатов получены на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300 (20°C; стандарт – сульфат бария). Спектры обработаны методом Кубелки-Мунка (Kubelka, Munk, 1931) с использованием методики “производной спектроскопии” согласно работе (Torrent, Vidal, 2002). Процедура сглаживания полученных функций для соединений, содержащих железо в различных степенях окисления, осуществлялась по методике, описанной в цитированной работе.

Импедансные спектры получены для температур 200–900°C и частотного диапазона 1–10⁶ Гц с использованием потенциостата P-45X (Elins) с модулем импеданса FRA-24M на двухэлектродной ячейке с электродами из платины или оксидного материала – кобальтита лантана-стронция ($La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, далее – LSC05), проявляющего свойства смешанного (ионно-электронного) проводника. В зависимости от электродов на поверхность образцов наносили либо суспензию $(NH_4)_2[PtCl_6]$ с последующим отжигом на 600°C для осаждения платины, либо суспензию LSC05 (без отжига). Таким образом, использование LSC05 позволяет добиться плотного нанесения электродного материала без предварительных отжигов образца, что в дальнейшем позволяет зафиксировать необратимые изменения электропроводящих характеристик исследуемой пробы при относительно низ-

ких температурах ниже 600°C. Спектры импеданса снимались в режиме охлаждения с платиновыми электродами; в режиме нагрева и последующего охлаждения с кобальтитовыми электродами. Измерения проводились на воздухе. Для измерений из кристаллов гранатов вырезались прямоугольные параллелепипеды толщиной порядка 2–3 мм. Точность поддержания температуры $\pm 2^\circ\text{C}$; точность определения частоты 0.1%. Для обработки спектров импеданса использовался метод эквивалентных схем. По полученным данным были построены кривые Аррениуса в координатах $(\sigma \cdot T) \text{ vs. } (1000/T)$. Из температурного коэффициента проводимости на прямолинейных участках были рассчитаны значения энергии активации E_a , эВ с использованием соотношения – $\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$, где σ – электропроводность, См/м; k – константа Больцмана. Точность определения E_a составляла ± 0.03 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический и фазовый состав. Данные по химическому составу исследованных проб гранатов и их экспериментальные формулы представлены в табл. 1; видно, что содержание примесей в демантоиде минимально, в частности, концентрация Cr_2O_3 не превышает 0.05 мас. %; в андрадитах 1-2 фиксируются примеси Al_2O_3 , TiO_2 и MnO_2 , а в андрадите 1 – дополнительно MgO .

На рис. 1 представлены дифрактограммы гранатов в исходном состоянии и после отжига при 900°C; видно, что в исходном состоянии андрадит 1 кроме основной фазы содержит до ~20% примеси клинохлора $(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}OH_8$, а также незначительное количество ферробустамита $(Ca,Fe)Si_2O_6$. После отжига при 900°C примесная фаза клинохлора разлагается, причем согласно данным (Nap et al., 2024) в два этапа – при 500–650 и 850°C. Рефлексы продуктов разложения, в числе которых разнообразные алюмосиликаты Mg, практически не выделяются на уровне фона и не могут быть однозначно приписаны конкретным фазам; также в отожженном андрадите по-прежнему фиксируется незначительное количество фазы ферробустамита.

Андрадит 2 помимо основной фазы содержит незначительное (не более ~8%) количество структурной примеси; последняя отличается значениями констант кристаллической решетки и имеет характерный пик при $2\theta \sim 43.89^\circ$, специфичный для водосодержащих гранатов (# 00-075-0553), т. е. эта примесь может быть описана как гидроандрадит. После отжига образца он не фиксируется, и состав отвечает чистой фазе андрадита, что подтверждает гидроандрадитовую природу примеси в исходном образце (см. рис. 1б).

Для демантоида в исходном состоянии по данным рентгеновской дифракции каких-либо при-

Таблица 1. Содержание оксидов (мас. %) в образцах гранатов по данным РФА и их эмпирические формулы в пересчете на общую формулу гранатов $(\text{Me}^{2+})_3(\text{Me}^{3+})_2(\text{Me}^{4+})_3\text{O}_{12}$

Table 1. XRF data of garnets (wt %) and their empirical formulas in terms of the general formula of garnets: $(\text{Me}^{2+})_3(\text{Me}^{3+})_2(\text{Me}^{4+})_3\text{O}_{12}$

Образец	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	Cr ₂ O ₃	Формула
Андрадит 1	35.44	26.01	31.88	3.32	1.96	0.74	0.54	—	$(\text{Mg}_{0.24}\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma=3.20}(\text{Fe}_{1.63}\text{Al}_{0.33})_{\Sigma=1.96}(\text{Si}_{2.95}\text{Ti}_{0.05})_{\Sigma=3.0}\text{O}_{12.14}$
Андрадит 2	32.20	26.01	35.64	4.73	—	0.84	0.55	—	$(\text{Ca}_{3.49}\text{Mn}_{0.04})_{\Sigma=3.53}(\text{Fe}_{1.79}\text{Al}_{0.51})_{\Sigma=2.30}(\text{Si}_{2.94}\text{Ti}_{0.06})_{\Sigma=3.0}\text{O}_{12.97}$
Демантоид	31.01	34.27	33.94	0.43	—	0.07	0.07	0.05	$(\text{Ca}_{3.51}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma=3.52}(\text{Fe}_{2.49}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.0038})_{\Sigma=2.54}(\text{Si}_{3.00})_{\Sigma=3.0}\text{O}_{13.34}$

месных фаз не обнаружено, однако пики гранатовой фазы несколько ассиметричны (расщеплены) (см. рис. 1в), что свидетельствует о наличии двух сосуществующих фаз со структурой граната с несколько различными параметрами решетки, вероятно, вследствие различной заселенности позиций атомов в их структурах. После высокотемпературного отжига ассиметричность пиков (их расщепление) исчезает (см. вставку рис. 1в), и все рефлексы на рентгенограмме отвечают фазе демантоида.

Термогравиметрический анализ. Для всех образцов изученных гранатов характерны термические эффекты при температурах до 300°C (рис. 2), связанные с выделением адсорбционной и кристаллической воды. Дальнейшее термическое поведение образцов демантоида и андрадита 2 во многом подобно: при нагреве от 300 до 1000°C каких-либо реакций или фазовых превращений не наблюдается, что согласуется с работой (Palke, 2017). Напротив, для образца андрадита 1 наблюдается пик при 858°C, обусловленный, по-видимому, разложением фазы клинохлора, что согласуется с представленными выше данными рентгенофазового анализа.

