

А. П. Грудев

СОСТАВ И НОМЕНКЛАТУРА ГРАНАТОВ
АНДРАДИТ-ГРОССУЛЯРОВОГО ИЗОМОРФНОГО РЯДА

Гранаты широко распространены в земной коре. Особую роль среди них играют кальциевые гранаты и в первую очередь минералы изоморфного ряда андрадит — гроссуляр. Интерес к ним определяется тем обстоятельством, что они, например, наряду с кальциевыми пироксенами, являются главными составными частями скарнов. Скарны в большинстве случаев представляют собой продукт преобразования карбонатных и силикатных пород в процессе формирования рудных месторождений, подчас имеющих весьма значительную ценность. Известно также, что титансодержащие андрадиты играют роль породообразующего минерала в некоторых щелочных габброидах.

Состав и свойства гранатов ряда андрадит — гроссуляр изучаются практически непрерывно в продолжение последних полутора столетий. В результате исследований очень многих минералогов накопился большой фактический материал по составу и свойствам андрадит-гроссуляров. По-видимому, имеет смысл на основе этого материала рассмотреть некоторые вопросы их химизма, а также проблему их рациональной номенклатуры.

В результате просмотра доступной минералогической литературы, а также еще не опубликованных анализов с любезного разрешения авторов — В. Н. Аполлонова, З. А. Васильевой-Шуркиной, Р. В. Гетлинга, М. А. Кашкая, О. В. Кононова и Г. А. Крутова — были отобраны результаты 494 химических анализов гранатов ряда андрадит-гроссуляр. В рамках настоящей статьи нет возможности привести все эти анализы и ссылки на соответствующие литературные источники. Вероятно, это и не является необходимым, поскольку в большинстве своем эти анализы находятся в широко доступных изданиях («Записки Всесоюзного минералогического общества», «Минералогический сборник Львовского геологического общества», «Труды Горно-геологического института Уральского филиала АН СССР», «Труды ИГЕМ АН СССР», «The American mineralogist», «Chemie der Erde», «Neues Jahrbuch für mineralogie», «Zeitschrift für Kristallographie», «The mineralogical magazine» и др.), а также в известных и распространенных минералогических справочниках и монографиях. При отборе анализов¹ просматривались описания анализированных проб с тем, чтобы исключить пробы, мономинеральность которых вызывала сомнения. Выделенные таким образом результаты анализов были пересчитаны на кристаллохимические формулы с учетом методических замечаний В. С. Соболева (1949). Думается, что такой пересчет

¹ Подавляющая часть их относится к гранатам скарновых и близких к ним образований.

имеет преимущество перед часто применяющимся перечислением состава гранатов на «молекулы», заключающееся в однозначности результатов пересчета. Действительно, нетрудно показать, что от порядка образования отдельных «молекул» при пересчете в той или иной степени зависит как результат пересчета, так и характер получающегося при этом остатка.

Вычисленные кристаллохимические формулы были критически рассмотрены с тем, чтобы еще раз проконтролировать качество анализов и мономинеральность анализированных фракций. Те формулы, в которых хотя бы одна из групп атомов по величине отличалась от теоретической более чем на 0,25 (R^{2+} от 3,0; R^{3+} от 2,00; $[Si + Ti^{4+}]$ от 3,00), отбрасывались. В результате количество анализов сократилось на 64, и в дальнейшем были использованы результаты оставшихся 430 анализов. Следует отметить, что критерий отброса ($\pm 0,25$) оказался выбранным удачно, поскольку группы атомов в оставшихся 430 анализах отличаются от теоретических количеств, как правило, гораздо меньше, чем на 0,25.

При пересчете анализов титансодержащих гранатов иногда возникали трудности, связанные с тем, что валентность приводимого в анализах титана не всегда обязательно считать равной 4+, поскольку в форме TiO_2 при химическом анализе определяются как Ti^{4+} , так и Ti^{3+} . Между тем существуют высокотитанистые гранаты, в которых титан, вероятно, существует в обоих валентных состояниях параллельно (Вернадский, 1912). Встречались анализы, где в случае отнесения всего титана в виде Ti^{4+} в островной радикал количество $[Ti^{4+} + Si^{4+}]$ значительно превышало 3, в то время как в группе R^{3+} создавался ощутимый недостаток по сравнению с теоретическим значением 2. В случае же отнесения всего титана в форме Ti^{3+} в группу R^{3+} получалась обратная картина (в смысле несоответствия теоретическим количествам). Естественно предположить, что в таких случаях часть титана в форме Ti^{4+} дополняет количество кремния до 3, поскольку структура граната характеризуется разобщенными кремнекислородными или титанкислородными тетраэдрами. Далее можно предположить, что остаток титана в трехвалентном виде входит в группу R^{3+} . Указанные допущения находятся в соответствии с давно сформировавшимися представлениями минералогов (Никитин, 1914).

