

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.264>

<https://orcid.org/0000-0002-9885-9939>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Irena
BALČIŪNAITĖ

Gamtinių silikatinių granatų apibūdinimas neardančiais tyrimų metodais

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2021

Disertacija rengta 2013 – 2020 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkė – **dr. Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė** (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

prof. dr. Ingrida Ancutienė (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

doc. dr. Jolanta Rousseau (Prancūzijos Artois universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

prof. dr. Jūratė Senvaitienė (Prano Gudyno restauravimo centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

doc. dr. Gražina Skridlaitė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, geologija – N 005).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2021 m. gruodžio mėn. 14 d. 14 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro salėje. Adresas: Saulėtekio al. 3, LT-10257 Vilnius, Lietuva, tel. +3705264921; el. paštas: office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro ir Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.264>

<https://orcid.org/0000-0002-9885-9939>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Irena

BALČIŪNAITĖ

Characterization of natural silicate garnets by means of non-destructive testing methods

DOCTORAL DISSERTATION

Natural science,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2021

This dissertation was prepared between 2013 and 2020 at the Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisor:

Prof. Dr. Habil. Eugenijus Norkus (Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Dr. Loreta Tamašauskaitė Tamašiūnaitė (Center for Physical Sciences and Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003).

Members:

Prof. Dr. Ingrida Ancutienė (Kaunas University of Technology, Natural sciences, Chemistry – N 003).

Assoc. Prof. Dr. Jolanta Rousseau (France Artois University, Natural sciences, Chemistry – N 003).

Prof. dr. Jūratė Senvaitienė (P. Gudynas Center for Restoration, Natural sciences, Chemistry – N 003).

Assoc. Prof. dr. Gražina Skridlaitė (Vilnius University, Natural sciences, Geology – N 005).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 p.m. on 14th December 2021 in Auditorium of the Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saulėtekio Ave. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania

Ph. +3705264921; e-mail: office@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

Santrumpos.....	7
ĮVADAS.....	8
1. LITERATŪROS APŽVALGA	11
1.1. Pagrindinių granatų grupės mineralų klasifikacija	14
1.2. Granatų mineralų susidarymo sąlygos, paplitimas ir jų panaudojimas uolienų tyrimuose	15
1.3. Granatų pavadinimų kilmė	15
1.4. Granatų susidarymo sąlygos.....	18
1.5. Granatų panaudojimas.....	26
1.6. Granatų kasyba, apdorojimo būdai ir padirbiniai	30
1.7. Granatų charakteristika.....	31
1.8. Ankstesnių tyrimų apžvalga	33
2. TYRIMŲ METODIKA	35
2.1. Tyrimams naudoti granatai.....	35
2.2. Cheminė analizė	38
2.2.1. Cheminė analizė su SEM Quanta 250	38
2.2.2. Cheminė analizė su TM 4000 Plus, Hitachi	40
2.3. Savitojo svorio nustatymas.....	41
2.4. Šviesos lūžio rodiklio nustatymas	41
2.5. Spektrinė analizė	42
2.5.1. Katodoluminescencinė analizė	42
2.5.2. Matomos šviesos sugerties (absorbcijos) analizė	43
2.5.3. Raman spektroskopija	44
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	45
3.1. Cheminė analizė	45
3.2. Savitojo svorio nustatymas.....	58
3.3. Šviesos lūžio rodiklio nustatymas	60
3.4. Spektrinė analizė	62
3.4.1. Katodoluminescencinė analizė	62
3.4.2. Spektrofotometrinės savybės.....	64
3.5. Cheminės formulės apskaičiavimas	71
3.5.1. Cheminės formulės apskaičiavimas pagal masės procentus.....	71

3.5.2. Cheminės formulės apskaičiavimas pagal atominius procentus.....	76
4. Optimalūs nedestruktyvūs taikytini tyrimo metodai	82
IŠVADOS.....	84
1. INTRODUCTION.....	86
2. EXPERIMENTAL METHODOLOGY	89
3. RESULTS AND DISCUSSION	91
3.1. Chemical composition of garnets	91
3.2. Specific gravity (or density) of garnets	100
3.3. Refractive indexes of garnets	101
3.4. Cathodoluminescence investigations.....	102
3.5. Visible spectra of garnets	104
3.6. Raman Spectroscopy	107
CONCLUSIONS	112
GYVENIMO APRAŠYMAS.....	114
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	115
Padėka	120
Publikacijos susijusios su disertacija.....	121
STRAIPSNIAI	121
KONFERENCIJOS PRANEŠIMŲ TEZĖS	121

SANTRUMPOS

IR	Infraraudonieji spinduliai
SEM	Skenuojanti elektroninė mikroskopija
EDS	Energijos dispersinė spektroskopija
DTA	Diferencinė terminė analizė
$Y_3Al_5O_{12}$, YAG	Itrio aliuminio granatas
UV	Ultravioletiniai spinduliai
TEOS	Tetraetilo ortosilikatas
CL	Katodoluminescencija

ĮVADAS

Granatų grupės mineralai plačiai žinomi ir seniai naudojami papuošalų kūrimo. Juvelyrikoje dažniausiai naudojami skaidrūs, ryškių spalvų ir be intarpų kristalai. Tačiau labai daug gamtoje randamų kristalų yra netinkami juvelyrikai. Tokie granatai, dėl gana didelio kietumo (6,5 – 7,5 pagal Mooso skalę), sėkmingai naudojami abrazyvams gaminti. Granatai, kuriuose yra retųjų žemės metalų ir pereinamųjų metalų, pasižymi ypatingu technogeniniu pritaikymu. Kaip šviečiančios medžiagos jie naudojami monitorių ekranuose ir dioduose. Pastaruoju metu plačiai gaminami sintetiniai granatai, kurie taip pat naudojami įvairiose pramonės srityse, pavyzdžiui, itrio aliuminio granatas, legiruotas neodimiu, naudojamas kietafaziuose lazeriuose. Europiu legiruoti granatai vis dar labai domina mokslininkus ir technologus, nes yra manoma, jog jie gali būti pritaikyti artimosios IR spinduliuotės lazeriuose bei optiniam vaizdavimui medicinoje.

Gamtiniai granatai priklauso nezosilikatų grupei, kurių bendra formulė yra $X_3Y_2(SiO_4)_3$. Įprastai X gali būti divalenciniai katijonai Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , o Y – trivalenciniai katijonai Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . Reiktų pažymėti, kad randamų granatų cheminės formulės dažniausiai neviseškai atitinka minėtąją „idealią“ ar teorinę bendrąją formulę. Tai gali būti susiję su galimais kristalinės gardelės defektais, o taip pat ir su kristaluose esančiomis priemaišomis.

Kadangi įvairių gamtinių granatų cheminė sudėtis bei fizikinės savybės priklauso nuo jų radimvietės ir gali skirtis, tai aktualu apibūdinti šių granatų (rastų konkrečiose žinomose vietovėse) fizikines-chemines savybes. Žinant šias savybes, yra žymiai paprasčiau priskirti mineralus atitinkamoms grupėms.

Darbe buvo tirtos dvi grupės gamtinių granatų iš žinomų kilmės vietovių: piralspitai – piropas (Rusija), alamandinas (Indija), rodolitas (Indija), spesartinas (Indija), mėlynas spalvas keičiantis granatas (Šri Lanka) bei ugranditai – andraditas (Rusija), demantoidas (Rusija), topazolitas (Rusija), vaivorykštinis granatas (Japonija), grosuliaras (Kenija-Tanzanija), bespalvis grosuliaras (Indija), hidrogrosuliaras (Rusija), tamsiai žalias tsavoritas (Tanzanija), vidutinio žalumo tsavoritas (Kenija), šviesiai žalias tsavoritas (Kenija), oranžinis hesonitas (Šri Lanka), rausvas hesonitas (Šri Lanka) cinamoninis hesonitas (Indija) ir uvarovitas (Rusija). Granatų cheminė sudėtis buvo nustatyta SEM (skenuojančiu elektroniniu mikroskopu), naudojant EDS (energijos dispersinės spektroskopijos) detektorių. Daliai tirtų granatų buvo nustatytas savitojo svorio bei šviesos lūžio rodiklio vertės. Minėti gamtiniai granatai taip pat buvo apibūdinti spektroskopiniais

metodais: matomos šviesos spektrofotometrija, Ramano spektroskopija bei katodoliuminiscensine mikroskopija.

Darbo tikslas

Šio darbo tikslas – neardančių tyrimo metodų pagalba apibūdinti žinomose kilmės vietovėse rastų juvelyrinių granatų fizikines-chemines savybes, parodant, kad neardantys analizės metodai leidžia pakankamai detaliam identifikuoti tirtus mineralus, nemažindami jų juvelyrinės vertės.

Darbo uždaviniai:

1. Parinkti optimalius neardančius tyrimo metodus, tinkamus juvelyrinių granatų apibūdinimui.
2. Nustatyti tirtų gamtinių granatų cheminę sudėtį.
3. Išmatuoti tirtų gamtinių granatų savitąjį svorį bei šviesos lūžio rodiklio vertes.
4. Ištirti tirtų gamtinių granatų spektrines charakteristikas – jų šviesos absorbciją regimojoje spektro dalyje, Ramano spektrų ypatumus bei katodoliuminiscensines savybes.

Ginami teiginiai:

1. Visų tirtų gamtinių granatų sudėtyje Si(IV) yra nuo 12,63 iki 22,79 masės %, O(II) – nuo 30,11 iki 57,91 masės %, Al(III) – nuo 0,65 iki 31,43 masės %, Ca(II) – nuo 0,26 iki 39,50 masės %. Daugumos granatų sudėtyje yra Mg(II), Fe(II/III), Cr(III), V(III), Mn(II).
2. Visų tirtų gamtinių granatų, išskyrus tsavoritus, sudėtyje yra chromoforų – Fe(II/III) junginių.
3. Visų tirtų gamtinių granatų, išskyrus andraditą, demantoidą ir cinamoninį granatą, sudėtyje yra spalvą suteikiančių elementų (chromoforų) Mn(II), ir/arba Cr(III), ir/arba V(III).
4. Tirtų gamtinių silikatinių granatų išmatuotasis savitasis svoris yra $3,52 - 4,10 \text{ g/cm}^3$ ribose, o išmatuoto šviesos lūžio rodiklio vertės yra $1,721 - 1,775$ ribose.
5. Tirtų gamtinių granatų spektrofotometriniai matavimai rodo, kad pagrindiniai chromoforai juose yra Fe(II/III), Mn(II), Cr(III) ir V(III).
6. Tirtų gamtinių granatų Ramano spektrų matavimai patvirtino šio metodo tinkamumą granatų struktūros bei sudėties charakterizavimui.

Darbo mokslinis naujumas ir aktualumas

Darbe tirtos devyniolikos skirtingų gamtinių granatų iš žinomų kilmės vietovių fizikinės ir cheminės savybės. Nemažos dalies gamtinių granatų iš šių radimviečių: Rusijos, Indijos, Šri Lankos, Kenijos, Tanzanijos, Japonijos, savybės anksčiau nebuvo tirtos, arba nepakankamai detalai apibūdintos.

Pakankamai dažnai panašios spalvinės išvaizdos granatų cheminė sudėtis skiriasi. Vertinant vien spalvą, granato mineralas ar jo atmaina gali būti priskirta klaidingai granatų grupei, tačiau, nustčius pagrindinių cheminių elementų ir chromoforų kiekybinę sudėtį bei granatų fizikines savybes, gali būti tiksliai nustatyta granatų grupės mineralo grupė ar atmaina, o taip pat įvertintas ir granatų mišinių susidarymas.

Darbas aktualus ir tuo, kad po tyrimų granatai lieka nepažeisti ir juos galima toliau naudoti juvelyrikoje.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Į gamtoje žinomų mineralų kristalų sudėtį įeina beveik visi Periodinės elementų lentelės cheminiai elementai, tačiau jų svarba nevienoda. Pavyzdžiui, silicis (Si) yra svarbi daugiau kaip 400 mineralų kristalų sudedamoji dalis, tačiau kol kas nežinomi rubidžio (Rb) arba hafnio (Hf) mineralų kristalai. Tarp mineralų kristalų ypač paplitę yra Si, Al, Fe, taip pat žemės šarminių bei šarminių metalų (Ca, Mg, Na ir K) deguonies junginiai. Daugiausia randama oksidų ir silikatų kristalų [1].

Daugelis mineralų (daugiau kaip 98%) yra kristalai. Dažniausiai randami maži kristalai, bet pasitaiko ir labai didelių, sveriančių keliolika kilogramų ir net keliasdešimt tonų. Žodis kristalas senovės graikų kalboje reiškė ledą. Vėliau kristalais imta vadinti visus kietuosius taisyklingų daugiakampių formos kūnus [1].

Kristalas – tai kietasis kūnas, susidaręs gamtoje vykstant geologiniams procesams arba užaugintas laboratorijoje ir turintis geometriškai taisyklingo daugiasienio išorinę formą ir taisyklingą vidaus sandarą, t. y. jį sudarančios medžiagos dalelės (atomai, jonai arba molekulės) erdvėje yra išsidėsčiusios taisyklingai [1].

Kristalo savybė išlaikyti taisyklingą kristalo formą pasireiškia tuo, kad iš bet kurios kristalo nuolaužos ar rutulėlio, esant tinkamoms aplinkos aplinkos sąlygoms (temperatūrai ir slėgiui) persotintajame tos medžiagos tirpale ilgainiui užauga taisyklingų daugiakampių formos kristalai [2].

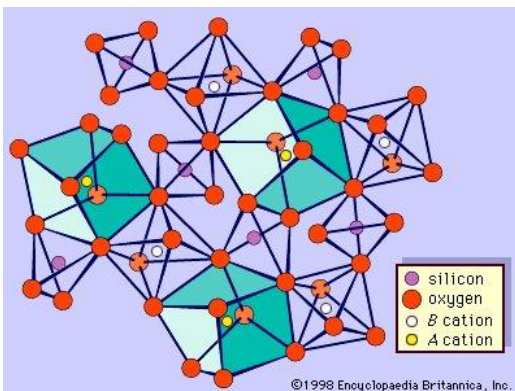
Granatas – tai silikatų klasės mineralas. Granatų pavadinimas naudojamas ne vienam mineralui apibūdinti, o visai granatų klasei. Pavadinimas granatas kilęs iš lotynų kalbos žodžio „granatus“ – grūdėtas. Taip pat turi sąsajų su granato vaisiaus grūdėliais, primenančiais granatų grupės mineralus savo spalva ir forma. Pirmą kartą pavadinimas „granatas“ atsirado 1546 metais, iki to laiko, viduramžių rankraščiuose (pradedant XIII amžiumi), jis minimas kaip karbunkulas. Manoma, kad granato pavadinimą sukūrė 1270 m. viduramžių alchemikas Regensburgo ir Kiolno vyskupas Albert Magnus, nes jis pirmasis mineralą pavadino „granato“ vardu, sulygindamas jo spalvą su granato vaisiaus spalva. Nuo 1803 m. terminas buvo taikomas daugiau kaip tuzinui įvairių mineralų, turinčių panašią cheminę sudėtį [3]. Granatai yra ortosilikatų grupės mineralai.

Dažniausiai gamtinis (natūralus) granatas nėra viena gryna medžiaga (ar mineralas), tai dažniau reiškia mineralų grupę, kurioje jos elementai tarpusavyje glaudžiai susiję. Jie sudaro tarpinius mineralus, o kartais gali ir įsiskverbti į kitą mineralo kristalą. Granatų grupės mineralai fizikinėmis

savybėmis tarpusavyje skiriasi, tačiau nelabai žymiai [4]. Kristalinę granato struktūrą pirmasis aprašė Menzer 1928 [5].

Granatai susideda iš nepriklausomų, deformuotų SiO_4 tetraedrų grupių, kurių kiekviena, siejantis kampais, yra susieta su iškraipytais BO_6 (pvz., aliuminio(III) ir (arba) geležies(III)) oktaedrais, taip sudarydama trimatį pagrindą. Tarpus užima A divalenciai metalo jonai (pvz., Ca(II) , Fe(II) , Mg(II) ir Mn(II)), todėl kiekvienas apsuptas aštuonių deguonies atomų, kurie yra deformuoto kubo kampuose. Todėl kiekvieną deguonį koordinuoja du A, vienas B ir vienas silicio katijonas (1.1 pav.). Junginio konfigūracija yra tokia, kad granatai yra izometriniai (kubiniai) [6].

Dažniausia granatai gamtoje randami kaip gerai išsikristalizavę kristalai. Tipiška kristalų forma yra 12 arba 24 kraštinių ir yra vadinami atitinkamai dodekaedrai ir (arba) tokių formų dariniai (1.2 pav.) [6].



1.1 pav. Granato struktūra. Šioje granato struktūros schemoje pavaizduoti deformuoti silicio-deguonies tetraedrai ir BO_6 oktaedrai bei deformuoti kubai su centriniais A katijonais. [6]



1.2 pav. Dodekaedras, įprasta granato kristalų forma [6]

Geometriškai taisyklingos formos kristalai yra labai reti. Kartais dėl nepalankių kristalų augimo sąlygų taisyklingi daugiakampiai nesusidaro. Be to dažnai randamos tik kristalų nuolaužos. Tačiau visos nuolaužos ir netaisyklingos formos kristalai turi taisyklingą vidaus sandarą. Kristalą peršvietus Rentgeno spinduliais galima matyti, kad jį sudarančios medžiagos dalelės (atomai, jonai, molekulės) erdvėje išsidėsčiusios taisyklingai ir sudaro erdvinę gardelę. Ši taisyklinga vidaus sandara ir lemia jo geometriškai taisyklingą išorės formą [1].

Granato sudėtis tampa visiškai aiški tik atlikus cheminę analizę arba panaudojus diferencinės terminės analizės (DTA) metodą, pagrįstą cheminių ir fizinių pokyčių, atsirandančių dėl šilumos panaudojimo, tyrimu. Nepaisant

to, daugelyje uolienu granatas gali būti preliminariai įvardintas dėl tikėtinos sudėties tik atlikus makroskopinį tyrimą, atsižvelgiama į jo spalvą [6].

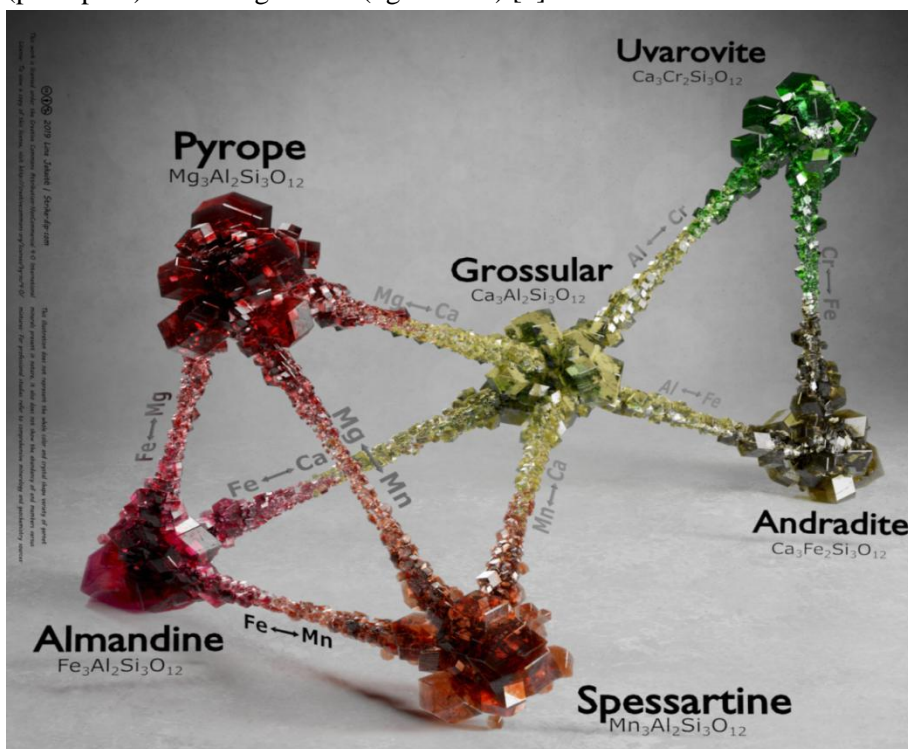
Nuostabūs raudoni granatai, dažnai sutinkami senovinėje juvelyrikoje. Ir kaip įprasta granatam būdinga šilta ir sodri raudona spalva. Tačiau vis didesnį susidomėjimą sukelia kitų spalvų granatai. Labiausiai vertinami itin spindintys žalios spalvos granatai, patrauklūs gelsvos, rožinės spalvos ir bespalviai granatai. Mažai žmonių žino, kad granatai būna kitų ryškių ir gražių spalvų [6].