Диффузное светорассеяние. На рис. 3 представлены спектры диффузного светорассеяния для образцов андрадита и демантоида как в исходном состоянии, так и после высокотемпературного отжига. Спектры обработаны методом Кубелки-Мунка (Kubelka, Munk, 1931) с использованием методики “производной спектроскопии”, следуя работе (Torrent, Vidal, 2002); построение второй производной функции Кубелки-Мунка использовано нами для более корректного выделения положения максимумов линий поглощения; последние обозначены стрелками на рис. 3. В целом спектры согласуются с данными, полученными ранее (Burns, 1993; Isawa et al., 2018; Ahadnejad et al., 2022); они типичны для андрадита (Isawa et al., 2018): фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области, по-видимому, отвечающая поглощению дефектных силикатных тетраэдров (Qian et al., 2024), а также значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} (положение максимумов полос и их

природа согласно литературным данным представлена в табл. 2). Полосы поглощения андрадита в красной области спектра малоинтенсивны и размыты. Значимого изменения спектра после отжига андрадитов не происходит; фиксируется лишь незначительный сдвиг полос поглощения, который можно соотнести с изменением кристаллического окружения вследствие обезвоживания образца и/или с частичным окислением ионов Fe^{2+} .

Для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения при ~860 нм, которая после отжига образца смещается в высокоэнергетическую область до ~700 нм с изменением окраски кристалла. Данная полоса типична для демантоидов желто-зеленой окраски с низким содержанием Cr (Ahadnejad et al., 2022). Однако вопрос о причинах изменения окраски демантоида при отжиге остается открытым. Известно (Palke, 2017), что после отжига подобных желтых или коричневых образцов окраска трансформируется в зеленую, что используется для увеличения ювелирной ценности кристаллов, в частности, уральских демантоидов. В цитированной работе показано, что данное изменение не связано с изменением степени окисления ионов Fe. В работе (Hassan et al., 2018) было отмечено, что наличие ионов Cr в высшей (+6) или смешанной промежуточной степени окисления приводило бы к наличию более коротковолновых полос поглощения в спектре демантоида. В тоже время известно, что ион Cr^{2+} в подрешетке двухзарядного металла в силикатных матрицах дает характерные широкие полосы при ~850 и 1500 нм, исчезающие при окислении до Cr^{3+} (Scheetz, White, 1972). При отжиге демантоида может происходить подобное доокисление Cr^{2+} , поэтому в настоящей работе предположено, что полоса ~860 нм в спектре демантоида в исходном состоянии связана с ионами Cr^{2+} (см. табл. 2).

Импедансная спектроскопия. Полученные спектры импеданса образцов, обработанные с использованием метода эквивалентных схем, имеют существенно различный вид (рис. 4); выделяется два вида спектров. Первый характерен для демантоида; он включает две полуокружности (см.

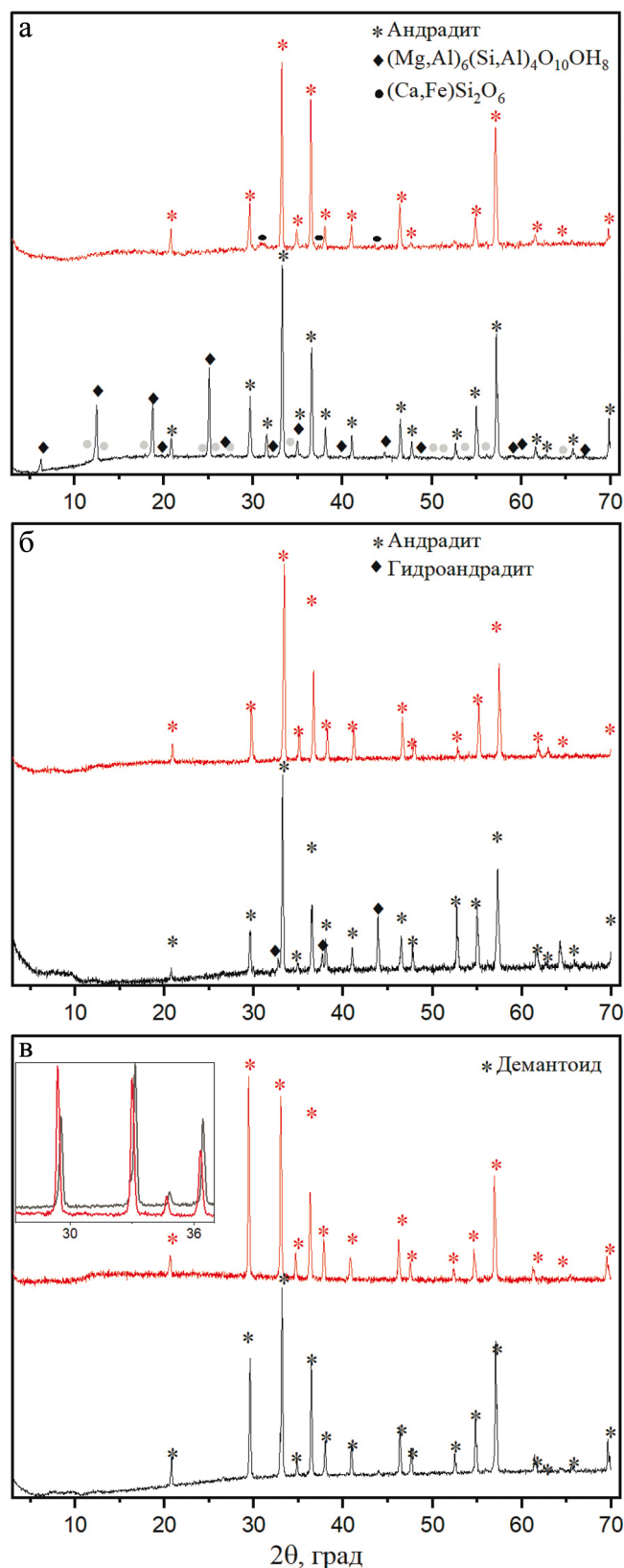


Рис. 1. Дифрактограммы образцов андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в исходном состоянии и после отжига при 900°C (черные и красные линии, соответственно).

Врезка – фрагмент дифрактограммы в области $2\theta = 32-38^\circ$.

Fig. 1. XRD data for andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в) before calcination and after calcination at 900°C (black and red lines, respectively).

Insets denote fragment of the diffractogram in the range $2\theta = 32-38^\circ$.

рис. 4а), причем первая из них с емкостью 10^{-12} Ф связана с объемной проводимостью образца; вторая с емкостью 10^{-7} Ф обусловлена межэлектродным вкладом и не отражает свойства исследуемого минерала (Irvine et al, 1990). По виду спектра рассчитаны электрические характеристики эквивалентной схемы $R_0-(R_1 \parallel \text{CPE}_1)-(R_2 \parallel \text{CPE}_2)$, в которой главным анализируемым сигналом является $R_0 + R_1$ сопротивления (R_0 и R_1 – внутризеренное (объемное) и зернограничное сопротивление образца, соответственно). Описанная эквивалентная схема использовалась нами для расчета электрических характеристик демантоида во всем диапазоне температур 200–900°C.