А. А. Кухаренко и Э. А. Багдасаров (1962) в работе, посвященной титансодержащим гранатам щелочных габброидов, избыток четырехвалентного титана переводят в трехвалентный, считая эквивалентную часть двухвалентного железа в составе граната трехвалентным, согласно схеме



Хотя не исключена возможность, что в ходе химического анализа часть двухвалентного железа вследствие непредотвращенного восстановления может быть образована за счет трехвалентного, тем не менее представляется, что в указанной операции пересчета имеется некоторая доля произвола в отношении выбора валентности железа, поскольку вероятность перехода $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ мала.

Ниже реализована другая возможность направления пересчета, при котором валентность железа в данных химического анализа не изменяется.

Чтобы найти при пересчете, какую часть титана следует считать трехвалентной, а какую — четырехвалентной, можно рассуждать следующим образом. При вычислении кристаллохимической формулы с отнесением всего титана к Ti^{4+} вычисляемое количество атомов кислорода Σ увеличивается на $0,5Ti^{3+}$ (поскольку вместо $1,5 \cdot Ti^{3+}$ берут $2Ti^{3+}$). Это можно записать так:

$$2(Si + Ti) + S = \Sigma, \quad (1)$$

где S — сумма атомов кислорода, приходящегося на другие металлы; или

$$2(Si + Ti^{4+} + Ti^{3+}) + S = \Sigma,$$

т. е.

$$2(\text{Si} + \text{Ti}^{4+}) + 2\text{Ti}^{3+} + \text{S} = \Sigma.$$

Последнее выражение можно записать в виде

$$2(\text{Si} + \text{Ti}^{4+}) + 1,5\text{Ti}^{3+} + \text{S} = \Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+}. \quad (2)$$

Нетрудно усмотреть из формулы граната, что количество атомов кислорода, связанного с кремнием и четырехвалентным титаном (6), равно половине их общего количества (12). Отсюда

$$2(\text{Si} + \text{Ti}^{4+}) = \frac{\Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+}}{2}.$$

Подставляя это в формулу (2), можно получить

$$1,5\text{Ti}^{3+} + \text{S} = \frac{\Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+}}{2}. \quad (3)$$

Но S, как следует из выражения (1), равно $\Sigma - 2[\text{Ti} + \text{Si}]$. Подставляя это в формулу (3) и постепенно преобразуя, нетрудно получить:

$$1,5\text{Ti}^{3+} = \frac{\Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+}}{2} - \text{S} = \frac{\Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+}}{2} - \Sigma + 2[\text{Ti} + \text{Si}].$$
$$3\text{Ti}^{3+} = \Sigma - 0,5\text{Ti}^{3+} - 2\Sigma + 4[\text{Ti} + \text{Si}].$$

Окончательно получается:

$$\text{Ti}^{3+} = \frac{8(\text{Si} + \text{Ti}) - 2\Sigma}{7}. \quad (4)$$

Ясно, что

$$\text{Ti}^{4+} = \text{Ti} - \text{Ti}^{3+}.$$

Формула (4) и была использована для определения количества трехвалентного титана при расчете состава граната в необходимых случаях. Не приходится надеяться на то, что изложенный метод расчета дает точные цифры распределения титана по валентным состояниям. Однако пользуясь этим методом, по-видимому, можно оценить порядок этих цифр, что достаточно для представления общей картины поведения титана в составе гранатов.

Результаты пересчетов нанесены на треугольную диаграмму, показывающую соотношение Al^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{3+} в составе гранатов (рис. 1). Количество точек на этой диаграмме значительно меньше, чем число пересчитанных анализов. Это связано с тем, что некоторые анализы практически попадают в одно и то же место диаграммы. Из нее со всею очевидностью выявляется то обстоятельство, что заметная примесь трехвалентного титана имеется лишь в железистых гранатах, характеризующихся соотношением $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}^{3+} > 65 : 35$. При этом в наиболее высокотитанистых гранатах (шорломитах) величина отношения $\text{Ti}^{3+} : \text{Fe}^{3+}$ может подниматься до 40 : 60.