Kas yra silikatai?

Silikatai (lot. *silex* (kilm. *silicis*) – titnagas), silicio rūgščių druskos, kurių molekulėje yra vieno arba kelių skirtingų metalų katijonai. Silikato gardelės svarbus elementas yra tetraedro struktūros grupė SiO_4^{4-} . Šios grupės gali būti susijungusios į žiedus, grandines, juostas, sudaryti plokščius dvimačius sluoksnius ir karkasinės struktūros trimačius darinius. Cheminiai elementai silikatų molekulėje susijungę joniniu, kovalentiniu, koordinaciniu, vandeniliniu ar kitais ryšiais. Visų šių struktūrų granatai randami gamtoje, taip pat gaunami sintezės būdu. Gamtiniai silikatai yra mineralų klasė. Iš pavienių SiO_4^{4-} grupių sudaryti ortosilikatai pvz., olivinas $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$, cirkonas ZrSiO_4 , granatai $\text{M}_3^{\text{II}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$; čia M^{II} – Mg, Ca, Fe(II), Mn(II), M^{III} – Al, Fe(III), Cr(III), V(III), iš dvigubųjų – pvz., tortveitas $(\text{Sc,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Žiedinės sandaros silicio molekulėje yra 3, 4, 6, 8, 9 ir 12 SiO_4^{4-} grupių, pvz., volastonitą $(\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9))$ sudaro 3, berilą $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ – 6 grupių žiedai [7].

1.1. Pagrindinių granatų grupės mineralų klasifikacija

Pagrindiniai granatų grupės mineralai tai piropas, almandinas, špessartinas, uvarovitas, grosuliaras ir almandinas (1.3 pav.). Granatų klasifikacija, einant metams, kito. Vienos iš pirmųjų granatų grupės mineralų klasifikacijų tai buvo suskirstymas į dvi eiles, tai almandino (piropas, almandinas ir špessartinas) ir andradito (grosuliaras, andraditas ir uvarovitas) eilės [8]. Pagal šias išskirtas eiles, ši klasifikacija vėliau ženkliai nepasikeitė. Keitėsi tik pavadinimas almandino eilė tapo piralspitų eile, o andradito eilė – ugranditų eile. Šių grupių pavadinimas susideda iš pirmų grupę sudarančių mineralų raidžių ir galūnės – itas (piropas + almandinas + špessartinas + itas = piralspitas ir uvarovitas + grosuliaras + andraditas + itas = ugranditas). Pagal cheminę sudėtį granatai skirstomi į dvi grupes, tai aliuminio granatus (piralspitai) ir kalcio granatus (ugranditus) [9].



1.3 pav. L. Jakaitės kurta spalvota granatų schema [10].

1.2. Granatų mineralų susidarymo sąlygos, paplitimas ir jų panaudojimas uolienų tyrimuose

Granatai susidaro įvairiose magminėse ir metamorfinėse uolienose, kaip dažnas uolienas sudarantis ar akcesorinis mineralas. Tačiau juvelyriniai granatai, tokiais kiekiais, kurie atitinka telkinio sąvoką, susidaro tik tam tikrose uolienose, tam tikrų geologinių procesų metu. Itin vertinamos juvelyrikoje ugranditų atmainos, kurios būdingos skarnoms. Granatas ultrabazinėse uolienose aptinkamas dažniausiai serpentinizuotuose pikrituose ir peridotituose. Šiose uolienose paprastai aptinkamas piropas ir uvarovitas. Titano turintys granatai randami šarminėse uolienose kaip nefelininiuose sienituose [9].

Geotermobarometrijoje granatų grupės mineralai yra pagrindiniai mineralai išsiaiškinant vulkaninių ir magminių uolienų genezę. Difuzija granatuose yra santykinai lėta, palyginus su kitais mineralais, ir granatai yra palyginti atsparūs pakitimams. Atskiri granatai paprastai išsaugo sudėties zoniškumus, kurie yra naudojami interpretuojant temperatūros ir laiko istoriją uolienos, kurioje jis augo. Granato grūdai, kuriuose nėra sudėties zoniškumo, dažniausiai yra aiškinami kaip homogenizuoti dėl difuzijos proceso, ta homogenizacija atspindi talpinančių uolienų kitimo laike istoriją [11].

Granatai taip pat yra naudojami nustatant metamorfizmo facijas uolienose. Pavyzdžiui, eklogitas gali būti apibrėžtas kaip bazaltinės sudėties uoliena, tačiau iš esmės susidedanti iš granato ir omfacito. Granatas piropas yra santykinai aukšto slėgio metamorfinėse uolienose, kaip apatinė pluta ir Žemės mantija. Peridotite gali būti plagioklazo ar aliuminingo špinelio arba granato piropo, kiekvieno iš jų buvimas apibrėžia slėgio – temperatūros reikšmių ribas, kuriomis gali susidaryti to mineralo pusiausvyrą su olivinu ir piroksenu. Taigi, granatiniai peridotitai turėjo susidaryti dideliuose gyliuose. Granatinio peridotito ksenolitai ir granatai, iš dezintegravusių peridotitų, yra naudojami deimantų paieškose kaip kimberlitų indikatoriniai mineralai [9,12,13].

1.3. Granatų pavadinimų kilmė

Plinijus Vyresnysis granatą vadino karbunkulu (lot. „karbo“ – „angliukas“), kadangi mineralas buvo panašus į degantį laužą angliuką. Pirmą kartą pavadinimas „granatas“ atsirado 1546 metais, iki to laiko, viduramžių rankraščiuose (pradedant XIII amžiumi), jis minimas kaip karbunkulas. Yra

manoma, kad Regensburgo ir Kiolno vyskupas Albertus Magnus, viduramžių alchemikas 1270 m. sukūrė granato pavadinimą, jis pirmasis mineralą pavadino „granato“ vardu, sulygindamas jo spalvą su granato vaisiumi [3].

Net dviems granatams (piropui ir grosuliarui) pavadinimus suteikė A. Verneris [14,17].

Piropas ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) pavadinimas kilęs iš graikų kalbos žodžio, kuris reiškia „ugnis“. Pirmą kartą šią atmainą taip pavadino 1803 m. A. Verneris. Kartais šie granatai vadinami Bohemijos granatais, pagal seną vokišką vakarų Čekijos pavadinimą [14].

Almandinas $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ pavadinimas kilęs nuo Alabandos vietovės Turkijoje, kur buvo išgaunami „alabandos karbunkulai“, aprašyti dar Plinijaus 77 m. pr. Kr. Pavadinimą 1546 m. suteikė Georgas Agrikola [14].

Rodolitas ($Fe_3Al_2(SiO_4)_3$) pavadintas nuo graikų kalbos žodžio „rhodon“, reiškiančio „rožinė spalva“, pagal jam būdingą rausvą atspalvį [15].

Spesartinas ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$) pavadintas nuo Špesarto vietovės Vokietijoje, 1832 m. pavadinimą davė F. Biodanas [14].

Mėlynasis spalvą keičiantis granatas ($Mg,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$) tai piropo ir spesartino mišinys, kuris saulės šviesoje yra raudonos spalvos, o prie dirbtinio apšvietimo mėlynai žalios arba pilkai žalios spalvos. Pirmą kartą aprašytas 2018 m. J. Moriarty ši granatą pirmą kartą atrado 1988 m Šri Lankoje. Pagal prasmę tikslesnis jo vardas būtų aleksandritinis granatas. Tai pirmasis ir vienintelis žinomas mėlynojo granato pavyzdys. Šis granatas yra piropo – spesartino mišinys [16].

Uvarovitas $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$ – H. Hesas 1832 m. pavadino grafo Sergejaus Semenovičiaus Uvarovo, Sankt – Peterburgo Rusijos mokslų akademijos prezidento, garbei [14].

Grosuliaro ($Ca_3Al_2(SiO_4)_3$) pavadintas 1811 m. A. Vernerio dėl panašumo savo šviesiai žalia spalva į agrasto uogą *R.grossularia* [17].

Hidrogrosuliaras $Ca_3Al_2(SiO_4)_2(OH)_4$ – pavadintas dėl hidroksido (OH), iš dalies pakeičiančio silicio dioksidą [18].

Tsavoritas pirmą kartą išgautas buvo Kenijoje 1968 m. po to rastas ir Tanzanijoje [19,20].

Hesonitai yra pavadinti nuo graikų kalbos žodžio „hesson“ reiškiančio „prastesnis“, dėl mažesnio kietumo, palyginti su kitomis granatų rūšimis [21].

Andraditas ($Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$) buvo pavadintas Brazilijos mineralogo José Bonifácio de Andrada e Silva garbei 1868 m, nes jis aptiko gelsvai pilką mineralą ir pavadino jį allochroit (d' Andrada 1800 m.) [22].

Demantoidas (andradito atmaina) pavadinimą suteikė Nilsas Gustafas Nordenskiöldas iš archajiško vokiško žodžio “demant” reiškiančio deimantas, dėl demantoidams būdingo deimantinio blizgesio [23].

Topazolitas (andradito atmaina) dėl panašumo į mineralą topazą buvo pavadintas topazolitu [24].

Vaivorykštinis granatas pavadintas dėl savo spalvos, nes priklausomai nuo žiūrėjimo orientacijos kristalo paviršiaus spalva yra kaip vaivorykštė, turi daug spalvų. Spalva keičiasi nuo vienos spalvos iki vaivorykštės spalvų, spalva keičiasi sukant kristalą jo paviršius irizuoja [25].

Kimceitas ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{AlO}_4)_2$) – **Kerimacito** analogas [26].

Kerimasitas ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) – pavadintas nuo Kerimasi ugnikalnio, Tanzanijoje [27].

Goldmanitas ($\text{Ca}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$) buvo pavadintas amerikiečių nuosėdinių uolienų petrologo Marcus Isaac Goldman (1881 – 1965) garbei [28].

Morimotoitui ($\text{Ca}_3(\text{TiFe}^{2+})(\text{SiO}_4)_3$) vardą davė 1925 m Osaka universiteto dr. Nobou Morimoto garbei dėl jo nuopelnų mineralogijoje ir kristalografijoje. Pavadinimas buvo patvirtintas Tarptautinės mineralogijos asociacijos 1992 m. liepos mėn. [29]. Pirmą kartą aprašyti Henmi et al. 1995, kuris pateikė statistinį apskaičiavimo modelį [30].

Šorlomitas ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) – pavadinimas kilęs nuo labai didelio panašumo į turmalino mineralą [31].

Karderitas ($\text{Mn}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$) pirmą kartą aprašytas 1959 m. nuo tada ir yra patvirtintas šis pavadinimas. Karderito (Carderite) pavadinimas buvo taikomas pirmiausia uolienai kurioje jis buvo, po to suteiktas vyraujančiam mineralui, taip pavadintas jį aprašiusio Indijos geologo James Calder garbei [32].

Hibšitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) – pavadinimą suteikė Felix Cornu 1905 m Josef Emanuel Hibsche garbei. Pavadinimą patvirtino 1983 m. [33].

Katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) – pavadintas Japonijos mineralogo Akira Kato garbei, pavadinimas patvirtintas 1982 m. [34].

Knoringitas ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) – pavadintas Anglijos, Lydso universiteto, Oleg Knoring (1915-1994) garbei. Pavadinimas patvirtintas 1968 m. [35].

Majoritas ($\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$) – J. V. Smitas ir B. Masonas 1970 metais pavadino Alano Majoro, kuris dirbo Australijos Nacionalinio universiteto, Geofizikos ir geochemijos skyriuje [36].

1.4. Granatų susidarymo sąlygos

Piropas ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) dažnai aptinkamas magminės kilmės uolienose, sprogo vamtzdeliuose, upių vagose ir upių santalkose, bazaltuose, eklogituose, erupcinėse uolienose, gneisuose, hiperstenuose, kimberlituose, peridotituose ir jų dūlėjimo produktuose, serpentinituose, sutinkamas ultrabazinėse uolienose [37]. Grynas piropas dar nerastas, gamtoje sutinkamas kaip mišinys su almandinu ir spesartinu. Dažniausiai sutinkamas magminėse uolienose ir serpentinizuoituose peridotituose arba kimberlituose asociacijose su deimantu, serpentinu, špineliu, piroksenais ir olivinu. Randamas daugelyje pasaulio šalių (1.4 pav.). Tradicinės kasyklos ir apdirbimo vietos yra Čekijoje Bohemijoje („Bohemijos granatai“), kur sąrašynų telkiniai užima maždaug 70 km² plotą. Kitos žymios radimvietės yra Pietų Afrikos Respublikoje, ypač Kapo provincijoje („Kapo rubinai“). Nedidelių telkinių yra Rusijoje, ypač Jakutsko regione, kur jie randami kartu su deimantais. JAV daugiausia piropų aptinkama Kolorado ir Arizonos valstijose, iš kurių žinomiausias – „Arkanzaso rubinas“. Piropų yra rasta Brazilijoje, Venesueloje, Argentinoje, Pietų Indijoje, Šiaurės Italijoje, Austrijoje, Vokietijoje, Čekijos Respublikoje, Didžiojoje Britanijoje, Kinijoje, Australijoje (1.4 pav.). Dėl didelio tankio ir mechaninio atsparumo granatai (ypač *piropas* ir *almandinas*) gausiai kaupiasi aliuviniuose, ežerų bei jūrų priekrančių sąrašynuose [8,9,38].



1.4 pav. Piropo radimvietės [39]

Almandinas $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ sutinkamas kristaliniuose skalūnuose, amfibolituose ir gneisuose, kurie susidarė molingose uolienose regioninio metamorfizmo sąlygomis. Almandinas gausiai randamas Pietų Indijos ir Šri Lankos brangakmenių karjeruose, dėl to jis kartais vadinamas „Ceilono rubinu“. Kai atspalvis pereina į violetinį, akmuo dažnai vadinamas „Sirijos granatu“, šis pavadinimas kildinamas iš senovinio Sirijos miesto Pegu.

Neseniai dideli almandino telkiniai rasti Australijos šiaurės rytų teritorijoje ir pavadinti „Australijos rubinu“. Gražus rombinis dodekaedras akmenis skalūne randamas Cilertalyje, Tirolyje. Almandinas randamas: kalnų ir kalnynų irimo vietose, metamorfinėse uolienose, kurios yra nuosėdinės kilmės. Rūgščiose intruzinėse ir efuzinėse uolienose, skalūnuose ir gneisuose susidariusių iš regioninio metamorfizmo paveiktų molingų uolienu, žėručio skalūnuose, eklogituose, auksinguose sūnašynuose, pegmatituose, granituose, serpentinituose, kontaktinėse metamorfinėse uolienose. Almandinas, kuriame geležies oksidas iš dalies pakeistas magniu, randamas Luizenfelde, Vokietijoje, Rytų Afrikoje bei JAV, Kanadoje, Italijoje, Slovakijoje, Austrijoje, Pakistane yra daug vietovių, kur slūgso geros kokybės almandinai. Mineralo kristalai randami šalia Fort Vrangelio, Aliaskoje kartais būna įsiterpę į žėručio skalūną. Garsūs akmenys iš Madagaskaro, Čekijos, Nigerijos bei Rusijos (1.5 pav) [6,8].



1.5 pav. Almandino – spesartino radimvietės [41].

Rodolitas ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) sutinkamas kartu su piropu ir almandinu. Šis granatas randamas Brazilijoje, Birmoje (Mianmare), Kinijoje, Kenijoje, Madagaskare, Mozambike, Šri Lankoje, Tanzanijoje, JAV ir Zimbabvėje [40].

Spesartinas ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) randamas metamorfizuotose mangano turinčiose uolienose, riolituose, skarnose, metamorfinėse uolienose ten, kur į Žemės gelmes patenka mangano junginių turtingų nuosėdinių uolienu, granituose, granitiniuose pegmatituose, žėručio skalūnuose, kvarcituose, riolituose ir uolienose su padidintu Mn kiekiu asociacijose su rodolitu, kvarcu, ir sfaleritu. Spesartinas mažiau paplitęs granatas. Dideli oranžinio atspalvio juvelyrinės kokybės kristalai randami Minas Žerajo vietovėje (Brazilija) ir Madagaskare, Australijoje (1.5 pav.) [6,8].

Mėlynasis spalvą keičiantis granatas ($(\text{Mg},\text{Mn})_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) buvo rasti Madagaskare, Rytų Afrikoje (Tanzanijoje ir Kenijoje) ir Šri Lankoje [15,42].

Uvarovitas $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ – pagrindinis serpentinitų ir chromo turinčių metamorfinių uolienu rodiklis. Titano turintys granatai randami šarminėse uolienose kaip nefelininiuose sienituose. Uvarovito granatų taisyklingi kristalai gan dažnai randami asociacijoje su: chromšpinelidų ir chromo chloritų tuštumose (pagrindė plyšiuose) chromo geležies radimvietėse ir ultrabazinėse vulkaninėse uolienose (Saranobckoie telkinyje Urale). Uvarovitas randamas chromo rūdų kasyklose, Rusijoje Biserske (Uralas), Kvebeko provincijoje Kanadoje, o taip pat Italijoje, Slovakijoje, Šveicarijoje, Kinijoje, Japonijoje, Australijoje, Indijoje Pik – Psete Prancūzijoje ir PAR(1.6 pav) [8].



1.6 pav. Uvarovito radimvietės [43].

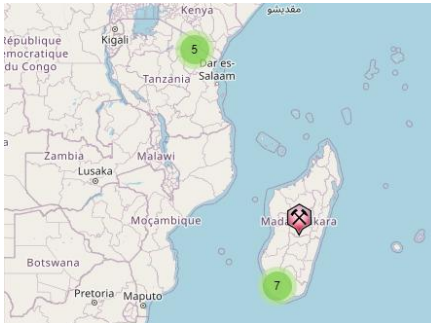
Grosuliaras ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) randamas: asbesto karjeruose, skarnose, sąnašnuose kartu su cirkonais, skalūnuose, gyslose ir nefelininiuose sienituose. Jis sutinkamas kontaktinio ir regioninio metamorfizmo klintyse asociacijose kartu su volastonitu, kalcitu, vezuvianu, diopsidu ir epidotu. Reikšmingiausios radimvietės Meksikoje (Mondos) ir PAR (Transvalyje) [8].

Hidrogrosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ randamas efuzyvų kontaktuose, chromito plyšiuose, dėl Žemės plutos judesių plyšių paviršiai slysta vienas kitu. Randamas Rusijoje (Viliujaus upėje), Švedijoje, Didžiojoje Britanijoje, Siaudo Arabijoje, Vokietijoje, Japonijoje, Australijoje ir JAV (Kalifornijoje, Vašingtone) (1.7 pav.). Pietų Afrikos Respublikoje rasti grosuliarai vadinami „Transvalio žadeitais“ [8].