Второй вид спектра импеданса характерен для образцов андрадита; для примера на рис. 4б представлен спектр андрадита 2. Для расчета электрических параметров использовалась эквивалентная схема $(R_0 \parallel \text{CPE}_0)-(R_1 \parallel \text{CPE}_1)-(R_2 \parallel \text{CPE}_2)$ со следующими значениями емкостных параметров $\text{CPE}_0 = 10^{-11}$, $\text{CPE}_1 = 10^{-9} - 10^{-10}$ и $\text{CPE}_2 = 10^{-6} - 10^{-7}$ Ф (здесь CPE_0 – дополнительный емкостной элемент, шунтирующий объемное сопротивление образца R_0). Таким образом, сопротивлению образца отвечает сумма $R_0 + R_1$. При этом отдельные компоненты $R_0 + R_1$ не всегда выделяются достоверно: по отдельности компоненты нами не рассматривались в силу ограничений экспериментальной установки при измерении больших сопротивлений. При относительно низких температурах в диапазоне 200–350°C значения сопротивления образцов андрадита очень высокие, что характерно для силикатных минералов, как типичных диэлектриков (Naif et al., 2021), вследствие чего спектры импеданса андрадита удалось получить, только начиная с температур в 350°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры импеданса изученных образцов граната использованы для построения кривых Аррениуса (рис. 5). Видно, что для андрадита 1 наблюдается различие соответствующих кривых, полученных в режиме первого цикла нагрева пробы и в режиме ее последующего охлаждения. Представляется, что вследствие наличия в образце фазовых включений клинохлора, содержащего ОН-группировки, до температур 550–575° проводимость в первом цикле нагрева образца содержит вклад и протонной

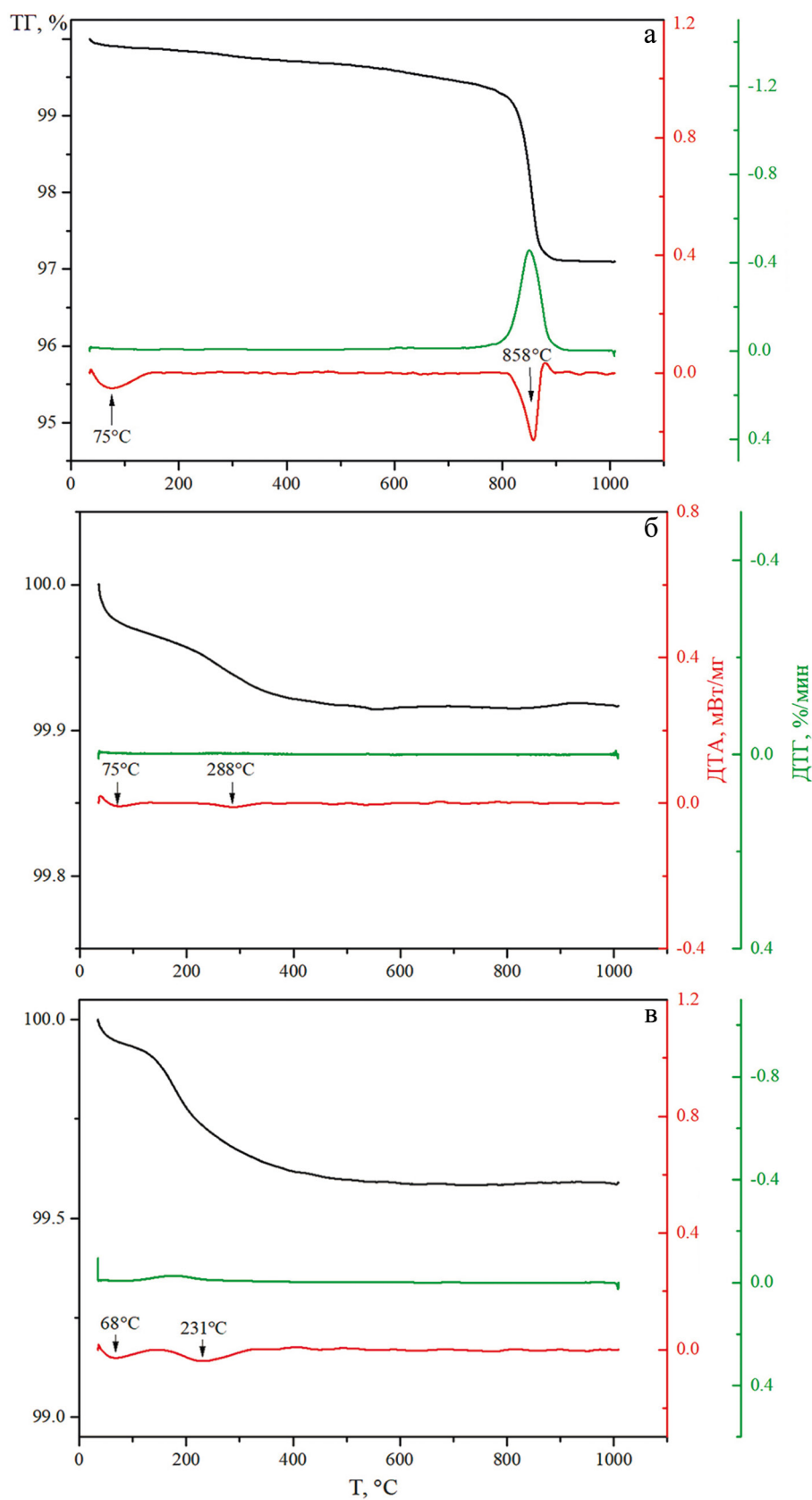


Рис. 2. ТГ-ДТА данные для андрадитов 1-2 (а, б) и демантоида (в).

Fig. 2. TG-DTA data for andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в).