Из той же диаграммы с несомненностью следует и еще один вывод: андрадит-гроссуляровые гранаты можно считать относящимися к одному минеральному виду, поскольку все точки анализов локализованы в одной области. Это подтверждается и весьма многочисленными минералогическими исследованиями, доказывающими безразрывную изоморфную смешимость между андрадитом и гроссуляром, а также между андрадитом и наиболее высокотитанистыми шорломитами.

В то же время хорошо известно, что многими минералогами было выделено большое количество разновидностей гранатов ряда андрадит — гроссуляр. Сейчас насчитываются десятки наименований, относящихся

к разновидностям кальциевых гранатов. Одни из этих наименований выделены с достаточным основанием, поскольку относятся к реально существующим в природе разновидностям или разновидностям, в то время как другие относятся лишь к единичным образцам и введены в употребление без надобности. Неясность в номенклатуре усугубляется применением для обозначения разновидностей кальциевых гранатов наименований, относящихся к другим минеральным видам, как, например, «яцинт» и «оливин» (Anderson, 1959). Думается, что ввиду большой распространенности кальциевых гранатов вопрос о рациональной номенклатуре их разновидностей имеет не только теоретический интерес.

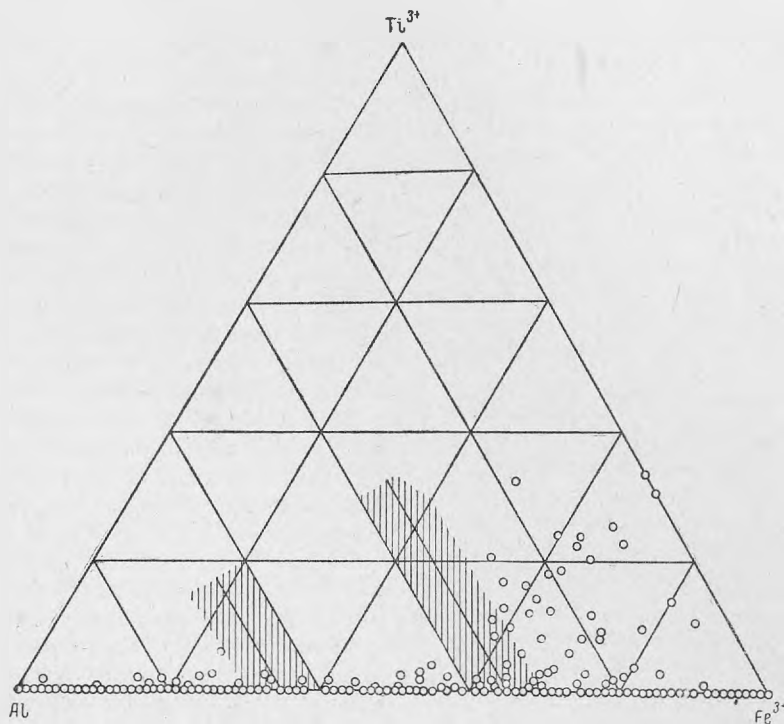


Рис. 1. Соотношение трехзарядных ионов в составе гранатов андрадит-гроссулярового изоморфного ряда (по 430 анализам). Заштрихованы области, пограничные между главными разновидностями гранатов

В связи с этим необходимо отметить, что химизм и свойства кальциевых гранатов определяются в первую очередь соотношением в их составе трехвалентных элементов (алюминия, железа и титана; в меньшей степени ванадия, марганца, хрома). Действительно, колебания содержаний этих элементов (особенно алюминия и железа) достигают наибольшего размаха и оказывают существенное влияние на содержание прочих элементов. Поэтому в качестве основной характеристики состава следует принимать соотношение каких-то групп в составе трехвалентных атомов. Объективное выделение этих групп может быть произведено исходя из сопоставления свойств ионов.

Из рассмотрения ионных радиусов (Божий, 1960) и из таблицы Менделеева видно, что главные трехзарядные ионы можно разбить на две группы; с одной стороны, это алюминий, а с другой — трехвалентные железо, титан, ванадий, хром и марганец, соседи в IV периоде периодической системы Д. И. Менделеева. Целесообразность объединения титана с железом подчеркивается также тем обстоятельством, что заметная примесь титана имеется только в высокожелезистых гранатах (см. рис. 1).

Следовательно, состав кальциевых гранатов можно охарактеризовать процентным отношением этих групп. Можно принять предложение М. З. Кантора (1956), рекомендующего называть номером граната процентное содержание андрадитовой составляющей. Номер граната следует вычислять как процентное содержание второй группы в общей сумме трехвалентных катионов и записывать его так же, как пишется номер плаггиоклаза. Для всех исследованных анализов номера граната вычислялись именно таким образом.