1.7 pav. Hidrogrosuliario radimvietės [44].

Tsavoritas pirmą kartą išgautas buvo Kenijoje 1968 m. po to rastas ir Tanzanijoje ir Zimbabvėje (1.8 pav.). Jis randamas grafitiniuose gneisuose ir marmuruose [8,19,20,45].



1.8 pav. Tsavorito radimvietės [20]

Hesonitai randami kalkakmenio sankaupose arba aliuvinėse nuosėdose visame pasaulyje. Šri Lanka yra žinoma kaip turinti aukščiausios kokybės brangakmenius, prastesnės kokybės akmenys yra iš Indijos ir Afrikos, dar randami Brazilijoje, Kalifornijoje. Cinamoniniai hesonitai kildinami iš prieskonių šalies Ceilono dabar Šri Lankos [46].

Andraditas ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) yra tipinis mineralas kontaktinio metamorfizmo skarnose. Jis yra hidroterminės kilmės, randamas sąnašynuose, chlorito telkiniuose, gneisuose, serpentinituose, skarnose, kontaktinio metamorfizmo paveiktose klintyse, nefelininiuose sienituose, hiperstenuose [6,47]. Paprastai sutinkamas kontaktinio metamorfizmo klintyse – Frankline (JAV), serpentinitiniuose ir chloritiniuose skalūnuose – Urale (Rusija), San Benito provincijoje (JAV), Kanadoje, Meksikoje,

Islandijoje, Grenlandijoje, Čilėje, Peru, Brazilijoje, Kenijoje, Mozambike, Zaire, Namibijoje, PAR, Gvinėjoje, Maroke, Azorų salose, Ispanijoje, Italijoje, Prancūzijoje, Didžiojoje Britanijoje, Vokietijoje, Ukrainoje, Graikijoje, Švedijoje, Rusijoje, Kazachstane, Kinijoje, Japonijoje, Indijoje, Australijoje ir Naujojoje Zelandijoje, Antarktidoje (1.9 pav.).



1.9 pav. Andradito radimvietės [22].

Demantoidas (andradito atmaina) yra hidroterminės kilmės mineralas, be to randamas sąnašynuose. Svarbiausios demantoidų radimvietės yra Urale, Jakaterinburgo srityje (Bobrovskojė ir Polnevskojė), kur jie buvo kasami iki 1920 m., kol išseko ištekliai, Šveicarijoje, Italijoje, Rusijoje, Kanadoje. Dabar radimvietės vėl žvalgomos. Pavienių demantoidų rasta Italijoje, Zaire, Vokietijoje, Vengrijoje (1.10 pav.). Dažniausia gamtoje aptinkama apvalios ir ovalios formos grūdelių, kuriuos italų kalnakasiai vadina „asbesto sėklomis“. XIX amžiaus pabaigoje XX amžiaus pradžioje jie kartu su smaragdais buvo svarbiausieji rusų eksportuojami brangakmeniai [9,17].



1.10 pav. Demantoido radimvietės [48].

Topazolitas (andradito atmaina) randamas kalkakmenyje, sąnašynuose jis būna nepermatomi arba silpnai skaidrūs [49].

Vaivorykštinis granatas pirmą kartą rastas 1934 m. Adelaidės kasybos rajone, Nevadoje, JAV. Taip pat buvo rastas Meksikoje kasykloje esančioje 200 km į pietryčius nuo Hermosillo, Sonoroje, Meksikoje. Tai buvo pagrindinis jo šaltinis iki kol atrado kitą telkinį Japonijoje 2004 m. Naka prefektūros Tenkawa rajone, Osakoje rasti granatai nebuvo aukštos kokybės, tačiau 2004 m. rugsėjo mėn. J. Sugimori, rado atodangą, kurioje buvo brangakmenių, stipriai spindinčių ir palyginti skaidrių Andradito granato kristalų. Buvo atrasti keli šimtai kilogramų gerai suformuotų su išpūdinga irizacija „vaivorykštinių granatų“ kristalų. Tik nedaugelis šių kristalų gali būti laikomi brangakmeniais. 2005 m. rugpjūčio mėn. Tenkawa kaimo vietos valdžia uždraudė papildomai išgauti granatą iš šios vietovės. Šis šaltinis dabar yra uždarytas ir rinkti šioje vietoje yra griežtai draudžiama [50].

Kimceitas ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{AlO}_4)_2$) atrandamas karbonatituose. Tai – retas ugranditų grupės granatas, dažnai vadinamas tiesiog „cirkonio granatu“, kurie rasti bazaltuose, Stromboli, Aeolian Islands ir kitur (1.11 pav.) [26].



1.11 pav. Kimceito radimvietės [26].

Kerimasitas ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) – pavadintas nuo Kerimasi ugnikalnio, Tanzanijoje [27].

Goldmanitas ($\text{Ca}_3\text{V}_2(\text{SiO}_4)_3$) – randamas Australijoje, Kinijoje, Prancūzijoje, Čekijoje, Italijoje, Japonijoje ir kt. (1.12 pav.) [28].



1.12 pav. Goldmanito radimvietēs [28]

Morimotoitas ($\text{Ca}_3(\text{TiFe}^{2+})(\text{SiO}_4)_3$) randamas (1.13 pav.) su kalkitu, vezuvianitu, grosuliaru, volastonitu, hematitu, perovskitu, cirkoniū [30].



1.13 pav. Morimotoito radimvietēs [30].

Šorlomitas ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) – randamas (1.14 pav.) šarminėse vulkaninėse uolienose [31].



1.14 pav. Šorlomito radimvietēs [31].

Karderitas ($\text{Mn}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$) – randamas Otjosondu, Otjozondjupa regione, Namibijoje ir kitur (1.15 pav.) [32].



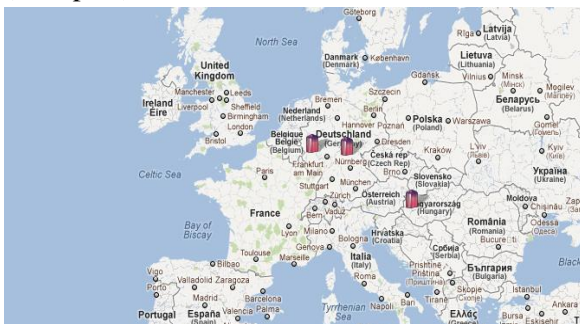
1.15 pav. Karderito radimvietės [32].

Hibšitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) – randami Mariánská Skála (Mariánska Hora; Marienberg), Usti ir Labem (Aussig), Ústí regione, Bohemia, Čekijoje (1.16 pav.) [33].



1.16 pav. Hibšito radimvietės [33].

Katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) radimvietės – Campomorto karjeros, Pietra Massa vietovė Montalto di Castro, Viterbo provincija, Latium, Italija (1.17 pav.) [34].



1.17 pav. Katoito radimvietės [34].

Knoringitas ($Mg_3Cr_2(SiO_4)_3$) – rastas (1.18 pav.) Kao kimberlitiniame vamzdelyje, Butha – Buthe srityje, Lesote [35].



1.18 pav. Knoringito radimvietės [35].

Majoritas ($Mg_3(MgSi)(SiO_4)_3$) – granatų grupės mineralas, nesosilikatas. Kietumas 7 – 7,5, spalva – ruda arba geltona. Randamas Coorara Meteorite, Eucla, Vakarų Australijoje (1.19 pav) [36].



1.19 pav. Majorito radimvietės [32].

1.5. Granatų panaudojimas

Pats anksčiausias granatų panaudojimo būdas buvo jų naudojimas pramonėje, juos smulkinant ir naudojant abrazyvams gaminti. Didžioji dauguma iškasamų granatų vis dar naudojami jiems gaminti [6,51].

Granatuose paprastai yra daug intarpų, t. y. kitų uolienuų ir mineralų fragmentų [6,50]. Granato švitrinis popierius buvo originalus šio mineralo panaudojimas (1.20 pav.). Jis taip pat naudojamas daugeliui panašių gaminių, įskaitant šlifavimo diržus, diskus ir juostas. Šiandien didžioji granatų dalis naudojama kaip šlifavimo medžiaga šlifavimui, vandens

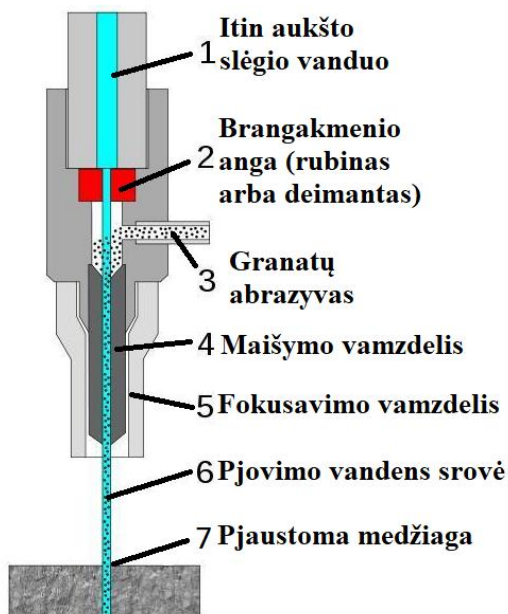
filtravimui, šlifavimo milteliams gaminti (kai nedideli granatų kristalų grūdėliai yra sutrinami) (1.21 pav.).



1.20 pav. Granatinis švitrinis popierius.

1.21 pav. Nedideli granatų kristalų grūdėliai [52]

Granatas sumalamas įvairiais dydžiais, kad būtų naudojamas kaip abrazyvas. Jis yra geras abrazyvas ir įprastas smėlio sprogdinimo pakaitalas silicio dioksido smėliui. Tokiems sprogdinimo būdams labiau tinka aliuviniai apvalesnio granato grūdai. Vandens pjovimui srove, granatas yra sumaišomas su labai aukšto slėgio vandeniu, kad būtų galima pjauti plieną ir kitas medžiagas (1.22 pav.). Iš kietosios uolienos išgautas granatas yra tinkamas vandens srovei pjauti, nes jos yra kampuotesnės formos, taigi efektyviau pjaustomos [4].

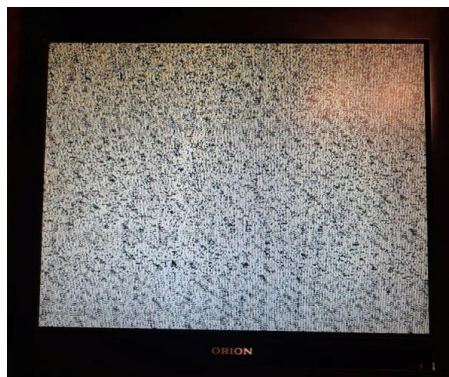


1.22 pav. Pjovimo vandens srovės schema [53].

Dar vienas iš granatų panaudojimo būdų yra jų naudojimas filtravimui (1.23 pav.). Kaip šviečiančios medžiagos naudojamos monitoriuose, ekranuose (1.24 pav.).

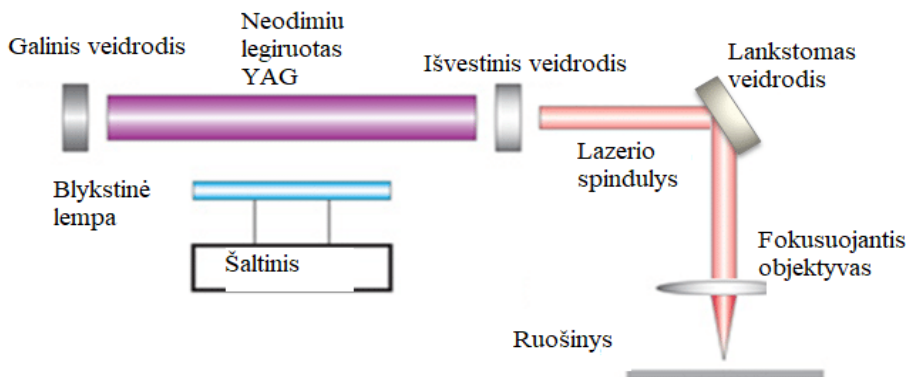


1.23 pav. Filtracijos schema [54].



1.24 pav. Granatai naudojami kaip šviečiančios medžiagos monitorių ekranuose

Junginys $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, paprastai vadinamas itrio aliuminio granatu ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG), turi kubinę granato struktūrą ir, kai yra legiruotas pereinamuoju metalu ar lantanidu, YAG tampa svarbia kietojo kūno lazerine medžiaga (1.25 pav.), plačiai naudojama liuminescencinėse sistemose, langų medžiagose, įvairiems šviesos šaltiniams ir šviesolaidinėms telekomunikacijų sistemoms. Retųjų žemių legiruoti YAG oksidai taip pat plačiai naudojami kaip fosforai katodinių spindulių vamzdeliuose, lauko spinduliavimas, vakuuminis fluorescencinis ir elektroliuminescencinis ekranas ir kaip scintiliatoriai rentgeno ir pozitronų emisijos tomografuose. Retųjų žemių legiruotos YAG medžiagos šiuo metu traukia dėmesį dėl didelio liuminescencinio efektyvumo veikiant kelių tipų spinduliams. Be to, naudojant lantanido elementus kaip aktyvatorių, itrio aliuminio granato matrica rodo spinduliuotę, kuri plinta iš artimosios infraraudonosios spinduliuotės į elektromagnetinio spektro UV diapazoną [55].



1.25 pav. Itrio aliuminio granatas yra naudojamas kietojo kūno lazeriuose [56].

Granatas paprastai laikomas brangakmeniu. Labai daug granatų yra skaidrūs ir nepriekaištingi, kad būtų galima naudoti juos kaip brangakmenius. Juvelyrikoje naudojami dėl savo įvairiaspalviškumo, patvarumo ir dėl to, kad jie yra palyginti lengvai apdorojami. Tsavoritas, demantoidas, spalvą keičiantis bei cinamoninis granatas dar nėra itin žinomi, o šie brangakmeniai kitaip nei piropas ar almandinas, yra nepaprastai vertingi ir gali būti naudojami aukštos kokybės juvelyriniams dirbiniams gaminti. Jie taip pat labai pageidaujami entuziastingų kolekcininkų [57].

Brangakmeniai dažniausia būna žalios, raudonos, geltonos ir oranžinės spalvos. JAV granatas labai plačiai žinomas. Tai Konektikuto valstybinis mineralas, Niujorko brangakmenis, o Aidaho valstijos žvaigždėtasis brangakmenis [51] (granatas su rutilo žvaigždėmis 1.26 pav.).



1.26 pav. Žiedas su žvaigždėtuju granatu.

1.6. Granatų kasyba, apdorojimo būdai ir padirbiniai

Granatus galima rasti kaip atskirus kristalus, akmenukus ar tarpusavyje suaugusius kristalus [58]. Granatai lengviau išgaunami ir apdorojami iš aliuvinių telkinių. Pavyzdžiui, Aidaho „Emerald Creek“ kasykloje granatas gaunamas iš upelių griovelių žvyro. Šie žvyrai perleidžiami per sietą, kad atmestų negabaritinį dydį, o granatas susitelktų ant didelių drėgnų stygų stalų. Granatas gabenamas į malūną galutiniam perdirbimui ir pakavimui [59-61]. Paplūdimio telkiniai, pvz., kasami Vakarų Australijoje ir Indijos pietuose, tinka nebrangiems žemės darbų būdams, naudojant grandiklius ir buldozerius. Kadangi fizinis darbas išlieka pagrindinė operatoriaus atsakomybės dalis Indijoje, mechanizuota kasyba ten teikia tik dalį kasyklos veiklos [60].

Kasybos metodai granatui išgauti skiriasi priklausomai nuo geologinės aplinkos ir uolienos, kurioje yra granatai. Kietųjų uolų vietose, tokiose kaip Bartono kasykla šiauriniame Niujorko krašte, atviros duobės metodai buvo naudojami dešimtmečius. Kinijoje kietųjų uolienų kasyba gali apimti primityvesnius metodus, įskaitant kasybą rankomis [60,61].

Apskritai perdirbimas apima sunkesnio granato atskyrimą nuo lengvesnių mineralų ir tolesnį granato atskyrimą į atskiras dydžio klases, skirtas patenkinti konkrečių rinkų poreikius. Po sutraiškymo (kurį lemia konkretaus telkinio pobūdis arba aptarnaujama rinka) rūdos paprastai plaunamos, kad medžiagos būtų atskiriamos pagal specifinį svorį. Daugelis operatorių šiam žingsniui naudoja tradicinius spiralinius klasifikatorius, kai kurie kartu su hidrodizatoriais. Bent viena įmonė naudoja flotacijos metodus granatui atskirti nuo sunkių nemagnetinių frakcijų. Dar granatingos uolienos būna smulkinamos, o po to išgryninami granatai naudojant vėjo pūtimą, magnetinį atskyrimą, sijojimą ir, jei reikia, plovimą. Gauta medžiaga džiovinama ir tada rūšiuojama tiek didelio intensyvumo magnetiniais, tiek elektrostatiniais separatoriais. Galutinai atskyrus gaunamas produktas, viršijantis 95% granato mineralų, kuriame paprastai yra mažiau kaip 0,5% kvarco pagal masę. Paskutinis gamybos etapas yra sausas sijojimas ir skirstymas į parduodamus dydžius, tada pakavimas pardavimui ir platinimui [60,61].

Piropą nesunku palaikyti rubinu ar špineliu, o jo padirbiniai gaminami iš raudonojo stiklo. Almandinas taip pat gali būti painiojamas su rubinais, ypač su Tailando, nes jų optinės savybės ir specifinis sunkis yra panašūs. Tsavoritas gali būti supainiotas su smaragdu ir chromo turmalinu [57].

Sintetiniai granatai buvo gaminami XX a. pradžioje. Labai įtakingamai atrodančių sintetinių granatų galima atrasti senuose papuošaluose [62].

1.7. Granatų charakteristika

Piropo ($\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) spalva raudona, blizgesys stikliškas. Lūžio rodiklis 1,705 – 1,785, tankis 3,65 – 3,87 g/cm³, kietumas 7 – 7,5 [14]. Grynas piropas dar nerastas, gamtoje sutinkamas kaip mišinys su almandinu ir spesartinu. Piropas su almandinu sudaro nepertraukiamą izomorfinę eilę, kurios lūžimo koeficientas ir lyginamasis svoris didėja, didėjant geležies kiekiui [37].

Almandinai ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) būna violetiniai raudoni, raudoni, raudoni su rudu atspalviu ir tamsiai raudoni (beveik juodi). Blizgesys – stikliškas, lūžio rodiklis 1,78 – 1,81, tankis 3,95 – 4,20 g/cm³, kietumas – 7,5 [14]. Kai atspalvis pereina į violetinį, akmuo dažnai vadinamas „Sirijos granatu“, šis pavadinimas kildinamas iš senovinio Sirijos miesto Pegu [6,8].

Rodolitui ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) būdingas rausvas atspalvis. Rodolitai gali būti rožinės, purpurinės, aviečių raudonos spalvos. Dažniausiai sutinkama spalva yra aviečių raudona. Kadangi rodolitas yra piropo ir almandino mišinys, jis yra panašus į abu šiuos mineralus. Geros kokybės brangakmeniai neturi matomų intarpų ir turi stiklišką blizgesį. Jų blizgesį lemia didelis lūžio rodiklis [15]. Savitasis sunkis yra apie 3,84 g/cm³, kietumas 7 – 7,5 [40].