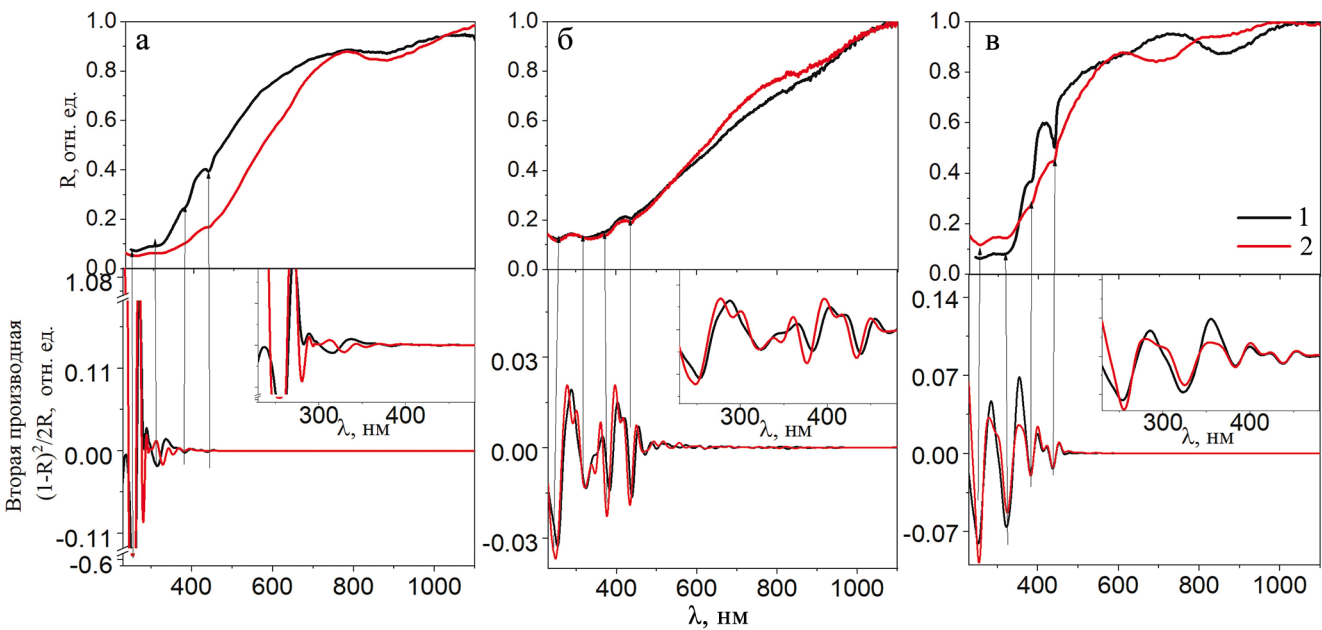


Рис. 3. Спектры диффузного отражения порошков андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в исходном состоянии (линии 1), после отжига при 750°C (линии 2) и отнормированные вторые производные функции Кубелки-Мунка.

Стрелки – положение максимумов полос поглощения; врезки – фрагменты вторых производных в области 200–500 нм.

Fig. 3. Diffuse scattering spectra of andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в) powders before (1 line) and after calcination at 750°C (2 line) and the normalized second derivatives of the Kubelka-Munk function.

Arrows indicate the position of absorption band maxima; insets denote fragments of second derivatives in the 200–500 nm region.

Таблица 2. Полосы поглощения (нм) и их природа в спектрах диффузного отражения порошков образцов андрадита 1-2 и демантоида в исходном состоянии и после отжига при 750°C

Table 2. Absorption bands (nm) and their nature in the diffuse reflection spectra of andradite 1-2 and demantoid powders before and after calcination at 750°C

Андрадит 1		Андрадит 2		Демантоид		Природа полосы согласно литературным данным
Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	
257, 316	254, 329	253, 324	248, 321	254, 324	255, 326	МЛПЗ (I); переходы в дефектных SiO ₄ тетраэдрах (II);
384	382	383	377	384	384	Fe ³⁺ СЗП (III)
439	439	439	434	438	437	Fe ³⁺ СЗП (IV)
630 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)		Fe ³⁺ СЗП (IV)
877 (~790–960)	882 (~790–970)					Fe ²⁺ →Ti ⁴⁺ ИВПЗ (V)
		(слаб.)	847(слаб.)			Fe ³⁺ СЗП (IV)
				860 (~770–970)		Fe ³⁺ СЗП (IV)
						Fe ²⁺ СЗП (IV)
						Cr ²⁺ (VIII)
					700 (~620–780)	Cr ³⁺ СЗП (VI, VII)

Примечание. СЗП – спин-запрещенный переход (с изменением полного спина); МЛПЗ – металл-лигандные переходы с переносом заряда к иону O; I – (Mizuno et al., 2021); II – (Qian et al., 2024); III – (Burns, 1993); IV – (Izawa, et al., 2018); V – (Stockton, Manson, 1983); VI – (Andrut, Wildner, 2001); VII – (Ahadnejad et al., 2022); VIII – (Scheetz, White, 1972).

Note. СЗП – spin-forbidden transition (with a change in the total spin); МЛПЗ – metal-ligand (O) charge transfer transitions; I – (Mizuno et al., 2021); II – (Qian et al., 2024); III – (Burns, 1993); IV – (Izawa, et al., 2018); V – (Stockton, Manson, 1983); VI – (Andrut, Wildner, 2001); VII – (Ahadnejad et al., 2022); VIII – (Scheetz, White, 1972).

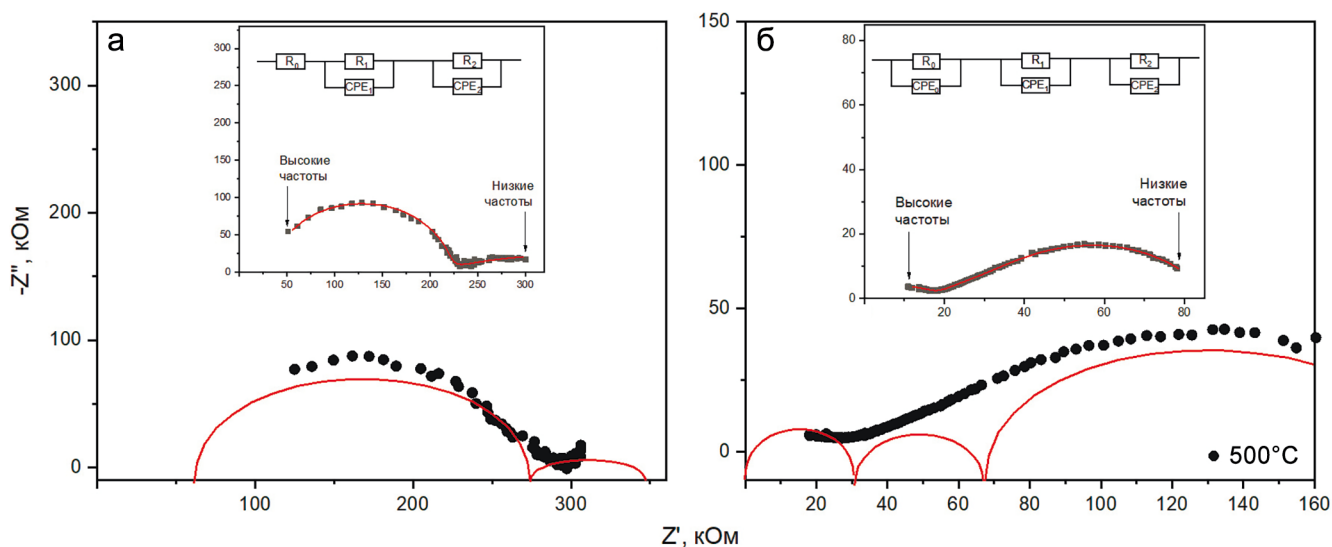


Рис. 4. Типичные спектры импеданса в координатах Найквиста образцов демантоида (а) и андрадита 2 (б) при температуре 500°C.