Возможные пути решения вопроса о рациональном выделении разновидностей в широких изоморфных рядах при отсутствии резких изменений хода свойств в зависимости

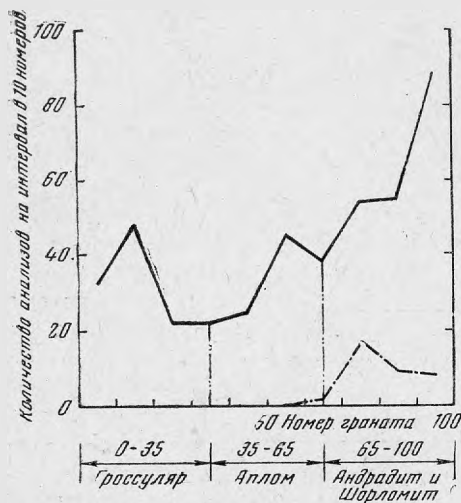


Рис. 2. Частота встречаемости гранатов андрадит-гроссулярового изоморфного ряда (по 430 химическим анализам). Штрих-пунктиром показана частота встречаемости гранатов, у которых расчетное содержание трехзарядного титана превышает 0,1 формульной единицы

видов того же вида по устойчиво повторяющемуся отличию химического состава» (Григорьев, 1961, стр. 434).

В соответствии с этим было предпринято изучение плотности распределения анализов гранатов на оси андрадит—гроссуляр. Практически оно осуществлялось путем разделения этой оси на равные промежутки и подсчета количества анализов, приходящихся на каждый промежуток. Величина промежутков была рассчитана, как это делается в статистических построениях, по формуле Стерджесса (Миллс, 1958) и оказалась равной 10 номерам граната. Диаграмма плотности распределения анализов дана на рис. 2. Из диаграммы с полной очевидностью следует, что практически анализы концентрируются в трех областях, определяемых на диаграмме максимумами и разграничиваемых минимумами. Иными словами, практически можно выделить лишь три главные разновидности кальциевых гранатов, а именно: гранат № 0—35 (гроссуляр), гранат № 65—100 (андрадит и шорломит) и гранат промежуточного состава № 35—65. Точность проведения этих границ имеет порядок ± 5 номеров. Обзор литературы показывает, что гранат промежуточного состава различные исследователи называют гроссуляром, андрадитом, гессонитом, апломом. Поскольку названия гроссуляр и гессонит чаще относятся к гранату № 0—35, а название андрадит — к гранату № 65—100, то гранат № 35—65 можно именовать апломом. Такое название находится

от состава (что имеет место в случае кальциевых гранатов) указаны некоторыми современными минералогами. В частности, В. С. Соболев считает, что если имеется «даже непрерывный изоморфный ряд, то в условиях природных многокомпонентных систем отнюдь не все члены этого ряда будут одинаково вероятны, а на диаграмме состава мы будем иметь «сгущения» точек, отвечающие наиболее типичным геохимическим процессам. Именно эти сгущения и следует принимать во внимание при выделении разновидностей, в то же время стараясь по возможности брать границы, обычно условные, исходя из простейших арифметических соотношений» (Соболев, 1947, стр. 8).

Аналогичных взглядов придерживается и Д. П. Григорьев, когда определяет химическую минеральную разновидность как «совокупность минеральных индивидов одного вида, выделяющихся среди других инди-

в соответствии с часто применяемой трактовкой аплома как глиноземистой разновидности андрадита (Бетехтин, 1950). Действительно, рассматривая рис. 2, нетрудно убедиться, что «апломовый» максимум (№ 50—60) является деталью в общем «андрадитовом» увеличении частоты встречаемости гранатов от № 35 до № 100.

Естественное обособление разновидности, называемой апломом, свидетельствует о том, что в гранатах состава, промежуточного между андрадитом и гроссуляром, имеется тенденция к образованию граната с соотношением $Al : Fe^{3+}$, примерно равным 1 : 1. Любопытно, что намеки на такую тенденцию можно встретить в литературе столетней давности (Медведев, 1863).