Spesartino ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) grožis nusakomas pirmiausia jų spalva: oranžinė, raudonai oranžinė, geltonai ruda, blizgesys – stikliškas. Šviesos lūžio rodiklis 1,79 – 1,82, tankis 4,12 – 4,20 g/cm³, kietumas 7 – 7,5 [14]. Dideli oranžinio atspalvio juvelyrinės kokybės kristalai randami Minas Žeražo vietovėje (Brazilija) ir Madagaskare, Australijoje [6,8].

Mėlynasis spalvą keičiantis granatas ($\text{Mg,Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) tai piropo ir spesartino mišinys, kuris saulės šviesoje yra raudonos spalvos, o prie dirbtinio apšvietimo mėlynai žalios arba pilkai žalios. Pagal prasmę tikslesnis jo vardas turėtų būti aleksandritinis granatas. Tai pirmasis ir vienintelis iki šiol žinomas mėlynojo granato pavyzdys. Puikus patvarumas, tiek piropo, tiek spesartino granatų kietumas yra 7 – 7,5. Labai atsparus įbrėžimams. Didelė vanadžio koncentracija, su šiek tiek chromo, yra atsakinga už spalvų pasikeitimą [16].

Uvarovito ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) spalva yra smaragdiškai žalia, blizgesys – stikliškas, lūžio rodiklis 1,74 – 1,87, tankis 3,4 – 3,8 g/cm³, kietumas – 7,5 [14].

Grosuliarai ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) būna žalsvai geltoni, rudi, oranžiniai, rožiniai, šviesiai violetiniai ir rausvai rudi. Žalsvieji ar rausvieji grosuliarai paprastai nėra pakankamai skaidrūs. Jo šviesos lūžio rodiklis 1,741 – 1,748, tankis 3,60 – 3,80 g/cm³ [17].

Hidrogrosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$ tai grosuliaro atmaina. Jo spalva yra žalia, bet gali būti ir rožinė, jei yra mangano, blizgesys – stikliškas, lūžio rodiklis 1,70 – 1,74, tankis 3,45 – 3,56 g/cm³, kietumas 6,5 – 7,5 [14].

Tsavorito ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) šviesos lūžio rodiklis 1,740, savitasis svoris nuo 3,60-3,68 g/cm³, kietumas pagal Mooso skalę 7 – 7,5 [45].

Hesonitų ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) spalva nuo geltonos iki gelsvai raudonos, šviesos lūžio rodiklis 1,7626 [63]. Savitasis svoris yra 3,61 g/cm³, kietumas pagal Mooso skalę 7 – 7,5 [46].

Andradito ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) šviesos lūžio rodiklis 1,887, savitasis svoris 3,8-3,9 g/cm³, kietumas 6,5 – 7 [6,47]. Žalia andradito atmaina vadinama demantoidu, o geltonos, geltonai žalios ar geltonai rudos spalvos atmaina vadinama topazolitu.

Demantoidams (andradito atmaina) ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) būdinga žalia spalva, kuri priklauso nuo geležies ir chromo. Tobulos formos kristalai šiam mineralui nebūdingi. Dažniausia gamtoje aptinkama apvalios ir ovalios formos grūdelių, kuriuos italų kalnakasiai vadina „asbesto sėklomis“. Grūdelių didumas – nuo milimetro dalelių iki 8 – 10 mm, stambesnių pasitaiko labai retai. Prieš du šimtmečius Urale buvo iškasti du 50,5 ir 29,8 g masės demantoidai. Demantoido šviesos lūžio rodiklis 1,88 – 1,90. Kietumas 6,5, tankis 3,80 – 3,90 [63]. Nuo kitų brangakmenių demantoidai skiriasi aukštu lūžio rodikliu ir jam būdingais rutilo adatų tarpais. Daugumai mineralų tarpai menkina jų vertę, tačiau ne šiam mineralui, tik jam būdingi tarpai vadinami „arklio uodegomis“ jo vertę tik kelia. Dėl nedidelio kietumo jie dažniausiai naudojami vėriniams, auskarams ir kitiems pakabinamiems papuošalams, kur mažesnis pavojus juos subraižyti. Šlifuojant suteikiama briliantinė, rečiau pakopinė forma. Optinės savybės šlifuoatą akmenį daro labai gražų. Demantoidai – vertingiausi iš visų granatų. XIX amžiaus pabaigoje XX amžiaus pradžioje jie kartu su smaragdais buvo svarbiausieji rusų eksportuojami brangakmeniai [9,17].

Topazolitas ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) tai andradito atmaina. Tankis 3,70 – 4,10. Šviesos lūžio rodiklis 1,855 iki 1,895 [35].

Vaivorykštinis granatas ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) tai andradito atmaina, dauguma kristalų yra visiškai nepermatomi [36]. Mikroskopinis tyrimas rodo, kad yra gana sudėtinga plokštinė arba plonasluoksnė struktūra. Šie kintantys mikroskopiniai sluoksniai yra šiek tiek skirtingos sudėties ir skirtingo pločio. Kai kurie sluoksniai yra beveik grynai andraditai, kiti – andraditai su grosuliaru komponentu. Šie mikroskopiniai sluoksniai susidarė dėl kristalų ataugimo, iškraipymų ir galbūt susigiminiavimo. Ši sudėtinga struktūra yra atsakinga už paviršiaus irizavimą (vaivorykštės spalvas) [50].

Kimceitas ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{AlO}_4)_2$) – **Kerimasito** analogas. Tamsiai rudas. Kietumas pagal Mooso skalę 7 [26].

Kerimasito ($\text{Ca}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) spalva nuo šviesiai rudos iki tamsiai rudos. Savitasis svoris $4,105 \text{ g/cm}^3$, lūžio rodiklis 1,945 [27].

Goldmanito ($\text{Ca}_3\text{V}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$), spalva – žalia, rusvai žalia, kietumas pagal Mooso skalę 6-7, savitasis svoris $3,77 \text{ g/cm}^3$ blizgesys stikliškas [28].

Morimotoito ($\text{Ca}_3(\text{TiFe}^{2+})(\text{SiO}_4)_3$), spalva – juoda, kietumas pagal Mooso skalę 7,5, savitasis svoris $3,75 - 3,8 \text{ g/cm}^3$ [30].

Šorlomito ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2(\text{SiO}_4)(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)_2$) spalva – pilkai juoda, juoda, gali būt pilkai mėlyna, kietumas pagal Mooso skalę 7 – 7,5, savitasis svoris $3,77 - 3,862 \text{ g/cm}^3$, šviesos lūžio rodiklis 1,94 – 1,98 [31].

Kalderito ($\text{Mn}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2(\text{SiO}_4)_3$) spalva – nuo tamsiai rausvai rudos iki tamsiai gelsvos, rudai geltonos spalvos [32].

Hibšito ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) spalva – dažniausiai bespalvis, šviesiai geltonas, gali turėti pilkų atspalvių nuo žalios iki melsvai žalios, taip pat gali būti nuo dūmų pilkos iki juodos spalvos. Kietumas pagal Mooso skalę 6,5, savitasis svoris $3,06 - 3,28 \text{ g/cm}^3$ [33].

Katoitas ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$) – bespalvis. Kietumas pagal Mooso skalę yra 5 – 6 [34].

Knoringito ($\text{Mg}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$) spalva – žalia, mėlyna. Kietumas pagal Mooso skalę 6 – 7 [35].

Majorito ($\text{Mg}_3(\text{MgSi})(\text{SiO}_4)_3$) spalva – ruda, geltona [36].

1.8. Ankstesnių tyrimų apžvalga

Granatas tai nėra vienas mineralas, tai plati mineralų grupė pasižyminti cheminės sudėties ir spalvų įvairove. Granatų grupės mineralai tyrinėti jau Plinijaus Vyresniojo laikais.

Optinės absorbcijos tyrimai uvarovito granatuose buvo atlikti jau 1970 m. Cr^{3+} absorbcijos spektrus uvarovito granate 1970 m aprašė S. V. J. Lakshman ir B. J. Reddy. Šie autoriai tyrė uvarovitą toliau siekdami išsiaiškinti, ar stebimos juostos yra dėl chromo jonų ar kitų jonų. Jiems po ilgų tyrimų 1974 m pavyko nustatyti, kad jų stebimos granato uvarovito juostos priklauso Cr^{3+} oktaedrinėje sistemoje su trigonometriniu iškraipymu [64].

Granatai pradėti sintetinti XX a. F. A. Hummel pirmasis aprašė uvarovito sintezę dar 1950 m, tačiau jo pateiktą metodiką 1959 m paneigė kiti amerikiečių mokslininkai [65,66]. 1981 m. SSRS mokslininkas Fursenko aprašė chromo turinčių ($\text{Mn}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ir $\text{Fe}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) granatų sintezes [67].

Jau 1989 m. Juan Carda ir kiti aprašė uvarovito sintezę žurnale *Journal of the American Ceramic Society* kai, uvarovitą sintetino keramikiniu metodu ir formuojant gelius, sintezei naudojant koloidinį silicio dioksidą arba TEOS [68].


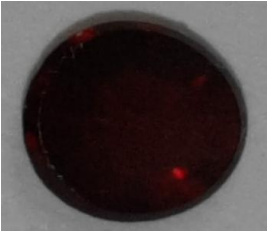


Lietuvos mokslininkų atliktos granatų mineralų sintezės pradėtos publikuoti nuo XXI a. A. Leleckaitė ir A. Kareiva vieni iš pirmųjų aprašė granatų struktūros junginių sintezes vandeniniu zolių gelių metodu žurnale *Optical Materials* [69].


Granatas tai nėra vienas mineralais, tai artimai susijusi mineralų grupė. Visi granatų grupės mineralai turi panašias fizines savybes ir kristalų formas, tačiau jų cheminė sudėtis yra skirtinga.

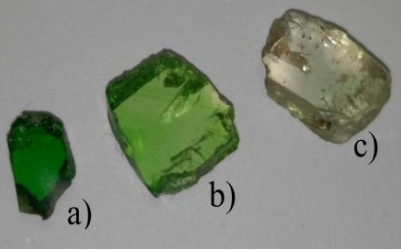


Granatų grupės mineralus įvairūs autoriai savo darbuose mini labai dažnai. Gan dažnai pateikia trumpus aprašymus apie granatų grupės mineralus, jų genezę [8,9,11,47,70,71]. 2001 m. pirmą kartą aprašytos granatų grupės mineralų atmainos, jas pirmasis aprašė Bukanovas [47].

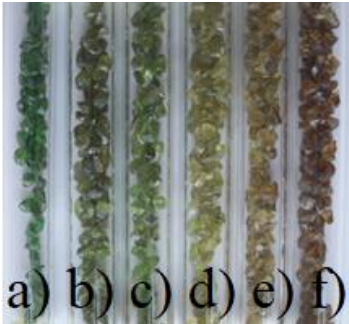
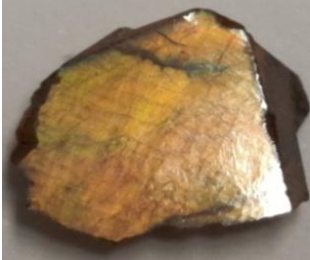
2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Tyrimams naudoti granatai

Mėginio numeris	Nuotraukos	Pavadinimas (įsigijimo metu) ir apibūdinimas
1 mėginys		Piropas Radimvietė Rusija Mineralo plokštelės storis 2,5 mm Spalva raudona (vyšninė raudona) Masė 0,3699g Intarpai: pavieniai, maži juodos spalvos
2 mėginys		Almandinas Radimvietė Indija Storis 1mm Spalva tamsiai raudona Masė 0,0190g Intarpai: pavieniai, maži juodos spalvos
3 mėginys		Rodolitas Radimvietė Indija Mineralo storis 1mm Spalva rožinė Masė 0,0349g Intarpai: pavieniai, maži juodos spalvos
4 mėginys		Spesartinas Radimvietė Indija Mineralo plokštelės storis 2 mm Spalva geltonai ruda Masė 0,6762g Intarpai: su juodos spalvos intarpais

5 mėginys		<p>Mėlynasis spalvą keičiantis granatas Radimvietė Mineralo storis 3 mm Spalva nuo mėlynai ar pilksvai žalios iki rausvos Masė 0,2944g Intarpai</p>
6 mėginys		<p>Uvarovitas Radimvietė Rusija Mineralo storis 1,2 mm Spalva žalia Masė 0,0149g Intarpai nėra</p>
7 mėginys		<p>Grosuliaras Radimvietė Kenija - Tanzanija Mineralo plokštelės storis 2 mm Spalva šviesiai žalia, matinė Masė 0,0942g Intarpai: nesimato, neskaidrus</p>
8 mėginys		<p>Bespalvis grosuliaras Radimvietė Indija Mineralo storis 3 mm Spalva bespalvis, stikliškas Masė 0,2008g Intarpai: nėra</p>
9 mėginys		<p>Hidrogrosuliaras Radimvietė Rusija Labai maži kristalai su daug juodų intarpų</p>

<p>10 – 12 mėginiai</p>		<p>Tsavoritai Radimvietės: Tamsiai žalias tsavoritas Tanzanija Vidutinio žalumo tsavoritas Kenija Šviesiai žalias tsavoritas Kenija Mineralų plokštelių storis 2 mm Masė: Tamsiai žalias tsavoritas 0,0979g Vidutinio žalumo tsavoritas 0,2616g Šviesiai žalias tsavoritas 0,2835g Intarpai: šviesiai žaliame tsavorite gausu smulkių tamsių intarpų</p>
<p>13 – 15 mėginiai</p>		<p>Hesonitai: Radimvietė: Oranžinis hesonitas Sri Lanka Rausvas hesonitas Indija (Orisa) Cinamoninis granatas Sri Lanka Oranžinio ir raudono hesonitų mineralų plokštelių storis 2 mm Cinamoninio hesonito storis 4,5mm Masė: Oranžinis hesonitas 0,3068 Rausvas hesonitas 0,1288g Cinamoninis granatas 0,288g Intarpai: visuose trijuose yra keli maži juodi intarpai</p>
<p>16 mėginys</p>		<p>Andraditas Radimvietė Rusija Mineralo storis 3 mm Spalva pilkai žalia Masė 0,2114g Intarpai : gausu mažų juodų intarpų</p>

17, 18 mėginiai		Demantoidai ir topazolitai Radimvietės Rusija mineralų storis 1 mm Spalva demantoidai žali, gelsvai žali Topazolitai gelsvai rudi, rusvi, rudi. Masė demantoido 0,0110g Topazolitų 0,0117g Intarpai “plika“ akimi nesimato
19 mėginys		Vaivorykštinis granatas Radimvietė Japonija Mineralo plokštelės storis 2 mm Spalva paviršinė irizacija Masė 0,2759g Intarpai: nesimato, nes neskaidrūs

2.2. Cheminė analizė

Skenuojamasis elektroninis mikroskopas vaizdą formuoja objekto paviršių skenuodamas elektroniniu zondų (elektronų spinduliu). Skenuojamojo elektroninio mikroskopo skiriamoji geba ir ryškumo gylis gerokai didesni, palyginti su optiniu mikroskopu, be to, galima gauti papildomos informacijos apie tiriamojo objekto cheminę sudėtį, kristalografinę sandarą, magnetinio ir elektrinio lauko pasiskirstymą paviršiuje [72]. Norint atlikti SEM analizę, nemetaliniai bandiniai turi būti padengti aukso sluoksniu, kad jų paviršius taptų laidus. Tamprioji elektronų sklaida atsiranda dėl elektronų susidūrimo su teigiamais branduoliais. Esant šiai sąveikai elektronų energija pakinta mažai, bet stipriai pakinta momentas, todėl elektronų sklaida (taip pat ir atgalinė – atspindėtųjų elektronų sklaida) gali vykti įvairiais kampais. Nuo skirtingų branduolių atspindėti elektronai turi skirtingą energiją, todėl gaunamas tamsių ir šviesių šešėlių vaizdas [73].

2.2.1. Cheminė analizė su SEM Quanta 250

Prietaisai ir priemonės: tyrimo metu naudota skenuojantis elektroninis mikroskopas (SEM) *Quanta 250* (2.1 pav.), mėginių dengimo metalais

aparatas Emitech SC7620 Mini Sputter Coater su CA7625 dengimo anglimi priedu, INCA programinė įranga. Prietaisai yra Gamtos tyrimų centre.

SC7620 yra kompaktiškas pradinio lygio SEM purškiklis. Kartu su pasirinkamu SC7620-CF anglies pluošto garinimo priedu tai idealus nebrangus SEM purškimo ir anglies dengimo sistemos paketas [74]

INCA įrankiai naudojami įvairių prietaisų kūrimui ir bandymui, taip pat elektroniniu būdu valdomų sistemų patvirtinimui ir kalibravimui transporto priemonėje, bandymų stende arba virtualioje kompiuterio aplinkoje. Priemonės visame pasaulyje naudojamos daugiau nei 30 000 įrenginių vystymo ir gamybos projektuose. Įrankiai siūlo daugybę funkcijų, įskaitant išankstinę funkcijų modelių kalibravimą kompiuteryje, įvairių prietaisų blykstės programavimą, matavimo duomenų analizę, kalibravimo duomenų valdymą ir automatinį įvairių prietaisų parametrų optimizavimą. Gautus kalibravimo ir matavimo duomenis galima nuolat apdoroti ir įvertinti [75]. Tyrimo metu INCA programa naudota matavimo duomenų analizei.

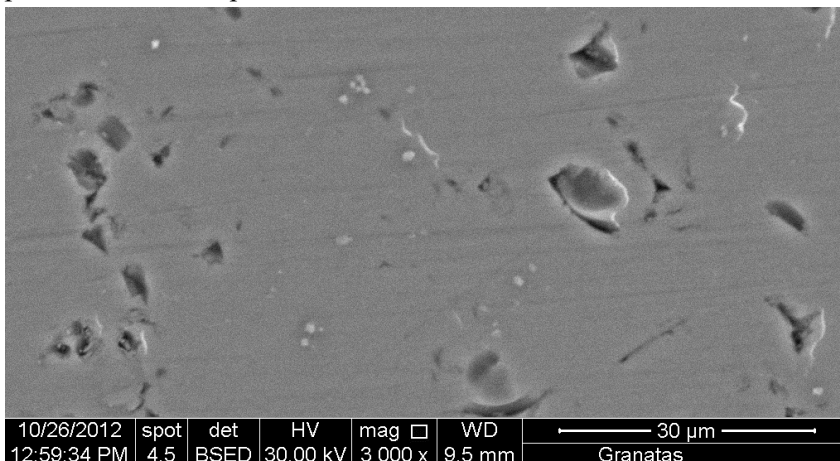


2.1 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas su mikroanalizatoriumi Quanta 250 vaizdas [76]

Darbo metodika: buvo naudojamas standartinis metodas. Mėginiai įdedami į skenuojantį elektroninį mikroskopą ir dirbama su INCA programa.

Darbo eiga: tyrimas pradedamas nuo pritvirtinamų pavyzdžių. Mineralas pritvirtinamas taip, jog viršuje būtų kuo lygesnė, horizontali plokštuma. Toliau seka granatų grupės mineralų dengimas anglimi su mėginių dengimo metalais aparatu Emitech SC 7620 Mini Sputter Coater su CA 7625 dengimo anglimi priedu.. Įstačius bandinius yra įjungiamas aukštas vakuumas, kameros slėgis 60 Pa, prietaise pakeliame temperatūrą. Granatų tyrimai atliekami kai įtampa yra 30 000 kV, pasirinkame detektorių BSED (2.2 pav.). Darbas tęsiamas INCA programoje.

