

УДК 549.621.9

МИНЕРАЛОГИЯ

В. П. ИВАНОВА, Б. К. КАСАТОВ, В. П. МОСКАЛЕВА

**ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ  
ИЗ ГРУППЫ ГРАНАТОВ**

(Представлено академиком В. С. Соболевым 16 IX 1971)

Гранаты термоаналитически изучены мало; лишь для некоторых в литературе приведены термические характеристики (1-3). Целью настоящего исследования было выявление возможностей термографии при диагностировании минеральных видов рассматриваемой группы. Было исследовано 9 образцов гранатов, из них для семи получены химические анализы и физические константы (табл. 1), а для двух выполнены лишь спектральный или рентгенометрические анализы. Из данных табл. 1 и 2 следует, что образцы являются близкими к конечным членам изоморфных серий (6, 7).

Таблица 1

	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	36,90	38,80	27,33	36,60	40,8	43,34	27,30
TiO <sub>2</sub>	0,39	0,38	15,15	0,36	0,28	0,45	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,69	5,84	2,41	21,63	22,78	18,45	23,97
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60	20,35	17,22	1,13	1,68	4,18	0,30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	1,50	—	—
FeO	0,68	0,49	3,20	30,31	7,31	9,95	—
MnO	0,30	0,31	0,25	0,93	0,24	21,50	0,19
CaO	36,10	30,93	31,47	7,90	1,89	0,64	37,00
MgO	0,95	1,82	1,41	1,08	19,44	0,14	2,00
ZnO	—	—	—	—	0,45	—	—
CuO	—	—	—	—	0,90	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,24	—	—	0,09	—
K <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	0,17	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	0,06	—
(Nb, Ta) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,05	—	—	—	—
TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,24	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	0,44	9,20
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	—	—	—	—	—	0,82	0,20
П.п.п.	—	—	0,64	—	—	—	—
Сумма	99,63	99,42	99,72	99,94	100,17	99,85	100,17
N	1,755	1,843	1,976	1,975	1,736	1,812	1,677
a (Å)	11,87	12,02	12,10	11,57	11,53	11,60	11,99

Примечание. 1 — гроссуляр — гранато-пироксеновая порода, Баженовское месторождение, Урал. Аналитик К. К. Филатова. 2 — андрадит — скарн (железорудный), Финляндия, Аналитик К. К. Филатова. 3 — шорломит — щелочной пегматит, массив Африканда, Кольский п.о. Аналитик Ю. Н. Книпович. 4 — альмандин — россыпь, р. Уж, Закарпатье. Аналитик К. К. Филатова. 5 — пироп — кимберлит, трубка «Зарница», Якутия. Аналитик К. К. Филатова. 6 — спессартин — липариты, Восточное Забайкалье. 7 — гибсит — биотито-плагиоблазовая порода, Побужье, Украинский кристаллический массив. Аналитик В. М. Ковязина.

Для всех образцов на установке УТА-1 были зарегистрированы в одинаковых условиях \* кривые ДТА и термогравиметрии (ТГ) от 20 до 1300° (рис. 1). Учитывая сложности выделения гранатов в «чистом» виде (без включений других минералов), была показана возможность получения чистых термограмм гранатов из двух миллиграммовых микронавесок по разработанной авторами специальной методике (рис. 2).

Минеральный состав фаз, образующихся при нагревании гранатов до высоких температур и охлаждении до 20°, был установлен на основании дифрактограмм. Наиболее типичные участки последних приведены на рис. 3. Интерпретация термических эффектов зарегистрированных на кри-

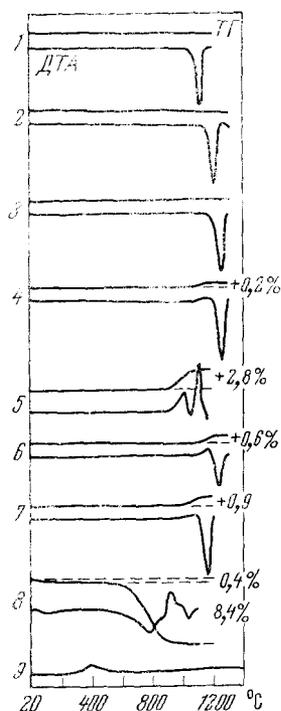


Рис. 1

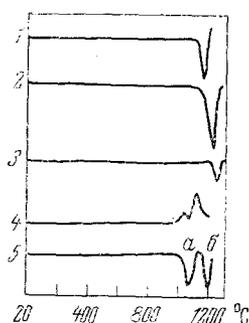


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ гранатов. 1 — гроссуляр, 2 — андрадит, 3 — меланит ( $\text{TiO}_2$  5%), 4 — шорломит ( $\text{TiO}_2$  15%), 5 — альмандин, 6 — пироп, 7 — спессартин, 8 — гибшит (гидрогроссуляр), 9 — уваровит

Рис. 2. Кривые ДТА гранатов из двух миллиграммовых микронавесок. 1 — гроссуляр, 2 — меланит, 3 — пироп, 4 — альмандин, 5 — везувиян 80% (a) + андрадит 20% (b)

вых ДТА на основании рентгенометрического изучения продуктов нагревания гранатов, а также термических характеристик и данных термогравиметрии приведена в табл. 2.