В момент передачи рукописи настоящей статьи в печать появилась возможность ознакомиться с авторефератом диссертации Н. В. Соболева (Соболев, 1963). В этой содержательной работе приведены результаты изучения частоты встречаемости скарновых гранатов на основе 230 анализов. Н. В. Соболевым также показано, что выделяются три разновидности («типа»). В качестве рубежей между ними указаны границы в 40 и 70% андрадитовой составляющей. Нетрудно видеть, что эта работа подтверждает приведенные выше выводы, поскольку границы «типов», указанные Н. В. Соболевым, лежат в приведенных выше пределах.

Представляется, что в группе состава № 65—100 в дальнейшем необходимо особо тщательно рассмотреть содержание титана с тем, чтобы наметить границу между андрадитом и шорломитом. Здесь необходимо глубоко учитывать кристаллохимические данные, как это делают А. А. Кухаренко и Э. А. Багдасаров (1962).

Хотелось бы отметить, что при указанном в настоящей работе выделении границ удовлетворяется упоминавшаяся В. С. Соболевым (1947) желательность простых арифметических соотношений. Действительно, границы 35 ± 5 номеров и 65 ± 5 номеров делят ряд андрадит — гроссуляр на три практически равновеликие части.

Увеличение густоты анализов внутри указанных границ гроссуляра, аплома и андрадита (с шорломитом) свидетельствует о том, что возникновение гранатов состава, отвечающего № 10—20, № 50—60 и № 75—100 в природе наиболее выгодно, так как они встречаются чаще гранатов промежуточного состава. Это говорит о том, что выделение трех разновидностей является рациональным. Правильность проведения границы между апломом и андрадитом в районе № 65 особенно подчеркивается тем обстоятельством, что лишь начиная с этого номера появляются гранаты с высоким содержанием титана и соответственно изменившимися физическими свойствами (цвет, показатель преломления).

Довольно часто приходится отмечать, что гранаты каждой выделенной здесь разновидности в конкретном месторождении занимают самостоятельное генетическое положение. Так, например, по данным Дашкесанской минералогической партии МГУ, в Дашкесанском месторождении (Северные участки) мелкозернистый гранат первой генерации является андрадитом (в среднем № 73), а крупнокристаллический гранат второй генерации — апломом (№ 57). На Южных участках месторождения, наоборот, гранат первой генерации представлен в среднем апломом № 39, а гранат второй генерации — андрадитом № 71. Можно привести еще много аналогичных примеров.

Таким образом, представляется, что среди кальциевых гранатов целесообразно выделить указанные три главные разновидности.

Дополнительным изучением, вероятно, могут быть выделены разновидности второго порядка (разности) кальциевых гранатов по содержанию в них титана, двухвалентного железа, марганца и магния. Это будет представлять интерес потому, что, несомненно, геохимическое значение этих элементов в составе гранатов как индикаторов среды и условий мине-

ралообразования. С другой стороны, вариации их содержания в гранатах ведут подчас к ощутимым колебаниям физических свойств.

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить А. А. Ярошевского, Л. К. Яхонтову и членов петрографической секции МОИП, принявших участие в обсуждении настоящей работы, а также В. Н. Аполлонова, З. А. Васильеву-Пуркину, Р. В. Гетлинга, М. А. Кашкая, О. В. Кононова и Г. А. Крутова, разрешивших использовать новые анализы гранатов.

ЛИТЕРАТУРА

- Бѳетехтин А. Г. Минералогия. М., Гостеолиздат, 1950.
Бокій Г. Б. Кристаллохимия. Изд-во МГУ, 1960.
Вернадский В. И. Минералогия, вып. II. М., Т-во «Печатня С. П. Яковлева», 1912.
Григорьев Д. П. Что такое минерал?— Зап. Всес. мин. об-ва, 1961, ч. ХС, вып. 4.
Кантор М. З. О гранатах Турьинских месторождений на Урале.— Изв. отд. естеств. наук АН Таджикской ССР, 1956, вып. 15.
Кухаренко А. А., Багдасаров Э. А. Парагенезис и кристаллохимические особенности титановых гранатов из щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова.— Уч. зап. ЛГУ, сер. геол., 1962, вып. 13, № 312.
Медведев М. Минералогия. СПб., 1863.
Миллс Ф. Статистические методы. М., Госстатиздат, 1958.
Никитин В. В. Конспект минералогии, ч. 2, вып. 9. СПб., 1914.
Соболев В. С. Понятие «вида» в минералогии.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1947, № 1.
Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1949.
Соболев Н. В. Парагенетические типы гранатов. Автореф. канд. дисс. М., 1963.
Anderson B. W. Properties and classification of individual garnets.— J. gemmol., 1959, 7, № 1.