INCA programa cheminių elementų kiekius pateikia atominiais procentais lentelės pavidalu.



2.2 pav. Granatas skenuojančio elektroninio mikroskopo kompiuterio ekrane.

2.2.2. Cheminė analizė su TM 4000 Plus, Hitachi

Prietaisai ir priemonės: cheminei analizei atlikti, buvo naudojamas skenuojantis elektroninis nuskaitymo mikroskopas TM 4000 Plus, Hitachi, kuriame papildomai integruotas rentgeno spindulių spektrometras (2.3 pav.). Prietaisas yra Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Darbo eiga: pirmiausia ant padėklo pritvirtiname mineralą. Padėkliuką įdedame į SEM. Uždarome aparatą ir išsiurbiamo orą. Naudojant programinę įrangą išsididiname vaizdą ir pasirinktame taške paleidžiame elektronų srautą. Kiekvienas pavyzdys buvo matuojamas 4–5 kartus. Spartinanti įtampa 15 kV, vaizdo signalas – atgalinis išsklaidytas elektronas (GSE), elektronų šaltinis – iš anksto sucentruota volframo gija.



2.3 pav. Skenuojantis elektroninis mikroskopas TM 4000 Plus, Hitachi, kuriame papildomai integruotas rentgeno spindulių spektrometras vaizdas [77].

2.3. Savitojo svorio nustatymas

Prietaisai ir priemonės: standartinės analitinės svarstyklės, svarelių rinkinys, pincetas, kolba su distiliuotu vandeniu, specialus staliukas (pastatyti kolbai svarstyklių kameroje), dvi specialios spiralinės pavyzdžiams įtvirtinti (viena santykinai mažiems, kita didesniems pavyzdžiams).

Darbo eiga: kiekvienas pavyzdys sveriamas ir nustatoma jo masė, tada mineralas ar agregatas tvirtinamas į specialią spiralę, kurios masė vandenyje žinoma iš anksto. Į svarstyklių kamerą įdedamas staliukas, ant kurio pastatoma kolba su vandeniu. Spiralė su joje įtvirtintu bandiniu kabinama prie svarstyklių svarto ašies taip, kad bandinys panirtų į vandenį. Iš gauto rezultato atimamas spiralės svoris ir sužinome bandinio masę vandenyje. Gauti rezultatai įstatomi į 2.3.1 formulę, ir apskaičiuojamas bandinio tankis. Visi svėrimo rezultatai nustatyti ir pateikti vienos šimtatūkstantosios gramo dalies tikslumu.

Bandinio masė

$$\frac{\text{Bandinio masė} - \text{bandinio masė vandenyje}}{\text{Bandinio masė} - \text{bandinio masė vandenyje}} = \text{Tankis}$$

2.3.1 formulė apskaičiuoti bandinio tankį

Darbo metodika: tankis nustatytas hidrostatinio balanso metodu. Naudojant šį metodą analitinėms svarstyklėms buvo pritaikytos papildomos priemonės: kolba, pakabinama spiralė, staliukas.

Hidrostatinis povandeninis svėrimas arba hidrostatinis tyrimas yra masės nustatymo metodas. Remiantis Archimedo "perkėlimo principu", nustatomas viso kūno tankis. Povandeninis svėrimas yra pagrįstas Archimedo principu, kuriame teigiama, kad plūduriuojanti jėga panardintame objekte yra lygi skysčio svoriui, kurį pakeičia objektas [78].

2.4. Šviesos lūžio rodiklio nustatymas

Prietaisai ir priemonės: Šviesos lūžio rodikliai nustatyti naudojant standartinį gemologinį refraktometrą (2.4 pav.) „GEM LED Refractometer“ (SYSTEM Eickhorst) bei kontaktinį skystį „GEM REFRAKTOMETER LIQUID ${}^N_D^{25^\circ C}=1,81\pm 0,005$ “, pincetą. Prietaisas yra brangakmenių laboratorijoje.

Gemologinį refraktometrą daugelis laiko svarbiausiomis iš visų brangakmenių tikrinimo priemonių. Pagrindinis refraktometro panaudojimo

būdas yra išmatuoti kampą, kuriuo šviesa, sklindanti per akmenį, lūžta. Tai vadinama refrakcijos indeksu, arba lūžio rodikliu. Kadangi lūžio rodiklis paprastai skiriasi skirtingiems brangakmeniams, tai yra svarbi užuomina, leidžianti tiksliai identifikuoti brangakmenius [79].

Darbo eiga: ant refraktometro optinio stikliuko užlašinamas lašas kontaktinio skysčio, su pincetu dedamas tiriamas pavyzdys poliruotu paviršium žemyn, uždengiamas dangteliu ir pagal prietaiso skalę nustatomas lūžio rodiklis. Kiekvienas pavyzdys matuojamas 4 – 5 kartus.

Darbo metodika: naudojamas standartinis metodas. Žiūrint per akutę matomas mažas apskritimas (jo dydis tiesiogiai priklauso nuo kontaktinio skysčio lašo didumo ir turi atvirkštinę priklausomybę nuo pavyzdžio paviršiaus išgaubtumo).



2.4 pav. Gemologinis refraktometras „GEM LED Refractometer“

2.5. Spektrinė analizė

2.5.1. Katodoluminescencinė analizė

Prietaisai ir priemonės: katodoluminescencinė analizė atlikta su CITL Mk 5 – 2 katodolumineskopu (2.5 pav.), prie kurio buvo prijungtas Nikon Eclipse E200 fotoaparatas. Prietaisas yra Vilniaus Universiteto Geomokslų instituto Geologijos ir mineralogijos katedroje.

Katodoluminescencija (CL) yra optinis ir elektromagnetinis reiškinys, kai elektronai, veikiantys liuminescencinę medžiagą, sukelia fotonų, kurių matomas spektras gali turėti bangos ilgus, spinduliavimą. Katodoluminescencijos spinduliavimas iš uolienu gali suteikti informacijos apie kristalų augimą, zonavimą, cementavimą, cheminį pakeitimą, deformaciją, kilmę, mikroelementus ir defektų struktūras. CL yra vertinga

metodika atliekant pagrindinius nuosėdų, metamorfinių ir magminių uolienu tyrimus, taip pat taikant daugiau taikomųjų rūdų ar brangakmenių tyrimų [80–85].

Darbo eiga: Prieš atliekant katodoliuminescencinį tyrimą poliarizaciniu mikroskopu detalai apžiūrime mineralo plokštelę. Tiriamas mineralas turi būti grynas, t. y. nepadengtas jokiais cheminiais reagentais (šlifavimo pasta). Priklausomai nuo minerale esančių aktyvatorių (Mn^{2+}) prasideda liuminescencija. Gautas katodoliuminescencinis vaizdas fotografuojamas skaitmeniniu fotoaparatu. Tuo pačiu metu galima tirti kelias mineralų plokšteles. Norint tirti sekančius mėginius reikia nutraukti elektronų srautą ir išjungti siurbį.

Darbo metodika: Mineralų plokštelės turi būti apie 2 mm storio, jos dedamos į mėginių įdėjimo vietą. Gamtiniai silikatiniai granatai tirti naudojant ~15 kV įtampą ir apie 350 – 400 mA srovės stiprį.



2.5 pav. Katodoliumineskopas CCTL Mk5 – 2 su prijungtu Nikon Eclipse E200 fotoaparatu.

2.5.2. Matomos šviesos sugerties (absorbcijos) analizė

Prietaisai ir priemonės: šviesos sugertis matuotasu turimu Perkin Elmer instrumentu Lambda 35 UV/VIS spektrofotometru (2.6 pav.), kvarcinė kiuvetė, dvipusė lipni juosta. UV WINLAB programinė įranga. Prietaisas yra Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Darbo eiga: pirmiausia įdedame dvi tuščias kiuvetes į spektrofotometro mėginių laikiklį ir UV WINLAB programoje nusistatome bangos ilgį nuo 400 iki 800 ir pasiruošiame blanką. Tada klijuojame dvipusę lipnią juostelę ant kurios priklijuojame mėginį. Tada įdedame kiuvetę su mėginiu į spektrofotometro laikiklį.

Darbo metodika: tai greitas ir labai paprastas įprastas analizės tyrimo metodas, nereikalaujantis išsamių mokymų.



2.6 pav. Perkin Elmer instruments Lambda 35 UV/VIS spektrometras [86].

2.5.3. Raman spektroskopija

Prietaisai ir priemonės: Raman sklaidos spektrai registruojami Echelle tipo spektrometru Raman Flex 400 (Perkin Elmer Inc., JAV) su termo elektriškai šaldomu (-50 °C) CCD detektoriumi (2.7 pav.). Prietaisas yra Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Darbo eiga: uždedamas mėginys ant specialaus laikiklio.

Darbo metodika: kieto kūno diodinis lazeris generuoja 785 nm ilgio žadinančią spinduliuotę. Ramano sklaidos sužadinimui ir surinkimui naudojamas šviesolaidinis kabelis. Eksperimentai atlikti su 180° geometrija. Lazerinės spinduliuotės galia 30 mW. Spindulys fokusuojamas ant mėginio paviršiaus į 200 μm skersmens apskritimą. Ramano spektrų bangos skaičius kalibruojamas pagal polistireno plėvelės standarto (ASTM E 1840) Ramano spektrą. Spektrai analizuojami naudojant Grams /AI 8.0 (Thermo Scientific Inc., JAV) programinę įrangą. Ramano spektrai padalinti iš kaupimo laiko ir pravedama nulinė linija.

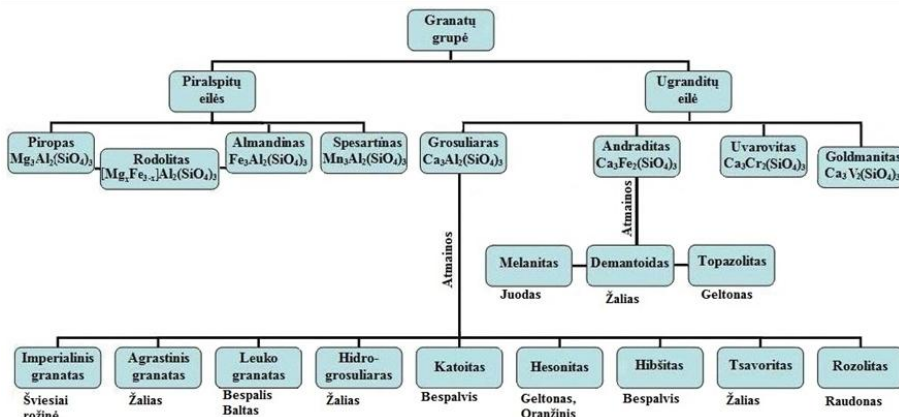


2.7 pav. Echelle tipo spektrometru RamanFlex 400 (Perkin Elmer Inc., Jav) vaizdas [87].

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Cheminė analizė

Pats paprasčiausias granatų grupės mineralų skyrimas yra pagal spalvas. Pagal spalvą galima apytiksliai suskirstyti į eiles, t. y. piralspītų ir ugranditų. Piralspītų eilę sudaro raudoni, rausvi ir gelsvi mineralai, o ugranditų eilę – žali ar žalsvą atspalvį turintys mineralai, tačiau jie gali būti ir kitų spalvų, priklausomai nuo minerale esančių priemaišų ar intarpų (3.1 pav.). Granatus išskirti į grupes – kur kas lengviau, nei į eilę sudarančius mineralus. Tačiau vizualiai skirstant granatų grupės mineralus tik pagal spalvą galima priskirti ir ne tai granatų grupės mineralų eilei. Norint suskirstyti tiksliai į eilę sudarančius mineralus ar mineralų atmainas reikia taikyti tam tikrus tyrimo metodus.



3.1 pav. Granatų grupės mineralų schema.

Šiame darbe granatai buvo tiriami iš skirtingų vietovių Rusijos, Indijos, Šri Lankos, Tanzanijos, Kenijos ir Japonijos (1 lentelė). Jiems taikėme mineralų neardančius tyrimo metodus, tokius kaip skenuojanti elektroninė mikroskopija, spektroskopinius ir kitus tyrimo metodus.

Verta pažymėti, kad aukščiau pateiktos cheminės formulės (1 lentelė) ne visada atspindi tikrąją tiriamų granatų sudėtį dėl galimų struktūrinių kristalų gardelės defektų ir dėl įvairių priemaišų. Pradedant tyrimus granatų grupės mineraluose pradžioje turėti tik keli gamtiniai granatai, tai mėlynas spalvą keičiantis granatas, demantoidas, vaivorykštinis granatas, bespalvis granatas, šviesiai oranžinis grosuliaras, tamsiai žalias tsavoritas, vidutinio žalumo tsavoritas, raudonas ir oranžinis hesonitai. Šiems granatams sudėties analizė nustatyta naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą Quanta 250. Analizė

atlikta skirtingose mineralo vietose, atsitiktinėse mineralo vietose 3–5 taškuose. Atlikti perskaičiavimai į oksidus ir apskaičiuotos vidutinės vertės. Duomenys pateikti 2 lentelėje.

1 lentelė. Granatų cheminė formulė ir kilmės šalis

Granatas	Cheminė formulė	Vietovė
Piralspitai		
Piropas	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	Rusija
Almandinas	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	Indija
Rodolitas	$(Mg, Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$	Indija
Spesartinas	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	Indija
Ugranditai		
Uvarovitas	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	Rusija
Grosuliaras	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Kenija, Tanzanija
Tamsiai žalias tsavoritas	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Tanzanija
Vidutinio žalumo tsavoritas	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Kenija
Šviesiai žalias tsavoritas	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Kenija
Oranžinis hesonitas	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Šri Lanka
Raudonas hesonitas	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	Indija
Andraditas	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Rusija
Demantoidas	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Rusija
Topazolitas	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Rusija
Vaivorykštinis granatas	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	Japonija

2 lentelė. Cheminė analizė su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (*Quanta 250*). Rezultatai pateikti masės %.

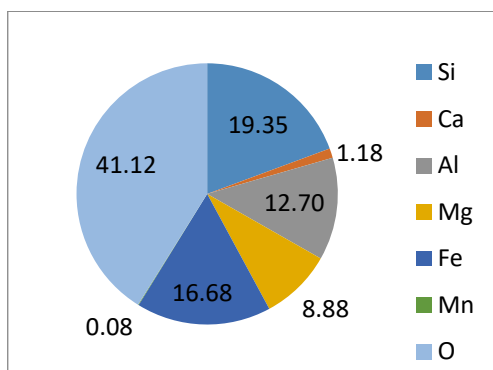
Granatas	Cheminės sudėties vidutinės vertės (oksidų pavidalu), %								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
Mėlynas spalvą keičiantis granatas	46,24	2,43	24,01	12,53	2,33	0,37	0,44	11,81	
Demantoidas	55,44	28,51	1,18		14,87				
Vaivorykštinis granatas	40,76	32,54	2,39		24,02			0,29	
Bespalvis grosuliaras	54,28	15,47	28,60	1,40	0,25				
Šviesiai oranžinis grosuliaras	49,17	24,51	25,67		0,64				
Tamsiai žalias tsavoritas	40,80	35,14	21,89	0,61			0,39	0,79	0,39
Vidutinio žalumo	41,36	34,76	21,03	0,59		1,00	0,35	0,56	0,36

Granatas	Cheminės sudėties vidutinės vertės (oksidų pavidalu), %								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
tsavoritas									
Raudonas hesonitas	46,65	28,30	22,12		2,55			0,38	
Oranžinis hesonitas	47,21	27,79	22,33		2,39			0,29	

Vėliau įsigyta daugiau gamtinių juvelyrinių granatų ir jiems atlikta cheminė elementų kiekių analizė su skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (TM4000Plus (Hitachi)), kuriame papildomai integruotas rentgeno spindulių spektrometras. Kadangi granatų santykinai daug, tai granatai suskirstyti pagal granatų eiles piralspitus ir ugranditus (žr. granatų klasifikacija). Rezultatus ir jų vidutines vertes pateikėme skirtingose lentelėse, piralspitai 3 lentelė ir ugranditai 4 lentelė.

Iš cheminės elementų analizės duomenų (3 lentelė) matyti, kad visuose tirtuose piralspituose, išskyrus mėlynąjį spalvą keičiantį granatą neaptikta chromo, vanadžio, o titano neaptikome nei viename piralspite. Toliau aptariami kiti cheminių elementų masės procentiniai kiekiai piralspituose, o vidutinės vertės pateiktos skritulinėse diagramose.

Piropė (Mg₃Al₂(SiO₄)₃) nustatytas silicio kiekis kinta nuo 18,82 iki 20,03 %, kalcio – nuo 0,00 iki 2,11 %. Aliuminio nustatytas kiekis kinta nuo 12,22 iki 13,21 %, magnio – nuo 8,61 iki 9,18 %, geležies – nuo 15,91 iki 17,80 %. Mangano kiekis nustatytas nedidelis nuo 0,00 iki 0,27 %. Deguonies kiekis nustatytas nuo 39,65 iki 42,22 %.



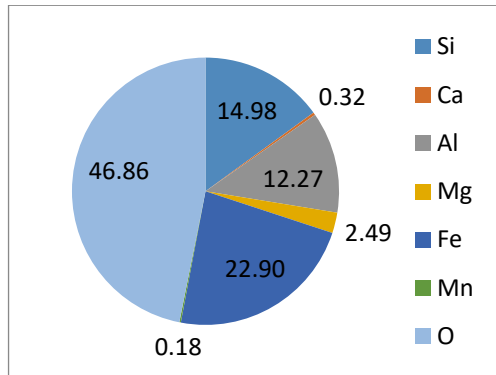
3.2 pav. Piropo sudėties vidutinės vertės, %

Vidutinė vertė masės procentais pateikta 3.2 pav. skritulinėje diagramoje. Iš atliktos analizės matyti, jog mažėjant aliuminio kiekiui geležies kiekis minerale irgi mažėja.

3 lentelė. Piralspitu eilės mineralų cheminė sudėtis, nustatyta su TM4000Plus (Hitachi).