Выводы. 1. Полученные скоростным способом эталонные термограммы гроссуляра, андрадита и его разновидностей, обогащенных титаном (меланита и шорломита), а также альмандина, пироба, спессартина и гибшита (гидрогроссуляра) различаются между собой и могут быть использованы для идентификации.

2. С помощью кривых ДТА и ТГ возможно четко различать гранаты и гидрогранаты и определять примерное количественное содержание FeO в гранате.

3. Наблюдающийся на кривых ДТА гранатов эндотермический эффект обусловлен у андрадита, меланита и шорломита лишь постепенным разрушением структуры минерала и его плавлением, а у гроссуляра, альмандина, пироба, спессартина и гибшита — также разрушением кристаллической решетки, но с одновременным образованием из продуктов распада новых минеральных фаз (табл. 2).

\* Скорость нагревания 65° в минуту; навеска для ДТА и ТГ по 100 мг. Инертное вещество  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; термопары — хромельалюмелевые.

№ термограммы (рис. 1)	Минеральный вид и главный компонентный состав гранатов (в %)	Термический эффект *, интенсивность, температура (в °С) начала, максимума и окончания термического эффекта. Изменение веса (в %)	Физико-химическая природа термического эффекта
1	Гроссуляр 93,0 Анрадит 1,4	(—) интенсивный 1080—1120—1200	Разрушение структуры граната и образование из продуктов распада фаз геленита, волластонита и анортита
2	Анрадит 62,5	(—) 1280	Плавнение минеральных фаз, рентгеноаморфное вещество
3	Ti-гранат (меланит 5% TiO <sub>2</sub> )	(—) интенсивный 1150—1200—1280	Постепенное разрушение структуры минерала (без образования новых фаз) и плавление
4	Ti-гранат (шорломит)	(—) 1280	Рентгеноаморфное вещество
.	Анрадит 47,4	(—) интенсивный	Постепенное разрушение структуры минерала и плавление
.	Ti-анрадит 22,0	1200—1250—1300	Рентгеноаморфное вещество
.	Гроссуляр 6,6	1300	Окисление Fe <sup>2+</sup>
.	Пироп 2,8	(+) слабый 1100—1200	
.	Альмандин 64,2	прибавка веса на 0,2%	
5	Гроссуляр 21,4	(—) интенсивный	Постепенное разрушение структуры минерала и плавление
.	Пироп 4,1	1200—1250—1300	Рентгеноаморфное вещество
.	Спессартин 2,0	1310	
.		(+) средний	
.		900—1020	
.		(—) средний	Разрушение структуры граната с одновременным окислением Fe <sup>2+</sup> и образованием гематита, шпинели, близкой по составу к магнетиту (образцы магнетиты), и кристобалита ( $d = 4,08 \text{ \AA}$ )
.		1000—1060—1080	
.		(+) интенсивный	Раскристаллизация образовавшихся фаз: шпинели, гематита, анортита и кристобалита
6	Пироп 70,0	(+) слабый	Окисление Fe <sup>2+</sup> , постепенное разрушение структуры и образование из продуктов распада следующих фаз:
.	Альмандин 14,9	1100—1180	энстатита, анортита, гематита и шпинели, близкой по составу к (Mg, Fe)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
.	Анрадит 4,7	прибавка веса на 0,6%	Образец немагнитен
.	Гроссуляр 3,5	(—) интенсивный	Окисление Fe <sup>2+</sup> и образование шпинели (магнетита) (спессартин + шпинель)
.	Уваровит 4,4	1180—1230—1260	Постепенное разрушение структуры граната и плавление
7	Спессартин ** 50,9	(+) слабый	Рентгеноаморфное вещество
.	Альмандин 23,2	1000—1100	Удаление адсорбционной воды
.	Анрадит 2,0	увеличение веса на 0,9%	
.	Гибшит 44,9	(—) интенсивный	Постепенное разрушение структуры гибшита с одновременной дегидратацией конституционной воды и образованием из продуктов распада «рентгеноаморфной» фазы — геленита
8	Гроссуляр 47,1	(—) слабый	Раскристаллизация геленита
.	Пироп 6,1	50—150	Полное разрушение структуры гибшита, присутствие фаз: геленита и анортита
.	Анрадит 1,5	потеря веса на 0,4	Структура уваровита сохранилась
.	Спессартин 0,4	(—) широкий интенсивный 600—800 (максимум)	Обусловлен примесью хромита
.		потеря веса на 8,4%	Синтетический уваровит разлагается при 1400° на псевдоволластонит и Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8)
9	Уваровит	то 20 до 1400 термоминертен	
.		(+) очень слабый	
.		300—400—500	