Врезки – примеры эквивалентных схем; красные линии – схематическое изображение основных вкладов в проводимость образцов.

Fig. 4. Typical impedance spectra in Nyquist plot of demantoid (a) and andradite 2 (b) at 500°C.

Insets denote examples of equivalent circuits; red lines are schematic representations of the main contributions to the sample conductivity.

составляющей (Dai et al., 2020). Из рис. 5а видно, что при дальнейшем нагреве до 575–600°C значение сопротивление резко увеличивается, по-видимому, вследствие дегидратации образца. Согласно данным ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа процесс разложения включений клинохлора продолжается вплоть до 800–900°C, что отражается и на форме температурной зависимости электропроводности. Заметим, что электропроводность андрадита 1 слабо меняется в диапазоне температур 700–800°C, а по данным ТГ-ДТА начало процесса разложения клинохлора начинается около 800°C. Поскольку эксперимент по измерению импеданса проводился до состояния динамического равновесия сигнала (совпадение спектров импеданса при съемке с высоких частот на низкие и наоборот), процесс полного разложения клинохлора при данных условиях измерений может произойти при температурах около 800°C. Выше указанной температуры зависимость приобретает линейный характер. Таким образом, на кривой Аррениуса в первом цикле нагрева андрадита 1 достаточно наглядно отражается изменение его фазового состава. В режиме охлаждения на кривой не фиксируется каких-либо явных аномалий: она имеет практически линейную форму, что позволяет оценить энергию активации E_a в 1.53 эВ. Полученное значение типично для систем с ионным или смешанным типом проводимости.

Образец андрадит 2 не испытывает отмеченных выше аномальных изменений электропроводности

в цикле первого нагрева (см. рис. 5б); фиксируются лишь незначительные отклонения зависимости от линейной, вероятно связанные с потерей физически/химически связанной воды. По этой причине значение электропроводности в области температур 350–475°C, полученное для режима охлаждения меньше такового для режима нагрева. В области 450–475°C в режиме охлаждения на зависимости фиксируется излом, сопровождающийся увеличением энергии активации E_a от 0.84 до 1.16 эВ (см. табл. 2). Ранее в работе (Пархоменко, 1984) для данной области температур с использованием постоянного тока методики также были выявлены точки, выпадающие из общей линейной зависимости; однако детального анализа этого явления проведено не было. Вероятно, эта аномалия связана с некоторыми локальными изменениями структуры граната при изменении температуры в данной области. Так в работе (Wang et al., 2019) при рассмотрении системы андрадит-гроссуляр было показано, что частичное замещение ионов Fe на Al приводит к искажению додекаэдрических кластеров кислород-кальциевой подрешетки. В исследованных нами образцах андрадита 2 также фиксируется примесь Al, что может приводить к искажению додекаэдрических кластеров $Me^{2+}O_8$, которые при повышении температуры склонны изменять свою геометрию. Такого рода изменения описываются в рамках одной структурной модификации и зачастую сложно фиксируются, но они могут существенно

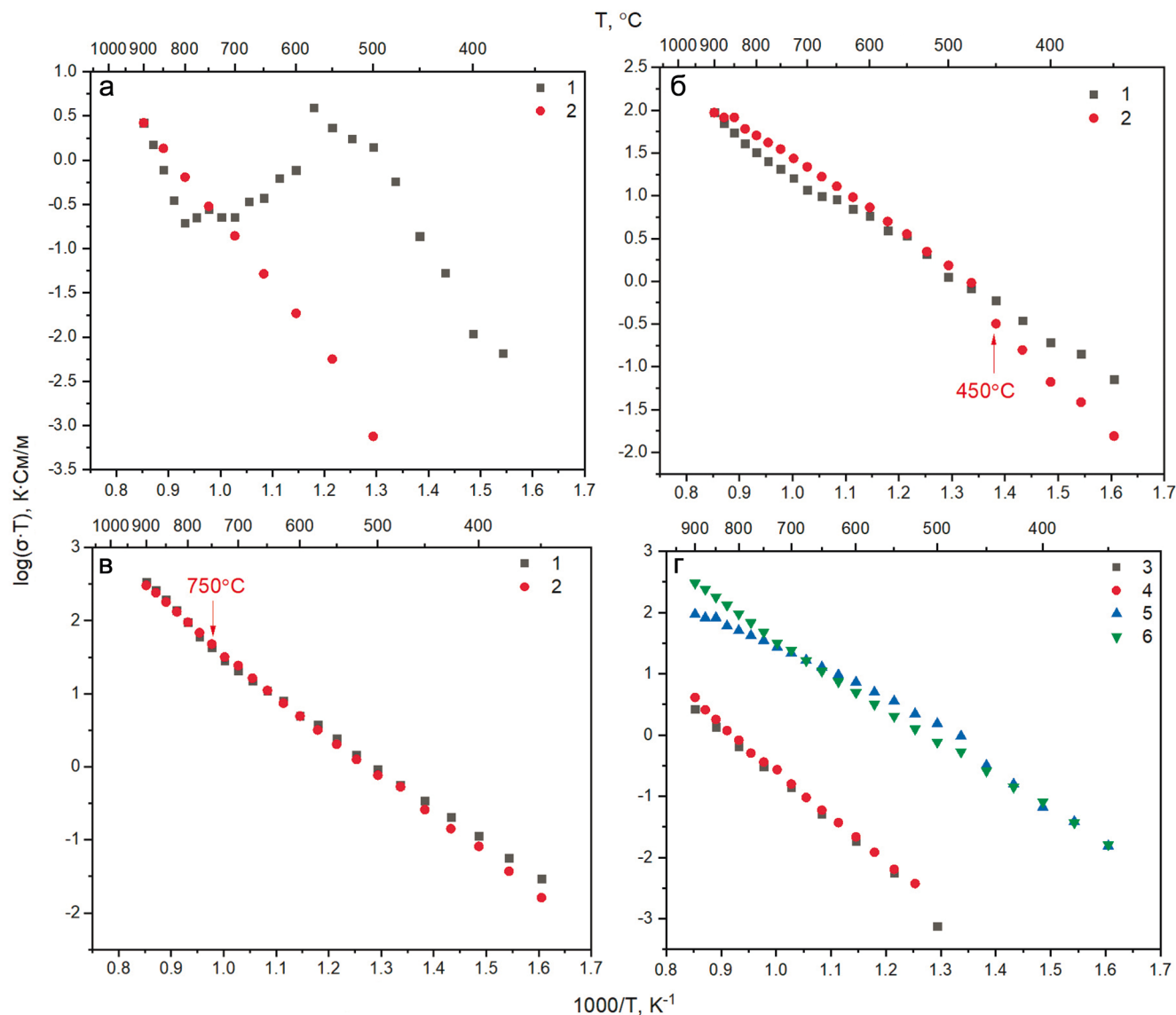


Рис. 5. Аррениусовские зависимости электропроводности образцов андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в режиме нагрева (1) и охлаждения (2) с LSC05 электродами; сравнение кривых электропроводности в режиме охлаждения андрадита 1 (3 и 4 – электроды LSC05 и Pt, соответственно), андрадита 2 и демантоида (5 и 6, LSC05 электроды) (г).