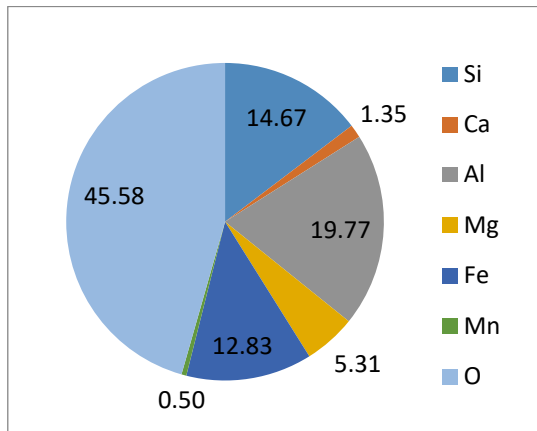
Granato pavadinimas	Cheminių elementų sudėtis masės procentais ir jų vidutinės vertės									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Piropas	19,97	0,00	13,21	9,11	17,06	0,00	0,00	0,27	0,00	40,37
	20,03	0,00	12,90	9,18	16,75	0,00	0,00	0,03	0,00	41,11
	18,82	2,08	12,53	8,70	16,26	0,00	0,00	0,00	0,00	41,61
	18,89	2,02	12,46	8,61	15,98	0,00	0,00	0,00	0,00	42,04
	18,83	2,06	12,22	8,76	15,91	0,00	0,00	0,00	0,00	42,22
	18,90	2,11	12,47	8,71	16,98	0,00	0,00	0,00	0,00	40,82
	20,03	0,00	13,14	9,11	17,80	0,00	0,00	0,26	0,00	39,65
<i>Vidurkis</i>	19,35	1,18	12,70	8,88	16,68	0,00	0,00	0,08	0,00	41,12
Almandinas	15,95	0,00	12,44	2,73	19,74	0,00	0,00	0,05	0,00	49,09
	15,69	0,00	12,02	2,42	27,10	0,00	0,00	0,20	0,00	42,56
	15,72	0,26	12,28	2,70	19,51	0,00	0,00	0,05	0,00	49,48
	14,95	0,85	11,50	2,32	26,02	0,00	0,00	0,20	0,00	44,17
	14,14	0,00	12,98	2,44	23,00	0,00	0,00	0,30	0,00	47,14
	13,43	0,81	12,40	2,34	22,03	0,00	0,00	0,29	0,00	48,70
<i>Vidurkis</i>	14,98	0,32	12,27	2,49	22,90	0,00	0,00	0,18	0,00	46,86
Rodolitas	13,49	0,00	31,43	4,89	11,61	0,00	0,00	0,74	0,00	37,86
	12,63	2,05	29,92	4,65	11,02	0,00	0,00	0,71	0,00	39,02
	15,55	2,10	12,02	5,78	11,99	0,00	0,00	0,25	0,00	52,32
	16,62	0,00	13,28	5,83	15,37	0,00	0,00	0,42	0,00	48,49
	15,08	2,58	12,19	5,39	14,15	0,00	0,00	0,39	0,00	50,21
<i>Vidurkis</i>	14,67	1,35	19,77	5,31	12,83	0,00	0,00	0,50	0,00	45,58
Spesartinas	17,18	1,06	11,30	2,85	0,00	0,00	0,00	26,46	0,00	41,15
	17,20	1,23	11,39	2,76	0,00	0,00	0,00	27,14	0,00	39,76
	17,32	1,16	11,82	0,00	0,62	0,00	0,00	27,43	0,00	41,65
	17,36	1,08	11,86	0,00	0,64	0,00	0,00	27,04	0,00	42,01
	17,04	1,12	11,23	2,75	0,60	0,00	0,00	26,62	0,00	40,64
	17,48	1,27	11,99	0,00	0,53	0,00	0,00	27,97	0,00	40,76
<i>Vidurkis</i>	17,26	1,15	11,60	0,00	0,48	0,00	0,00	27,11	0,00	41,00
Mėlynasis spalvą keičiantis granatas	19,75	2,06	11,66	6,74	2,32	0,25	0,34	13,45	0,00	43,43
	22,31	1,64	13,20	7,89	1,93	0,00	0,26	7,39	0,00	45,38
	22,79	1,52	13,38	8,10	1,25	0,00	0,00	6,68	0,00	46,28
<i>Vidurkis</i>	21,62	1,74	12,75	7,58	1,83	0,08	0,20	9,17	0,00	45,03

Almandine ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) cheminės elementų kiekių analizės metu nustatytas silicio kiekis kinta nuo 13,43 iki 15,95 %, kalcio – nuo 0,00 iki 0,85 %, aliuminio – nuo 11,50 iki 12,98 %. Magnio kiekis kinta nuo 2,32 iki 2,73 %, geležies – nuo 19,51 iki 27,10 %, mangano – nuo 0,05 iki 0,30 %. Deguonies kiekis nustatytas kinta nuo 42,56 iki 49,48 %. Vidutinė vertė masės procentais pateikta 3.3 pav. Iš atliktos analizės matyti, jog yra atvirkštinis ryšys tarp geležies ir aliuminio, t. y. mažėjant aliuminio kiekiui geležies kiekis minerale didėja ir atvirkščiai. Dar vienas atvirkštinis ryšys yra tarp geležies ir magnio, vieno elemento kiekiui didėjant kito mažėja.



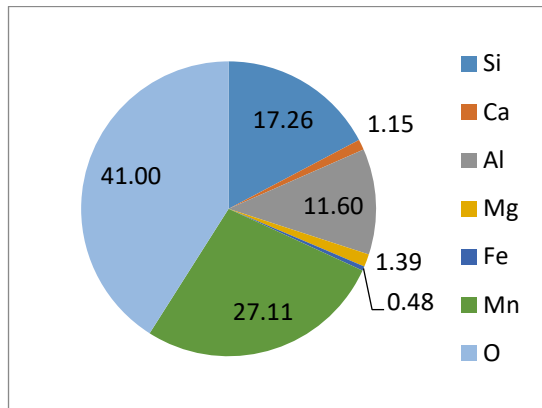
3.3 pav. Almandino sudėties vidutinės vertės, %

Rodolite ($\text{Mg,Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) (piropo ir almandino mišinyje) cheminės elementų kiekių analizės metu nustatytas silicio kiekis kinta nuo 12,63 iki 16,62 %, kalcio – nuo 0,00 iki 2,58 %, aliuminio – nuo 12,02 iki 31,43 %. Magnio nustatytas kiekis kinta nuo 4,65 iki 5,83 %, geležies – nuo 11,02 iki 15,37 %, mangano – nuo 0,25 iki 0,74 %, deguonies – nuo 37,86 iki 52,32 %. Vidutinė vertė masės procentais pateikta 3.4 pav. Iš atliktos analizės matyti, jog mažėjant aliuminio kiekiui geležies kiekis minerale irgi mažėja. Rodolite dar pastebimas ryšys tarp silicio ir aliuminio. Mažėjant silicio kiekiui mažėja ir aliuminio kiekis, didėjant – didėja.



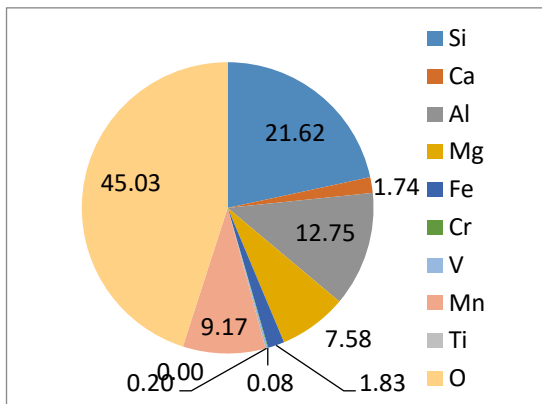
3.4 pav. Rodolito sudėties vidutinės vertės, %

Spesartine ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$) cheminės elementų kiekių analizės metu nustatytas silicio kiekis kinta nuo 17,04 iki 17,48 %, kalcio – nuo 1,06 iki 1,27 %. Aliuminio nustatytas kiekis kinta nuo 11,23 iki 11,99 %, magnio – nuo 0,00 iki 2,85 %, geležies – nuo 0,00 iki 0,64 %. Mangano kiekis nustatytas nuo 26,46 iki 27,97 %, deguonies kiekis kinta nuo 39,76 iki 42,01 %. Vidutinė vertė masės procentais pateikta 3.5 pav. Mažėjant silicio kiekiui mažėja ir aliuminio kiekis, didėjant – didėja. Pastebimas ryšys ir tarp kalcio ir deguonies kiekių. Mažėjant kalcio kiekiui deguonies kiekis didėja ir atvirkščiai.



3.5 pav. Spesartino sudėties vidutinės vertės, %

Mėlynajam spalvą keičiančiam granate ($(Mg-Mn_3)Al_2(SiO_4)_3$) cheminės elementų kiekių analizės metu nustatytas silicio kiekis kinta nuo 19,75 iki 22,79 %, kalcio – nuo 1,52 iki 2,06 %. Aliuminio nustatytas kiekis kinta nuo 11,66 iki 13,38 %, magnio – nuo 6,74 iki 8,10 %, geležies – nuo 1,25 iki 2,32 %. Chromo kiekis nustatytas tik viename taške (0,25 %), mangano kiekis – nuo 6,68 iki 13,45 %, deguonies kiekis kinta nuo 43,43 iki 46,28 %. Vidutinė vertė masės procentais pateikta 3.6 pav.



3.6 pav. Mėlynojo spalvą keičiančio granato sudėties vidutinės vertės, %

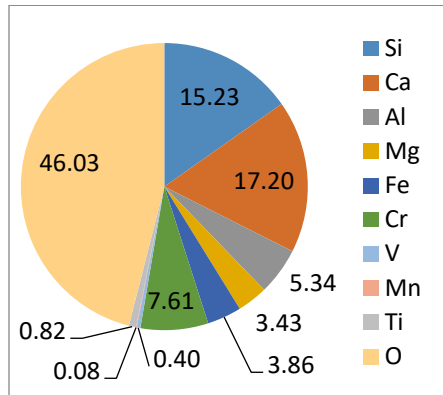
Toliau yra aptariami ugranditų eilės mineralai. Cheminės analizės duomenys pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė. Ugranditų eilės mineralų cheminė sudėtis, nustatyta su TM4000Plus (Hitachi).

Granato pavadinimas	Cheminių elementų kiekiai (masės procentais)									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Uvarovitas	16,63	17,69	4,57	1,48	5,42	8,14	0,52	0,09	0,88	44,58
	14,53	17,68	5,79	3,74	2,54	5,91	0,34	0,07	0,35	49,05
	15,40	19,75	3,99	1,32	3,92	9,30	0,75	0,17	1,26	44,13
	14,36	13,68	6,99	7,18	3,57	7,11	0,00	0,00	0,77	46,34
<i>Vidurkis</i>	15,23	17,20	5,34	3,43	3,86	7,62	0,40	0,08	0,82	46,03
Grosuliaras	18,70	25,91	12,31	0,00	0,00	0,13	0,00	0,61	0,00	42,32
	18,52	22,81	12,86	0,00	1,01	0,31	0,00	1,20	0,00	43,30
	18,63	25,59	12,31	0,00	0,02	0,20	0,00	0,85	0,00	42,40
	18,88	25,85	12,41	0,27	0,02	0,10	0,71	0,87	0,00	40,89
	19,08	26,37	12,51	0,24	0,00	0,04	0,58	0,63	0,00	40,54
	18,66	25,72	12,47	0,00	0,26	0,12	0,00	0,47	0,00	42,31
	18,97	26,11	12,59	0,30	0,00	0,00	0,54	0,48	0,00	41,01
<i>Vidurkis</i>	18,78	25,48	12,49	0,12	0,19	0,13	0,26	0,73	0,00	41,82
Bespalvis grosuliaras	14,62	39,50	12,19	0,60	1,68	0,02	0,50	0,54	0,15	30,20
	18,01	31,83	12,19	0,35	0,83	0,00	0,07	0,00	0,24	36,47
	16,55	18,88	11,53	0,49	0,59	0,04	0,10	0,05	0,11	51,64
	16,90	19,92	11,07	0,50	0,61	0,00	0,00	0,00	0,16	50,48
	16,35	22,25	11,00	0,54	0,49	0,17	0,00	0,00	0,12	49,08
<i>Vidurkis</i>	16,49	26,48	11,60	0,50	0,84	0,05	0,13	0,12	0,16	43,57
Cinamoninis granatas	15,67	17,59	10,69	0,00	0,65	0,00	0,00	0,02	0,00	55,37
	14,80	15,91	10,61	0,00	0,64	0,00	0,00	0,13	0,00	57,91
	15,35	19,25	10,92	0,00	0,77	0,00	0,00	0,09	0,00	53,61
<i>Vidurkis</i>	15,27	17,58	10,74	0,00	0,69	0,00	0,00	0,08	0,00	55,63
Tamsiai žalias tsavoritas	18,53	23,00	11,80	0,42	0,00	0,69	0,00	0,45	0,20	44,91
	18,67	23,28	11,94	0,00	0,00	0,73	0,06	0,00	0,00	45,30
	18,48	23,28	12,00	0,00	0,00	0,66	0,18	0,00	0,00	45,40
	18,37	23,06	11,89	0,31	0,00	0,63	0,00	0,50	0,27	44,96
	18,08	23,12	14,42	0,00	0,00	0,80	0,18	0,00	0,00	43,39
	18,20	23,15	14,41	0,59	0,00	0,77	0,15	0,51	0,23	41,99
<i>Vidurkis</i>	18,39	23,15	12,74	0,22	0,00	0,71	0,10	0,24	0,12	44,33
Vidutinio žalumo tsavoritas	18,53	23,22	11,84	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	45,83
	18,60	23,33	11,93	0,00	0,00	0,23	0,19	0,00	0,00	45,72
	18,93	24,53	12,40	0,00	0,00	0,15	0,20	0,00	0,00	43,78
	18,56	23,54	12,09	0,00	0,00	0,25	0,14	0,00	0,00	45,42
	18,81	24,27	12,28	0,36	0,00	0,11	0,20	0,67	0,00	43,29
	18,15	22,98	11,82	0,27	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	46,34
	18,77	24,36	12,10	0,00	0,00	0,20	0,24	0,00	0,00	44,32
	18,76	24,29	12,04	0,29	0,00	0,20	0,24	0,00	0,00	44,18
	18,64	24,26	12,16	0,00	0,00	0,22	0,19	0,00	0,00	44,53
<i>Vidurkis</i>	18,64	23,86	12,07	0,13	0,00	0,15	0,16	0,12	0,03	44,82

Granato pavadinimas	Cheminių elementų kiekiai (masės procentais)									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Šviesiai žalias tsavoritas	19,27	25,16	12,49	0,34	0,00	0,12	0,11	0,74	0,23	41,54
	18,57	24,38	12,59	0,32	0,00	0,00	0,00	0,58	0,32	43,24
	18,77	24,27	12,23	0,26	0,00	0,00	0,00	0,81	0,24	43,43
	18,68	24,64	12,71	0,00	0,00	0,04	0,18	0,00	0,00	43,78
	18,93	24,58	12,34	0,00	0,00	0,05	0,11	0,00	0,00	43,99
	19,27	25,27	12,53	0,00	0,00	0,16	0,14	0,00	0,00	42,63
<i>Vidurkis</i>	18,92	24,72	12,48	0,15	0,00	0,06	0,09	0,36	0,13	43,10
Oranžinis hesonitas	18,51	24,70	11,38	0,00	2,36	0,00	0,00	0,09	0,00	42,96
	18,25	23,81	11,30	0,00	2,58	0,00	0,00	0,19	0,00	43,86
	18,18	23,65	11,42	0,00	2,40	0,00	0,00	0,09	0,00	44,27
	18,20	24,50	11,38	0,00	2,65	0,00	0,00	0,03	0,00	43,24
<i>Vidurkis</i>	18,29	24,17	11,37	0,00	2,50	0,00	0,00	0,10	0,00	43,58
Raudonas hesonitas	21,19	29,01	11,59	0,00	1,99	0,00	0,00	0,32	0,00	35,90
	22,11	19,98	11,80	0,00	1,72	0,00	0,00	0,00	0,00	44,39
	22,21	21,09	11,77	0,00	1,64	0,00	0,00	0,00	0,00	43,02
<i>Vidurkis</i>	21,84	23,36	11,72	0,00	1,78	0,00	0,00	0,20	0,00	41,10
Andraditas	15,97	22,14	1,84	0,00	21,53	0,00	0,00	0,00	0,00	38,49
	16,11	20,11	1,01	0,00	18,71	0,01	0,00	0,00	0,00	44,05
	16,25	27,24	1,52	0,00	24,57	0,16	0,00	0,00	0,15	30,11
<i>Vidurkis</i>	16,11	23,16	1,46	0,00	21,06	0,06	0,00	0,00	0,05	37,55
Vaivorykštinis granatas (andraditas)	19,50	23,26	0,96	0,00	16,74	0,00	0,00	0,00	0,00	39,54
	18,87	23,01	1,93	0,00	16,43	0,00	0,00	0,25	0,00	39,51
	19,44	23,27	0,91	0,00	16,67	0,00	0,00	0,24	0,00	39,47
	18,47	23,55	1,26	0,00	17,42	0,00	0,00	0,19	0,00	39,11
<i>Vidurkis</i>	19,07	23,27	1,27	0,00	16,82	0,00	0,00	0,17	0,00	39,41
Demantoidas	16,68	20,33	1,20	0,20	19,34	0,17	0,01	0,10	0,01	41,96
	16,37	21,07	0,95	0,21	20,49	0,53	0,14	0,11	0,08	40,04
	16,40	20,48	0,65	0,11	19,02	0,12	0,03	0,00	0,06	43,13
	16,56	20,32	0,86	0,19	19,19	0,11	0,11	0,14	0,06	42,47
	<i>Vidurkis</i>	16,50	20,55	0,92	0,18	19,51	0,23	0,07	0,09	0,05
Topazolitas	14,88	17,18	0,70	0,00	16,27	0,03	0,00	0,00	0,05	50,88
	15,62	16,48	1,01	0,00	15,10	0,04	0,00	0,00	0,01	51,74
	16,40	20,92	1,09	0,00	20,22	0,00	0,00	0,00	0,02	41,36
<i>Vidurkis</i>	15,63	18,19	0,93	0,00	17,20	0,02	0,00	0,00	0,03	47,99

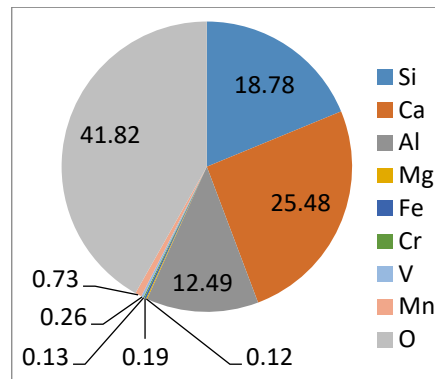
Iš atliktos cheminės analizės matyti, kad **uvarovite** silicio kiekis kinta nuo 14,36 – 16,63 %, kalcio kiekis – nuo 13,68 iki 19,75 %, aliuminio kiekis – 3,99 iki 6,99 %, magnio – nuo 1,32 iki 7,18 %, geležies – nuo 2,54 – 5,42 %, chromo – nuo 5,91 iki 9,30 %, vanadžio – nuo 0,00 iki 0,75 %, mangano – nuo 0,00 iki 0,17 %, titano – nuo 0,35 iki 1,26 %, deguonies – nuo 44,13 iki



3.7 pav. Uvarovito sudėties vidutinės vertės, %

49,05 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.7 pav. Uvarovite pastebimas tiesioginis ryšys tarp silicio, kalcio, geležies chromo, vanadžio mangano, titano. Mažėjant vieno elemento kiekiui kitų kiekiai taip pat mažėja. Kitas atvirkščias ryšys šiam ryšiui yra tarp aliuminio, magnio ir deguonies. Mažėjant aliuminio, magnio ir deguonies kiekiui silicio, kalcio, geležies, chromo, vanadžio, mangano, titano kiekiai didėja.