\* Знак (+) — экзотермический, (—) — эндотермический эффект.

\*\* В спессартине в виде тонких включений — кварц.

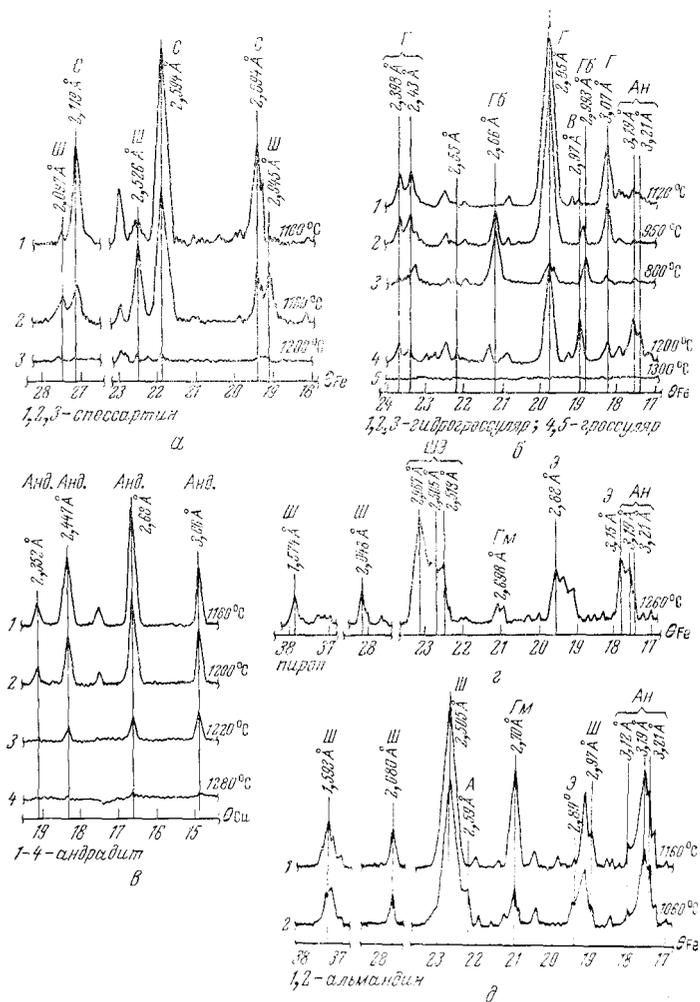


Рис. 3. Дифрактограммы нагретых образцов гранатов. а — спессартин, б — гидрогроссуляры и гроссуляры, в — андрадит, г — шпинель, д — альмандин. А — альмандин, Ан — анортит, Анд — андрадит, В — волластонит, Г — геленит, Гб — гибшит, Гм — гематит, С — спессартин, Ш — шпинель, Э — эцстатит

4. Экзотермические эффекты перед эндотермическими — вызваны окислением  $Fe^{2+}$ , а после них — раскристаллизацией образовавшихся фаз.

5. Показана возможность получения кривых ДТА из двухмиллиграммовых навесок.

Всесоюзный научно-исследовательский геологический институт Ленинград

Поступило 2 VIII 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Sloder, J. Geol., 58 (1950). <sup>2</sup> Д. С. Белянкин, В. Н. Петров, ДАН, 32, № 1, 66 (1941). <sup>3</sup> Э. Б. Наливкина, Зап. Всесоюз. мин. общ., 2 сер., 89 (1960). <sup>4</sup> J. J. Frankel, Am. Mineral., 44, 565 (1959). <sup>5</sup> С. Г. Бадалов, Тр. Среднеазиатск. ун-в., в. 30 (1952). <sup>6</sup> Н. В. Соболев, Парагенетические типы гранатов, М., 1964. <sup>7</sup> У. А. Дир, Р. А. Хаун, Дж. Зусман, Породообразующие минералы, 1, М., 1965. <sup>8</sup> F. A. J. P. P. J., Am. Mineral., 44, 565 (1959).