Fig. 5. Arrhenius plot of the electrical conductivity of andradite 1-2 (a, б) and demantoid (в) in heating (1) and cooling (2) mode with LSC05 electrodes; comparison of electrical conductivity curves in the cooling mode of andradite 1 (3 and 4 – LSC05 and Pt electrodes, respectively), andradite 2 and demantoid (5 and 6, LSC05 electrodes) (г).

сказываться на генерации ионных носителей заряда (Yue et al., 2022), что и отражается на форме температурной зависимости электропроводности. Отметим, что ранее в работе (Kuganathan et al., 2020) были рассмотрены модельные механизмы ионного транспорта в андрадите с участием ионов Ca^{2+} , однако расчетные энергии активации проводимости такого рода при самых разных вариантах замещения подрешеток Me^{2+} и Me^{3+} в 2–3 раза больше наблюдаемых, вследствие чего ионным вкладом проводимости можно, по-видимому, пренебречь. По-

лученные нами значения энергии активации для андрадита 2 выше приведенных в работе (Пархоменко, 1984), что отражает различия примесного состава и дефектности изученных образцов.

При сопоставлении экспериментальных данных для двух различных образцов андрадита установлено, что андрадит 1 характеризуется меньшей электропроводностью (см. рис. 5г), что, по-видимому, связано с низкой проводимостью примесных алюмосиликатных фаз, присутствующих в этом образце. Таким образом, абсолютные значения проводи-

мости могут служить индикатором наличия/отсутствия примесных фаз в андрадите в условиях недоступности других методов аттестации минерала.

На температурных зависимостях электропроводности демантоида каких-либо аномалий, связанных с фазовыми превращениями, не обнаружено (см. рис. 5в), что согласуется как с данными ТГ-ДТА, так и рентгенофазового анализа. Температурные кривые при нагреве и охлаждении практически совпадают; на обеих зависимостях фиксируется воспроизводимый излом в области температур 750–775°C, который, вероятно, связан с изменением типа проводимости с собственной на примесную; при этом значение E_a изменяется от 1.08 до 1.34 эВ (табл. 3).

Образец демантоида обладает относительно большим значением электропроводности в области высоких температур по сравнению с таковыми для образцов андрадита. Несмотря на то, что в андрадите и демантоиде доминируют ионы Fe^{3+} , в этих гранатах также присутствуют ионы Fe^{2+} (Пархоменко, 1984), а для демантоида и ионы Cr, которые также могут участвовать в процессе электропереноса. Отмеченные ионы обеспечивают относительно высокую проводимость железосодержащих гранатов. Заметим, что для образца андрадита 2 по экспериментальным данным отношение атомного содержания $Me^{2+}/Me^{3+} \sim 1.5$, т. е. близко к теоретическому значению 1.5, в то время как для демантоида это значение (~ 1.38) занижено, что может свидетельствовать о присутствии в нем ионов Fe^{2+} . Наличие ионов Fe^{2+} обеспечивает генерацию электронов по схеме $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ и увеличивает вклад электронной компоненты проводимости, обеспечивая более высокую общую проводимость демантоида по сравнению с андрадитом. Кроме того, видно, что энергия активации проводимости демантоида в области низких температур близка к таковой для образца андрадита 2, однако область соответствующего температурного диапазона у демантоида существенно шире, что коррелирует с более высоким содержанием в нем ионов Fe^{2+} . При этом нельзя ис-

ключить, что различие значений энергии активации проводимости у андрадита 2 и демантоида может быть обусловлено и более высоким (практически в 2 раза) содержанием примеси Ti; последняя, как правило, изменяет проводимость железосодержащих минералов (Пархоменко, 1984). При этом наличие в демантоиде примеси Cr, по-видимому, незначительно сказывается на его электропроводящих свойствах вследствие на порядок меньшей по сравнению с Fe концентрации иона, с одной стороны, и больших значений энергии ионизации Cr при переходе в более высокие степени окисления по сравнению с ионами Fe, с другой. Изменения транспортных характеристик в области 450–475°C для демантоида не фиксируется, что также свидетельствует в пользу влияния локальных структурных искажений, вызванных наличием в образце Al (в демантоиде его содержание на порядок меньше, чем в образце андрадита 2). Электрические характеристики демантоида ранее не были представлены в литературе; полученные данные для этого минерала с учетом малого содержания в нем примесных фаз могут быть использованы для расчета геоэлектрических моделей фрагментов земной коры с соответствующим минералом.

Влияние природы электродов (платина или кобальтит лантана-стронция) на получаемый спектр импеданса изучено нами на примере образца андрадита 1. Из рис. 5г видно совпадение кривых при измерении как с одним, так и другим типом электродов, т. е. их природа на спектры импеданса гранатов и рассчитанные энергии активации проводимости существенного влияния не оказывает. Также отметим, что фиксируется воспроизводимость кривых электропроводности для различных кристаллов одной и той же пробы, что иллюстрирует ее гомогенность (однородность).

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частотах 1–10⁶ Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция изучены электрические характеристики демантоида из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал) и двух образцов андрадита (пробы 1-2) различного химического состава и с различным содержанием фазовых примесей из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал; Соколовское месторождение, г. Рудный, Казахстан). Результаты интерпретированы в сопоставлении с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния порошков гранатов в исходном состоянии и после отжига при 750°C.