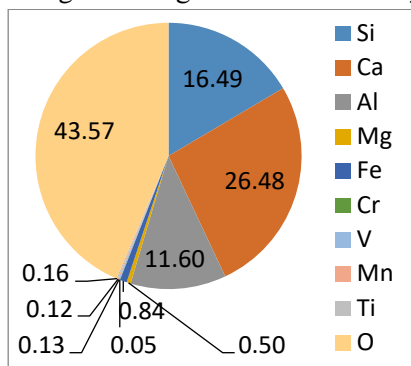
Grosuliare $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ silicio kiekis nustatytas nuo 18,52 iki 18,97 %, kalcio – nuo 22,81 iki 26,37 %, aliuminio – nuo 12,31 iki 12,86 %, magnio – nuo 0,00 iki 0,30 %, geležies – nuo 0,00 iki 1,01 %, chromo kiekis – nuo 0,00 iki 0,31 %, vanadžio – nuo 0,00 iki 0,71 %, mangano – nuo 0,47 iki 1,20 %, deguonies – nuo 40,54 iki 43,30 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.8 pav. Bespalvio grosuliario išmatuotas



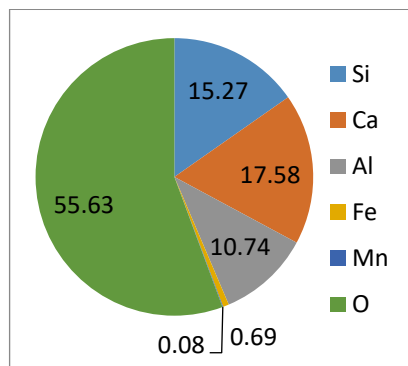
3.8 pav. Grosuliario sudėties vidutinės vertės, %

silicio kiekis kinta nuo 14,62 iki 18,01 %, kalcio – nuo 18,88 iki 39,50 %, aliuminio – nuo 11,00 iki 12,19 %, magnio – nuo 0,35 iki 0,60 %, geležies – nuo 0,49 iki 1,68 %, chromo kiekis – nuo 0,00 iki 0,17 %, vanadžio – nuo 0,00 iki 0,50 %, mangano – nuo 0,00 iki 0,54 %, titano – nuo 0,11 iki 0,24 %, deguonies – nuo 30,20 iki 51,64 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.9 pav. Grosuliario atmainos **cinamoninio** granato išmatuotas silicio kiekis kinta nuo 14,80 iki 15,67 %, kalcio – nuo 15,91 iki 19,25 %, aliuminio kiekis – 10,61 iki 10,92 %, geležies – nuo 0,64 – 0,77 %,

mangano – nuo 0,02 iki 0,13 %, deguonies – nuo 53,61 iki 57,91 %, o magnio, chromo, vanadžio ir titano nenustatyta. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.10 pav. Grosuliare pastebimas tiesioginis ryšys tarp silicio ir magnio, vieno kiekiui mažėjant kito kiekis irgi mažėja ir atvirkščiai. Dar vienas ryšys tik atvirkštinis pastebimas tarp silicio ir kalcio, vieno elemento kiekiui mažėjant kito – didėja. Tuo tarpu cinamoniniame granate matomi du tiesioginiai ryšiai ir vienas atvirkštinis. Viena tiesioginė priklausomybė tarp silicio, kalcio, aliuminio ir geležies, kita tarp deguonies ir mangano. Tuo tarpu atvirkštinė priklausomybė tarp šių abiejų priklausomybių, t. y. mažėjant silicio, kalcio, aliuminio ir geležies kiekiams mangano ir deguonies kiekiai didėja.

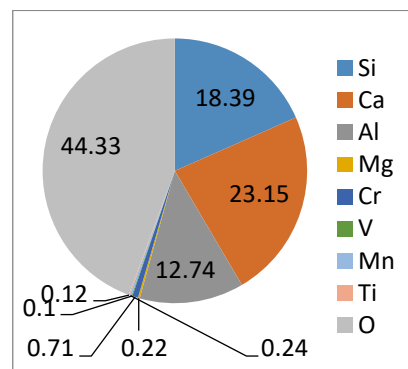


3.9 pav. Bespalvio grosuliario sudėties vidutinės vertės, %



3.10 pav. Cinamoninio granato sudėties vidutinės vertės, %

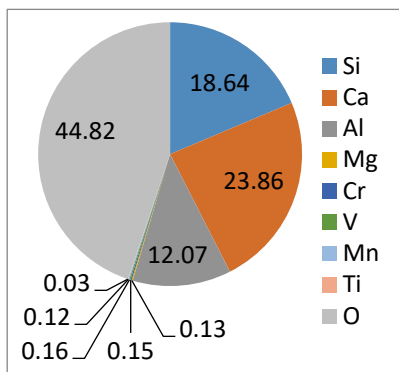
Tirtuose **tsavorituose** (grosuliario atmaina) nustatyti silicio, kalcio, aliuminio, magnio ir deguonies kiekiai kinta nežymiai, o geležies čia visai nerasta. Tamsiai žaliai tsavorite silicio kiekis kinta nuo 18,08 iki 18,67 %, kalcio kiekio reikšmės kinta nuo 23,00 – 23,28 %, aliuminio – 11,80 iki 14,42 %, magnio – 0,00 iki 0,59 %, chromo – nuo 0,63 iki 0,80 %, vanadžio – kinta nuo 0,00 iki 0,18 %, mangano – nuo 0,00 iki



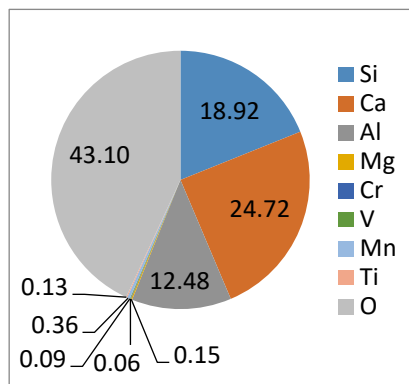
3.11 pav. Tamsiai žalio tsavorito sudėties vidutinės vertės, %

0,51 %, titano – nuo 0,00 iki 0,27, o deguonies – nuo 41,99 iki 45,40 %. Vidutinės vertės pateiktos 3.11 pav. diagramoje. Vidutinio žalumo tsavorite nustatytas silicio kiekis kinta nuo 18,15 iki 18,93 %, kalcio – nuo 22,98 iki 24,53 %, aliuminio – nuo 11,82 iki 12,40 %, magnio – nuo 0,00 iki 0,36 %,

chromo – nuo 0,00 iki 0,25, vanadžio – nuo 0,00 iki 0,24 %, mangano – nuo 0,00 iki 0,67 %, titano – nuo 0,00 iki 0,31 %, o deguonies – nuo 43,29 iki 46,34 %. Vidutinės vertės pateiktos 3.12 pav. Šviesiai žaliame tsavorite silicio kiekis nustatytas nuo 18,57 iki 19,27, kalcio – nuo 24,27 iki 25,27 %, aliuminio – nuo 12,23 iki 12,71 %, magnio – nuo 0,00 iki 0,34 %, chromo – nuo 0,00 iki 0,16 %, vanadžio – nuo 0,00 iki 0,18 %, mangano – nuo 0,00 iki 0,81 %, titano – nuo 0,00 iki 0,32 %, deguonies – nuo 41,54 iki 43,99 %. Šviesiai žalio tsavorito vidutinės vertės masės procentais pateiktos skritulinėje diagramoje 3.13 pav. Tamsiai žaliame tsavorite pastebimas tik vienas tiesioginis ryšys, t. y. kalcio kiekiui mažėjant aliuminio kiekis taip pat mažėja, ir atvirkščiai. Vidutinio žalumo tsavorite pastebima tiesioginė priklausomybė tarp silicio kalcio ir aliuminio, t. y. vieno elemento kiekiui didėjant didėja ir kitų elementų procentiniai kiekiai. Tuo tarpu šviesiai žaliame tsavorite jokio ryšio nepastebime.



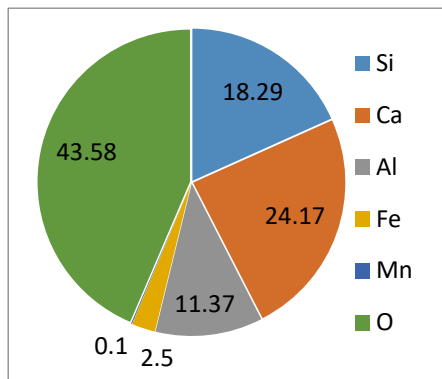
3.12 pav. Vidutinio žalumo tsavorito sudėties vidutinės vertės, %



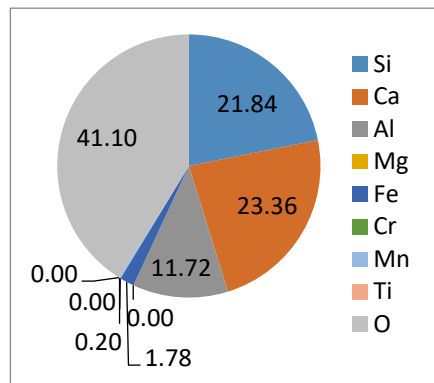
3.13 pav. Šviesiai žalio tsavorito sudėties vidutinės vertės, %

Tirtuose dviejuose **hesonituose** (grosuliaro atmaina) silicio ir deguonies kiekiai nustatyti panašūs tiek raudonam tiek oranžiniame hesonite. Oranžiniam hesonite silicio kiekis kinta nuo 18,18 iki 18,51 %, raudoname hesonite – nuo 21,19 iki 22,24 %. Oranžiniame hesonite kalcio kiekis kinta nuo 23,65 iki 24,70 %, raudoname hesonite – nuo 19,98 iki 29,01 %. Aliuminio kiekis nustatytas labai panašus. Oranžiniame hesonite aliuminio kiekis kinta nuo 11,30 iki 11,42 %, raudoname hesonite – nuo 11,59 iki 11,80 %. Geležies kiekis nustatytas nuo 2,36 iki 2,65 %, raudoname nuo 1,64 iki 1,99 %. Mangano kiekis oranžiniame hesonite kinta nuo 0,03 iki 0,19 %, raudoname hesonite – nuo 0,00 iki 0,32 %. Deguonies kiekis oranžiniame hesonite yra panašus (nuo 42,96 iki 44,27 %) kaip raudoname hesonite (nuo 35,90 iki 44,39 %). Tiek oranžiniame tiek raudoname

hesonituose magnio, chromo, vanadžio ir titano neaptikta. Hesonitų vidutinės vertės masės procentais pateiktos skritulinėse diagramose, 3.14 pav. oranžinio hesonito, ir 3.15 pav. raudono hesonito. Oranžiniame hesonite pastebėtos trys priklausomybės, viena yra tiesioginė ir dvi atvirkštinės. Tiesioginė priklausomybė yra tarp kalcio ir mangano kiekių, t. y. vienam kiekiui didėjant kitų kiekių taip pat didėja ir atvirkščiai. Tarp aliuminio ir geležies yra atvirkštinė priklausomybė (vieno kiekiui mažėjant kito kiekis didėja), kita atvirkštinė priklausomybė yra tarp deguonies ir silicio kiekių. Raudoname hesonite pastebimos kelios priklausomybės. Tiesioginės priklausomybės yra tarp deguonies ir aliuminio, bei tarp mangano ir kalcio t. y. vieno elemento kiekiui didėjant didėja ir kitų elementų procentiniai kiekiai, o atvirkštinė tarp šių abiejų t. y. kalcio ir mangano kiekiui mažėjant aliuminio ir deguonies kiekiai didėja. Dar stebima viena atvirkštinė priklausomybė tai tarp silicio ir geležies, t. y. silicio kiekiui mineralė didėjant mažėja geležies kiekis.



3.14 pav. Oranžinio hesonito sudėties vidutinės vertės, %

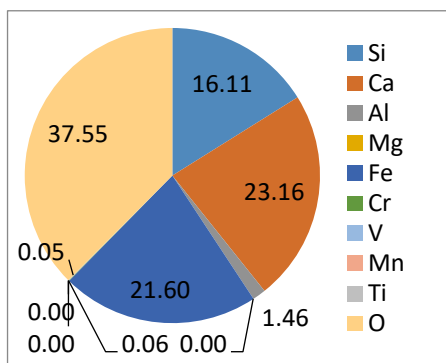


3.15 pav. Raudono hesonito sudėties vidutinės vertės, %

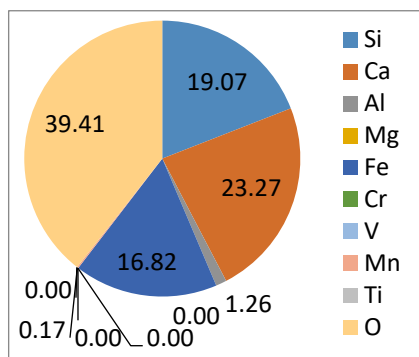
Lyginant tirtą andraditą ir jo atmainas pastebėta, kad magnis nustatytas tik jo atmainoje demantoide (0,11 iki 0,22 %), o pačiame andradite ir kitose atmainose nerasta. Tačiau pačiame andradite ir jo atmainoje topazolite nenustatyta mangano, jis nustatytas vaivorykštiniame granate (nuo 0,00 iki 0,25 %) ir demantoide (nuo 0,00 iki 0,14 %). Andradite ir jo atmainose aptikta chromo ir titano, ko neaptikta vaivorykštiniame granate. Nustatytas chromo kiekis topazolite kinta nuo 0,00 iki 0,04 %, o demantoide nuo 0,11 iki 0,53 %, titano – topazolite nuo 0,01 iki 0,05 %, o demantoide – nuo 0,01 iki 0,08 %.

Tirtame **andradite** nustatytas silicio kiekis kinta nuo 15,97 – 16,15 %, kalcio kiekis – nuo 20,11 iki 27,24 %, aliuminio – nuo 1,01 iki 1,86 %,

geležies – nuo 18,71 iki 24,57 %, chromo – nuo 0,01 iki 0,16 %, titanmo – iki 0,15 %, o deguonies nustatytas kiekis nuo 30,11 iki 44,05 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.16 pav. **Vaivorykštiniame** granate silicio kiekis kinta nuo 18,47 – 19,50 %, kalcio kiekis – nuo 23,01 iki 23,27 %, aliuminio kiekis – 0,91 iki 1,93 %, geležies – nuo 16,43 – 17,42 %, o deguonies – nuo 39,11 iki 39,54 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.17 pav.

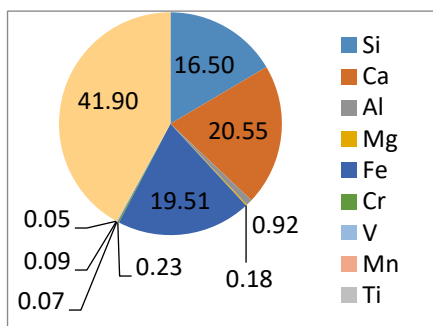


3.16 pav. Andradito sudėties vidutinės vertės, %

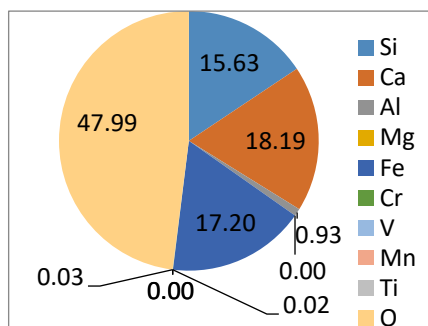


3.17 pav. Vaivorykštinio granato sudėties vidutinės vertės, %

Tirtame **demantoidė** (andradito atmainoje) nustatytas silicio kiekis kinta nuo 16,37 – 16,68 %, kalcio kiekis – nuo 20,32 iki 21,07 %, aliuminio kiekis – 0,65 iki 1,20 %, geležies – nuo 19,02 – 20,49 %, vanadžio nuo 0,01 iki 0,14 %, o deguonies – nuo 40,04 iki 43,13 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.18 pav. Dar vienoje andradito atmainoje, **topazolite** nustatytas silicio kiekis kinta nuo 14,88 – 16,40 %, kalcio kiekis – nuo 16,48 iki 20,92 %, aliuminio kiekis – 0,70 iki 1,01 %, geležies – nuo 15,10 – 20,22 %, o deguonies kiekis – nuo 41,36 iki 51,74 %. Vidutinės vertės masės procentais pateiktos 3.19 pav.



3.18 pav. Demantoido sudėties vidutinės vertės, %



3.19 pav. Topazolito sudėties vidutinės vertės, %

3.2. Savitojo svorio nustatymas

Įvairių rūšių brangakmenių tankis skiriasi, todėl savitąjį svorį galima išmatuoti vienu iš mineralų apibūdinimo metodų. Gemologijoje brangakmenio tankis arba savitasis svoris apskaičiuojamas kaip medžiagos tankio ir vandens tankio santykis. Tankis išreiškiamas skaičiumi, kuris parodo, kiek brangakmenis yra sunkesnis, palyginti su tuo pačiu vandens kiekiu. Savitąjį svorį (ρ) galima išreikšti kaip medžiagos svorio ir tūrio vieneto santykį. Kadangi iki šiol daugelyje vadovėlių [86-92] savitasis svoris buvo išreikštas g/cm^3 , kad būtų galima palyginti duomenis savitojo svorio, mes nustatėme tokius pačius matmenis tirtų gamtinių silikatinių granatų.

Galima pastebėti, kad silikatinių granatų savitasis svoris svyruoja nuo 3,50 iki 4,20 g/cm^3 [89]. Mūsų gauti duomenys patenka į minėtą diapazoną. Nustatytas tirtų mineralų savitasis svoris buvo nuo 3,54 iki 4,10 g/cm^3 ir gerai atitinka literatūros duomenis (5 lentelė).

Tamsiai žalios, vidutiniškai žalios ir šviesiai žalios spalvos tsavoritų savitasis svoris yra atitinkamai 3,62, 3,66 ir 3,61 g/cm^3 . Tikriausiai skirtingi Mn (II), Cr (III) ir V (III) kiekiai (4 lentelė) lemia savitojo svorio verčių skirtumą. Rožinio hesonito savitasis svoris (3,74 g/cm^3) yra didesnis nei oranžinio hesonito (3,71 g/cm^3) ir gali būti siejamas su didesniu Fe(III) ir Mn (II) kiekiu rožiniame hesonite (5 lentelė). Didžiausia savitojo svorio vertė buvo išmatuota spesartinui (4,10 g/cm^3), o mažiausia – hidrogrosuliare – 3,52 g/cm^3 . Pagal atliktus tankio tyrimus tarp gamtinių silikatinių granatų galima išskirti hidrogrosuliarą ir spesartintą. Hidrogrosuliario tankis (3,49 – 3,55 g/cm^3) yra pats mažiausias, nes jo sudėtyje yra OH^- grupė. Spesartino tankis (4,10 g/cm^3) pats didžiausias, galimai dėl minerale esančio didelio mangano kiekio.

5 lentelė. Granatų savitojo svorio tyrimų rezultatai ir palyginimas su kitais šaltiniais.

Granato pavadinimas	Nustatytas savitasis svoris (ρ), g/cm ³	Duomenys iš kitų šaltinių (ρ), g/cm ³
Piropas	3,82	3,51[8]; 3,6-3,8[47,88]; 3,65-3,84[93]
Almandinas	3,96	4,25[8]; 3,9-4,3[47,88]; 3,95-4,25[91]; 4,09-4,31[93]
Rodolitas	3,94	3,80-3,95[91]
Spesartinas	4,10	4,18[8]; 3,8-4,2[47,88]; 4,12-4,2[91]
Mėlynasis spalvą keičiantis granatas	3,84	3,78-3,85[91]
Uvarovitas	3,77	3,41 – 3,52 [89]; 3,4 – 3,8 [90, 92]; 3,7 [47,88]
Grosuliaras	3,63	3,56 – 3,73 [89]; 3,42 – 3,72 [92]; 3,6 [47,88]
Bespalvis grosuliaras	3,46	3,45-3,50[91]
Hidrogrosuliaras	3,52	3,45 – 3,56 [92]
Žalias grosuliaras	3,62	3,62 [90]
Tamsiai žalias tsavoritas	3,62	3,56 – 3,73[89]; 3,57-3,64[91] 3,60-3,68[45]
Vidutinio žalumo tsavoritas	3,66	
Šviesiai žalias tsavoritas	3,61	
Oranžinis hesonitas	3,71	3,56 – 3,73 [89]; 3,50 – 3,75 [90]; 3,59-3,65[91]
Raudonas hesonitas	3,74	3,56 – 3,73 [89]; 3,50 – 3,75 [90]; 3,61[3,47]
Andraditas	3,84	3,81-3,87[91]; 3,7-4[47]; 3,8-3,9[6]
Vaivorykštinis granatas	3,74	
Demantoidas	3,67	3,70 – 4,10 [89]; 3,82 – 3,85 [90]; 3,81 – 3,87 [91]
Topazolitas	3,71	3,70-4,10[24]

3.3. Šviesos lūžio rodiklio nustatymas

Šviesos lūžio rodiklis yra vienas iš svarbiausių brangakmenio požymių. Šviesos lūžio rodiklio matavimas yra vienas iš pirmųjų brangakmenio identifikavimo žingsnių, nors kai kurie brangakmeniai turi panašius lūžio rodiklius ir galutiniam identifikavimui reikalingi papildomi bandymai. Lūžio rodiklis yra skirtumas tarp šviesos greičio vakuume ir šviesos greičio brangakmenyje. Kai šviesa praeina per brangakmenį, ji sulėtėja, nes brangakmenis yra tankesnis už orą. Dėl to keičiasi šviesos kelias. Lūžis yra šviesos lenkimas, kai ji patenka į brangakmenį arba iš jo išeina. Lūžio kampas akmenyje lemia jo lūžio rodiklį. Brangakmeniai su dideliu lūžio rodikliu yra ryškesni nei tie, kurių lūžio koeficientas yra mažas.