2. Получены экспериментальные формулы андрадита 1-2 и демантоида ($Mg_{0.24}Ca_{3.16}Mn_{0.04}$)

Таблица 3. Значения энергии активации процесса проводимости E_a (эВ) для гранатов в различных температурных областях, рассчитанные в режимах нагрева и охлаждения

Table 3. Values of the activation energy of the conductivity process E_a (eV) for garnets in different temperature ranges, calculated in heating and cooling modes

Режим	Образец, область температур, °C			
	Андрадит 2		Демантоид	
	350–450	475–900	350–750	775–900
Нагрев	0.81	0.96	0.99	1.42
Охлаждение	1.16	0.84	1.08	1.33

$(\text{Fe}_{1.63}\text{Al}_{0.33})\text{Si}_{2.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{12.14}$, $(\text{Ca}_{3.49}\text{Mn}_{0.04})(\text{Fe}_{1.79}\text{Al}_{0.51})\text{Si}_{2.94}\text{Ti}_{0.06}\text{O}_{12.97}$, $(\text{Ca}_{3.51}\text{Mn}_{0.01})(\text{Fe}_{2.49}\text{Al}_{0.05}\text{Cr}_{0.0038})\text{Si}_{3.00}\text{O}_{13.34}$. Андрадит 1 кроме основной фазы содержит до ~20% примеси клинохлора, а также незначительное количество ферробустамита; андрадит 2 – незначительное (не более ~8%) количество изоструктурной примеси гидроандрадита; демантоид фазовых примесей не содержит, однако пики гранатовой фазы ассиметричны, что вероятно обусловлено наличием двух сосуществующих фаз со структурой граната. В оптических спектрах образцов андрадита фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области и значительное число полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} ; значимого изменения спектра после отжига не происходит. Для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения при 860 нм, которая после отжига образца смещается в высокоэнергетическую область до 700 нм; предполагается, что полоса 860 нм связана с ионами Cr^{2+} , которые при отжиге испытывают доокисление.

3. Электрические характеристики андрадитов 1 и 2 различны: наличие примесных термически нестабильных фаз в андрадите 1 вызывает значительные различия на зависимости проводимости в цикле первого нагрева и охлаждения образца; обезвреживание образца андрадита 2 приводит к изменениям электропроводящих характеристик в области температур до 500°C. Электрические характеристики андрадита 2 и демантоида близки друг к другу, при этом электропроводность андрадита 2 выше таковой для андрадита 1. При высоких (750–775°C) температурах демантоид обладает большей проводимостью по сравнению с другими гранатами, что отражает различие химического и фазового состава образцов. Примесь Cr не дает значительного вклада в проводимость демантоида.

4. Электропроводящие характеристики изученных образцов минералов воспроизводимы, тогда как электропроводность образцов, имеющих разный генезис (химический состав) может значительно различаться, в частности, для андрадита 1 значения электропроводности в режиме охлаждения при 800 и 550°C равны $5.99 \cdot 10^{-4}$ и $6.86 \cdot 10^{-6}$ См/м, соответственно, тогда как для андрадита 2 – $2.94 \cdot 10^{-2}$ и $2.70 \cdot 10^{-2}$ См/м, соответственно. Полученные в работе характеристики минералов могут быть полезны для расчета геофизических моделей фрагментов земной коры с соответствующими минералами.

Благодарности

Авторы признательны А.Ю. Кисину и Е.С. Шагалову за предоставленные образцы, В.Г. Петрищевой за выполнение ТГ-ДТА экспериментов, Т.Я. Гуляевой и О.В. Галаховой за получение рентгеноструктурных данных и их интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бахтерев В.В. (2004) Оценка формационной принадлежности гипербазитов Урала по параметрам их высокотемпературной электропроводности. *Докл. РАН*, **398**(3), 371-373.
- Бахтерев В.В., Кузнецов А.Ж. (2012) Высокотемпературная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения). *Геология и геофизика*, **53**(2), 270-276. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.12.017>
- Бахтерев В.В. (2021) Дуниты и клинопироксениты из Кытлымского гипербазитового массива. Результаты исследования высокотемпературной электропроводности. *Урал. геофиз. вестник*, **1**(43), 21-26. <https://doi.org/10.25698/UGV.2021.1.3.21>
- Пархоменко Э.И. (1965) Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 164 с.
- Пархоменко Э.И. (1984) Электрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах. Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, 420 с.
- Ahadnejad V., Krzemnicki M.S., Hirt A.M. (2022) Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview. *J. Gemmology*, **38**(4), 329-347. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.329>
- Andrut M., Wildner M. (2001) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV–VIS–IR absorption spectroscopy. *Amer. Miner.*, **86**, 1219-1230. <https://doi.org/10.2138/am-2001-1010>
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899>
- Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. <https://doi.org/10.3390/ma13020408>
- Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4>
- Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys.* (2nd Ed). Vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 89-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5>
- Han K., Yi L., Wang D. (2024) Thermal decomposition kinetics of clinocllore at high temperature and its implications. *Can. J. Mineral. Petrol.*, **62**(1), 107-116. <https://doi.org/10.3749/2300033>
- Hassan M.A., Ahmad F., Abd El-Fattah Z.M. (2018) Novel identification of ultraviolet/visible $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ optical transitions in borate glasses *J. Alloys Comp.*, **750**, 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.351>
- Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. <https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206>
- Jones R.L., Thrall M., Henderson C.M.B. (2010) Complex impedance spectroscopy and ionic transport pro-

- properties of natural leucite, $K_{0.90}Na_{0.08}[Al_{0.98}Si_{2.02}]O_6$, as a function of temperature and pressure. *Mineral. Mag.*, **74**(3), 507-519. <https://doi.org/10.1007/10.1180/minmag.2010.074.3.507>
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
- Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M., Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 μ m) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005>
- Karato S., Duoju W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth*. U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.
- Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593-601.
- Kuganathan N., Ganeshalingam S., Chronos A. (2020) Defect, transport, and dopant properties of andradite garnet $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. *AIP Advances*, **10**, 075004. <https://doi.org/10.1063/5.0012594>
- Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α - Fe_2O_3 hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Mater.*, **517**, 167389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389>
- Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-aesthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661>
- Palke A. (2017) Heat treatment of gem quality andradite (var. demantoid): Is intervalence charge transfer necessary for brown coloration in andradite? *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* Washington, USA. <https://doi.org/10.1130/abs/2017AM-294617>
- Qian Y., Shen Y., Sun F., Chen J., Tang M., Chen F., Chen Y., Sun Y., Shen H. (2024) Improving the UV transmittance of synthetic quartz through defect repair methods. *J. Non-Cryst. Solids*, **635**, 123019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2024.123019>
- Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 19-26. <https://doi.org/10.1007/BF00202246>
- Scheetz B.E., White W.B. (1972) Synthesis and optical absorption spectra of Cr^{2+} -containing orthosilicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **37**, 221-227 <https://doi.org/10.1007/BF00373070>
- Schlechter E., Stalder R., Behrens H. (2012) Electrical conductivity of H-bearing orthopyroxene single crystals measured with impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, **39**, 531-541. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0509-9>
- Stockton C.M., Manson D.V. (1983) Gem Andradite Garnets. *Gems & Gemology*, **19**, 202-208. <https://doi.org/10.5741/GEMS.19.4.202>
- Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temp.-High Pres.*, **48**, 439-454. <https://doi.org/10.32908/htph.v48.749>
- Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encycl. Surface Colloid Sci.* Vol. 1. N. Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.
- Wang Y., Sun Q., Duan D., Bao X., Liu X. (2019) The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution. *Minerals*, **9**(11), 691. <https://doi.org/10.3390/min9110691>
- Yang X. (2011) Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review. *Surv. Geophys.*, **32**, 875-903. <https://doi.org/10.1007/s10712-011-9145-z>
- Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encycl. Solid Earth Geophys.* Cham: Springer, 1-7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1
- Yue Y., Dzięgielewska A., Hull S., Krok F., Whiteley R.M., Toms H., Malys M., Zhang M., Abrahams H.Y. (2022) Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX. *J. Mater. Chem. A*, **10**, 3793-3807. <https://doi.org/10.1039/D1TA07547K>
- Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4>
- Zhu M., Xie H., Guo J., Bai W., Xu Z. (2001) Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.*, **44**(4), 336-345. <https://doi.org/10.1007/BF02907104>

REFERENCES

- Ahadnejad V., Krzemnicki M.S., Hirt A.M. (2022) Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview. *J. Gemmology*, **38**(4), 329-347. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.329>
- Andrut M., Wildner M. (2001) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV-VIS-IR absorption spectroscopy. *Amer. Miner.*, **86**, 1219-1230. <https://doi.org/10.2138/am-2001-1010>
- Bakhterev V.V. (2004) Formational typification of ultramafic rocks in the Urals based on parameters of their high-temperature conductivity. *Dokl. Earth Sci.*, **398**(7), 987-989 (translated from *Doklady RAS*, **398**(3), 371-373).
- Bakhterev V.V., Kuznetsov A.Z. (2012) High-temperature conductivity of magnetite ores in relation to their genesis and mineral composition (by the example of the goroblagodatskoe skarn-magnetite deposit). *Rus. Geol. Geophys.*, **53**(2), 209-213 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **53**(2), 270-276). <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.12.017>
- Bakhterev V.V. (2021) Dunites and clinopyroxenites from the Kytlymsky hyperbasite massif. Results of the study of high-temperature electrical conductivity. *Ural Geophys. Bull.*, **1**(43), 21-26. (In Russ.) <https://doi.org/10.25698/UGV.2021.1.3.21>
- Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899>
- Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. <https://doi.org/10.3390/ma13020408>

- Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4>
- Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys.* (2nd Ed). Vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 89-137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5>
- Han K., Yi L., Wang D. (2024) Thermal decomposition kinetics of clinocllore at high temperature and its implications. *Can. J. Mineral. Petrol.*, **62**(1), 107-116. <https://doi.org/10.3749/2300033>
- Hassan M.A., Ahmad F., Abd El-Fattah Z.M. (2018) Novel identification of ultraviolet/visible Cr⁶⁺/Cr³⁺ optical transitions in borate glasses *J. Alloys Comp.*, **750**, 320-327. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.351>
- Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. <https://doi.org/10.1016/00138/am-1995-1-206>
- Jones R.L., Thrall M., Henderson C.M.B. (2010) Complex impedance spectroscopy and ionic transport properties of natural leucite, K_{0.90}Na_{0.08}[Al_{0.98}Si_{2.02}]O₆, as a function of temperature and pressure. *Mineral. Mag.*, **74**(3), 507-519. <https://doi.org/10.1007/10.1180/minmag.2010.074.3.507>
- Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020304>
- Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poiras J., Applin D.M., Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 µm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005>
- Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth*. U. S., John Wiley & Sons, 145-182.
- Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593-601.
- Kuganathan N., Ganeshalingam S., Chronos A. (2020) Defect, transport, and dopant properties of andradite garnet Ca₃Fe₂Si₃O₁₂. *AIP Advances*, **10**, 075004. <https://doi.org/10.1063/5.0012594>
- Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α-Fe₂O₃ hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV-vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Mater.*, **517**, 167389. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389>
- Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661>
- Palke A. (2017) Heat treatment of gem quality andradite (var. demantoid): Is intervalence charge transfer necessary for brown coloration in andradite? *Geolog. Soc. Amer. Abstr. Progr.* Washington, USA. <https://doi.org/10.1130/abs/2017AM-294617>
- Parkhomenko E.I. (1965) Electrical properties of rocks. Moscow, Nauka Publ., 164 p. (In Russ.)
- Parkhomenko E.I. (1984) Electrical properties of minerals and rocks at high pressures and temperatures. Diss. ... Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, Institute of Physics of the Earth named after O.Yu. Schmidt, 420 p. (In Russ.)
- Qian Y., Shen Y., Sun F., Chen J., Tang M., Chen F., Chen Y., Sun Y., Shen H. (2024) Improving the UV transmittance of synthetic quartz through defect repair methods. *J. Non-Cryst. Solids*, **635**, 123019. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2024.123019>
- Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 19-26. <https://doi.org/10.1007/BF00202246>
- Scheetz B.E., White W.B. (1972) Synthesis and optical absorption spectra of Cr²⁺-containing orthosilicates. *Contrib. Miner. Petrol.*, **37**, 221-227 <https://doi.org/10.1007/BF00373070>
- Schlechter E., Stalder R., Behrens H. (2012) Electrical conductivity of H-bearing orthopyroxene single crystals measured with impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, **39**, 531-541. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0509-9>
- Stockton C.M., Manson D.V. (1983) Gem Andradite Garnets. *Gems & Gemology*, **19**, 202-208. <https://doi.org/10.5741/GEMS.19.4.202>
- Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temp.-High Pres.*, **48**, 439-454. <https://doi.org/10.32908/htph.v48.749>
- Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encycl. Surface Colloid Sci.* Vol. 1. N. Y.-Basel, Marcel Dekker Inc., 1438-1446.
- Wang Y., Sun Q., Duan D., Bao X., Liu X. (2019) The study of crystal structure on grossular-andradite solid solution. *Minerals*, **9**(11), 691. <https://doi.org/10.3390/min9110691>
- Yang X. (2011) Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review. *Surv. Geophys.*, **32**, 875-903. <https://doi.org/10.1007/s10712-011-9145-z>
- Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encycl. Solid Earth Geophys.* Cham, Springer, 1-7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1
- Yue Y., Dziegielewska A., Hull S., Krok F., Whiteley R.M., Toms H., Malys M., Zhang M., Abrahams H.Y. (2022) Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX. *J. Mater. Chem. A*, **10**, 3793-3807. <https://doi.org/10.1039/D1TA07547K>
- Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. <https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4>
- Zhu M., Xie H., Guo J., Bai W., Xu Z. (2001) Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.*, **44**(4), 336-345. <https://doi.org/10.1007/BF02907104>