Galima pastebėti, kad silikatinių granatų lūžio rodikliai svyruoja nuo 1,72 iki 1,89 [93]. Mūsų gauti duomenys patenka į minėtą diapazoną (6 lentelė). Išmatavus lūžio rodiklį granatų grupės mineraluose tarpusavyje galima atskirti vieną granatą nuo kito. Gemologiniu refraktometru lūžio rodiklis buvo išmatuotas visiems turimiems silikatinių granatų grupės mineralams. Lyginant gautus rezultatus (6 lentelė) akivaizdu, kad didžiausią lūžio rodiklio vertę turi rodolitas, o mažiausią – bespalvis grosuliaras. Labai artimi grosuliarų lūžio rodikliui yra jo atmainų tsavorito (1,740) ir hesonito (1,738 – 1,745) lūžio rodikliai. Kiti granatai turi panašias lūžio rodiklio reikšmes. Pažymėtina, kad dėl eksperimentinės įrangos apribojimų mes ištyrėme tik mėginius, kurių lūžio rodiklis buvo mažesnis nei 1,81. Almandinui, spesartinui, uvarovitui ir andraditui bei jo atmainoms (vaivorykštiniui granatui, demantoidui ir topazolitui) išmatuoti lūžio rodiklio su gemologiniu refraktometru negalima, nes turimas kontaktinis skystis leido matuoti iki $1,8 \pm 0,005$. Pavyzdžiui, uvarovito ir demantoido lūžio rodikliai yra daug didesni, atitinkamai 1.865 ir apie 1,91 [93]. Galima daryti prielaidą, kad santykinai didelis chromoforų kiekis minerale, jam suteikia aukštą šviesos lūžio rodiklį, nes uvarovite santykinai daug chromo, spesartine – mangano, almandine – geležies.

Andradito atmaina demantoidas nuo kitų gamtinių silikatinių granatų išsiskiria savo intarpais. Intarpai sudaryti iš asbesto skaidulų, kurie dar vadinami „arklio uodegomis“.

6 lentelė. Nustatyti šviesos lūžio rodiklio duomenys ir jų palyginimas su kitais šaltiniais.

Granato pavadinimas	Nustatytas lūžio rodiklis	Kituose šaltiniuose pateiktas lūžio rodiklis
Piropas	1,743	1,705[8]
Almandinas	-----	1,830[8]; 1,78-1,83[91]
Rodolitas	1,775	1,742 – 1,785 [93]; 1,75-1,78[91]
Spesartinas	-----	1,800[8]; 1,78-1,81[91]
Mėlynasis spalvą keičiantis granatas	1,755	1,74-1,78[91]
Uvarovitas	-----	1,870[8]
Grosuliaras	1,734	1,72-1,73[91]; 1,734 – 1,759[94]; 1,730 – 1,760[93]
Bespalvis grosuliaras	1,721	1,72-1,73[91]
Tamsiai žalias tsavoritas	1,740	1,734 – 1,759[94]; 1,74-1,76[91];
Vidutinio žalumo tsavoritas	1,740	
Šviesiai žalias tsavoritas	1,736	
Oranžinis hesonitas	1,738	1,74 – 1,76[91]; 1,730 – 1,760[93]
Raudonas hesonitas	1,745	1,730 – 1,760[93]
Cinamoninis granatas	1,737	
Hidrogrosuliaras	1,725	
Andraditas	-----	1,88-1,89[91];
Vaivorykštinis granatas	-----	
Demantoidas	-----	1,88-1,94[94]
Topazolitas	-----	


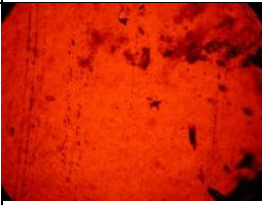

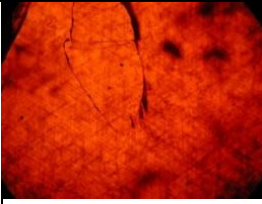
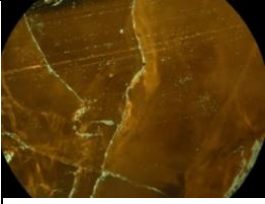
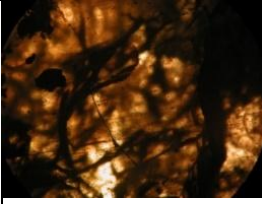
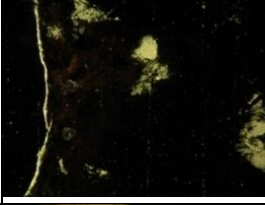




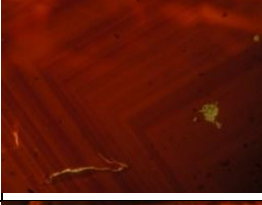

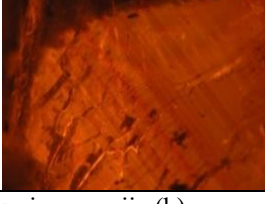
3.4. Spektrinė analizė

3.4.1. Katodoluminescencinė analizė

Tiriant gamtinių silikatinių granatų katodoluminescenciją, buvo nustatyta, kad piropas ir rodolitas pasižymi intensyvia raudona liuminescencija, tuo tarpu tamsiai žalias, vidutiniškai žalias ir šviesiai žalias tsavoritai prie katodoluminescencinės lempos taip pat duoda raudoną, bet mažiau intensyvią ir tamsesnę liuminescenciją (3.20 pav.). Oranžinė liuminescencija buvo pastebėta oranžinio hesonito atveju. Grosuliario elgesys veikiant katodo spinduliui skiriasi nuo kitų tirtų granatų – jis turi būdingą tamsiai rusvai žalią liuminescenciją. Apskritai žinoma, kad raudona liuminescencija atsiranda dėl Fe (III) buvimo, o žalioji – dėl Mn (II) [84].

Palyginus gautus rezultatus su granatų cheminės sudėties duomenimis (3 ir 4 lentelės), galima daryti išvadą, kad intensyvi raudona liuminescencija piropo ir rodolito atveju gerai koreliuoja su dideliu Fe(II) kiekiu, taip pat nedidelis Mn(II) kiekis, kuris gali sustiprinti švytėjimą. Mažiau intensyvi visų tirtų mėgstamų raudonų liuminescencijų priežastis gali būti Fe(II) nebuvimas, bet mėginiuose esantis V(III) ir Mn(II) (3 lentelė). Oranžinė hesonito liuminescencija taip pat gali būti susijusi su Fe(II) (maždaug 10 kartų mažiau nei piropo ir rodolito atveju) ir Mn(II). Rusvai žalio švytėjimo priežastis gali būti tuo pat metu esant santykinai mažiems Fe(II), Cr(III), V(III) ir ypač Mn(II) kiekiams (4 lentelė).

Be to, „tsavorito“ katodoluminescencijos vaizdai rodo granatų auginimo zonos sezoniškumą, kuris yra geriausias vidutinio žalumo tsavorite (3.20 pav.).

Granatas	a	b
Piropas		
Rodolitas		
Grosuliaras		
Oranžinis hesonitas		
Tamsiai žalias tsavoritas		
Vidutinio žalumo tsavoritas		
Šviesiai žalias tsavoritas		

3.20 pav. Poliarizuota šviesa (a) ir katodoluminescencija (b).

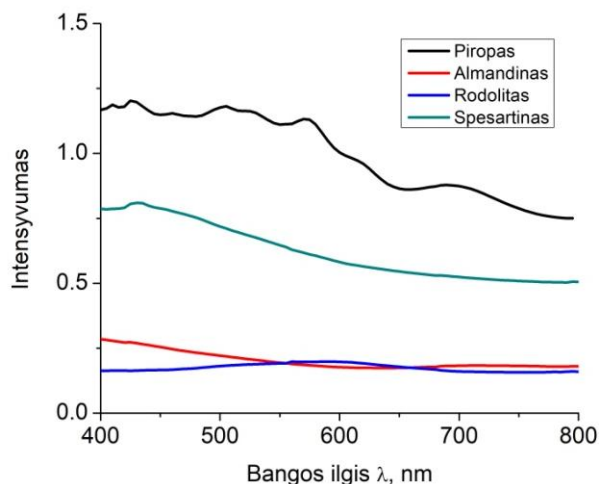
3.4.2. Spektrofotometrinės savybės

3.4.2.1. Matomos šviesos absorbcija

Paprastai sutariama, kad tam tikri elementai lemia tam tikrų granatų spalvas; taip pat šviesos absorbcijos linijos ir juostos granatuose yra priskirtos tam tikriems elementams. Chromas yra atsakingas už daugelio raudonų ir žalių akmenų spalvas; pvz., reto mėlynojo spalvą keičiančio granato. Kartu su geležimi jis yra iš dalies atsakingas už demantoido spalvą. Chromo sukeltos absorbcijos linijos daugiausia yra raudonos spalvos, o geltonos ir žalios spalvos – plati juosta spektro centre. Šios juostos padėtis, plotis ir intensyvumas daugiausia lemia tikslų akmens atspalvį. Geležis yra dar vienas svarbus veiksnys brangakmeniuose. Yra dvi geležies spektrų kategorijos: tai sąlygoti trivalentės geležies (Fe(III)) ir divalentės geležies (Fe(II)), pvz., granatas demantoidas. Apskritai geležies sukeltos smulkios juostos yra mėlyne ir žalioje spektro dalyse. Manganas yra atsakingas už rodolito ir spesartino granato spalvą. Linijos, priskirtos šių akmenų spektruose, yra sutelktos į mėlyną, violetinę ir net ultravioletinę šviesą [95-99].

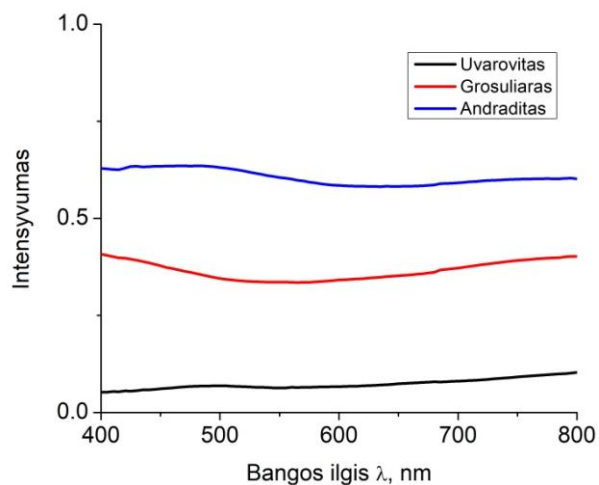
Matomi natūralių silikatinių granatų šviesos absorbcijos spektrai buvo tirti ir aptarti [100-108]. Tirtų piralspūtų šviesos absorbcijos spektrai skirias – didžiausias intensyvumas pastebimas spesartino ir piropo, tuo tarpu almandinas ir rodolitas pasižymi mažesniu intensyvumu (3.21 pav.). Matomoje srityje spesartinas yra maksimaliai išreikštas prie 430 nm. Vėliau absorbcijos vertės nuolat mažėja, einant į ilgesnių bangų pusę. Šio granato absorbcijos ypatybės daugiausia priklauso nuo Mn(II) ir Fe(II) (3 lentelė) – absorbcijos smailė esant 430 nm bangos ilgiui yra susijusi su Fe(II) [108], o absorbcija – nuo 410 nm iki 525 nm – Mn(II) [89,96,98]. Piropo spektras yra sudėtingesnis (3.21 pav.). Palyginti platus maksimumas matomas regione nuo 490 nm iki 560 nm, o didžiausia vertė yra esant 530 nm. Tai didžiausia vertė, susijusi su Mn(II) ir Fe(II) buvimu [99,103], (3 lentelė). Mažiau išreikšta smailė stebima esant 695–700 nm bangos ilgiui. Paprastai šioje spektro srityje sugeria Cr(III) [95-99], gali būti tam tikras kiekis neaptinkamų šio elemento priemaišų. Almandino spektras rodo, kad šviesos sugertis sumažėja nuo 400 nm iki ilgesnių bangų iki 635 nm, o nuo 640 nm prasideda padidėjimas. Maža smailė buvo rasta ties 720 nm. Priešingai almandinui, rodolito spektro intensyvumo padidėjimas pastebimas einant į ilgesnių bangų pusę, prasidedančią nuo 400 nm iki 560 nm, kur pastebėta didžiausia šviesos absorbcijos vertė (3.21 pav.). Vėliau, einant į ilgesnių bangų pusę, šviesos absorbcijos vertės šiek tiek sumažėja. Almandino ir rodolito spektrai taip pat turi spalvą sukeliančių elementų – Fe(II) ir Mn(II)

(3 lentelė). Didesnis Fe(II) kiekis sąlygoja didesnes almandino šviesos absorbcijos vertes, lyginant su rodolitu esant 400–500 nm bangos ilgiui.



3.21 pav. Piralspitų šviesos absorbcijos spektrai.

Tiriant ugranditų spektrofotometrines savybes, nustatyta, kad didžiausią šviesos absorbcijos intensyvumą turi andraditas. Jo spektras yra platus maksimumas nuo 430 iki 500 nm, didžiausias – 470 nm. Pradedant nuo 470 nm iki ilgesnių bangų, šviesos absorbcija šiek tiek sumažėja iki 750 nm, o vėliau šiek tiek padidėja (3.22 pav.).

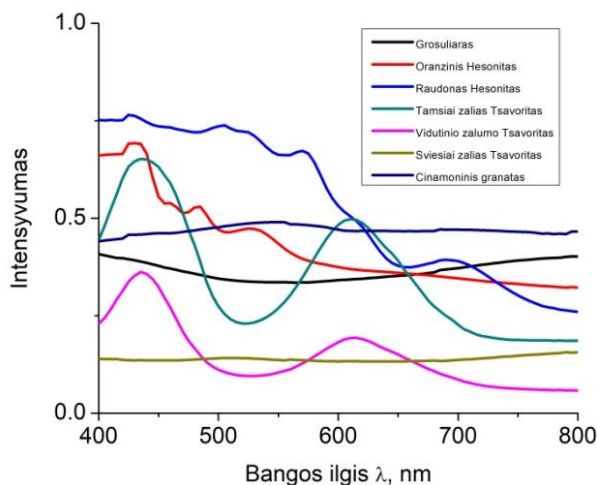


3.22 pav. Ugranditų šviesos absorbcijos spektrai.

Granato spalvą daugiausia lemia Fe(II) [105, 106], (4 lentelė). Grosuliario šviesos absorbcija matomoje srityje nuolat mažėja nuo 400 iki 565 nm, toliau didėja iki 800 nm, specifinių smailių nepastebėta (3.22 pav.). Pirmoji

spektro sritis (absorbcijos sumažėjimas) gali būti susijusi su geležies(II) ir mangano(II) buvimu mėginyje [104], o antrasis – su tuo pačiu geležies(II) buvimu kartu su Cr(III) [96] arba geležies(II) ir mangano(II) [95] (žr. 4 lentelę). Uvarovito šviesos absorbcijos vertės yra mažiausios iš tirtų ugranditų (3.22 pav.). Platus maksimumas stebimas regione nuo 460 nm iki 540 nm, o didžiausia vertė yra esant 500 nm.

Dviejų kitų grosuliario atmainų spektrai – raudono hesonito ir oranžinio hesonito – skiriasi nuo grosuliario spektro (3.23 pav.). Jie yra daug sudėtingesni ir turi daug absorbcijos smailių. Raudonojo hesonito smailės yra 425–430 nm, 505 nm, 570 nm ir 690 nm, o oranžinio hesonito smailės – 430 nm, 485 nm ir 525 nm. Remiantis mūsų cheminės analizės duomenimis, Fe(II) ir Mn(II) yra atsakingi už šviesos absorbciją abiejuose hesonituose. Literatūros duomenys patvirtina mūsų išvadą [96].

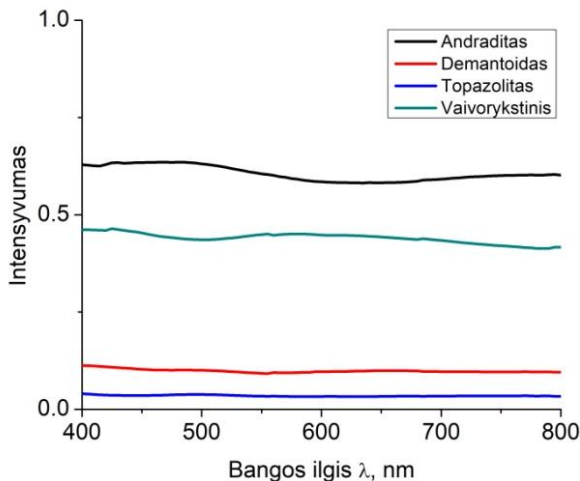


3.23 pav. Grosuliario ir jo atmainų šviesos absorbcijos spektrai.

Tamsiai žalios ir vidutiniškai žalios spalvos tsavoritų šviesos absorbcijos spektrai rodo dvi plačias juostas, kurių centre yra maždaug 435 ir 610 nm, abi juostos yra gerai apibrėžtos. 435 nm juosta yra intensyvesnė nei 610 nm, kuri yra šiek tiek platesnė (3.23 pav.). Šios smailės tampa intensyvesnės didėjant V(III) ir Mn(II) kiekiui [95-98] (žr. 4 lentelę). Šviesiai žalios spalvos tsavoritų spektras skiriasi nuo kitų tsavoritų (3.23 pav.) – bendras intensyvumas yra daug mažesnis. Stebima plati juosta nuo 450 iki 550 nm (centre 510 nm). Galima kilmė gali būti neaptinkamos Fe(II) priemaišos.

Andradito ir jo atmainų vaivorykštinio granato, demantoido, topazolito spektrai matomi 3.24 Pav. Vaivorykštės granato spektro intensyvumas yra mažesnis nei andradito (3.24 pav.). Spektre stebimos dvi didžiausios vertės – esant 425 nm ir 580 nm. Tirtu demantoido ir topazolito šviesos absorbcijos

vertės yra mažos, todėl sunku nustatyti konkrečias smailes (3.24 pav.). Didžiausias demantoido šviesos absorbcijos intensyvumas buvo nustatytas esant 400 nm, o ne intensyvi smailė nustatyta esant 660 nm. Topazolito atveju ne intensyvi smailė buvo stebima esant 500 nm bangos ilgiui. Pagrindinis spalvą suteikianti medžiaga yra Fe(III), tikriausiai kartu su Mn(II) (žr. 4 lentelę).

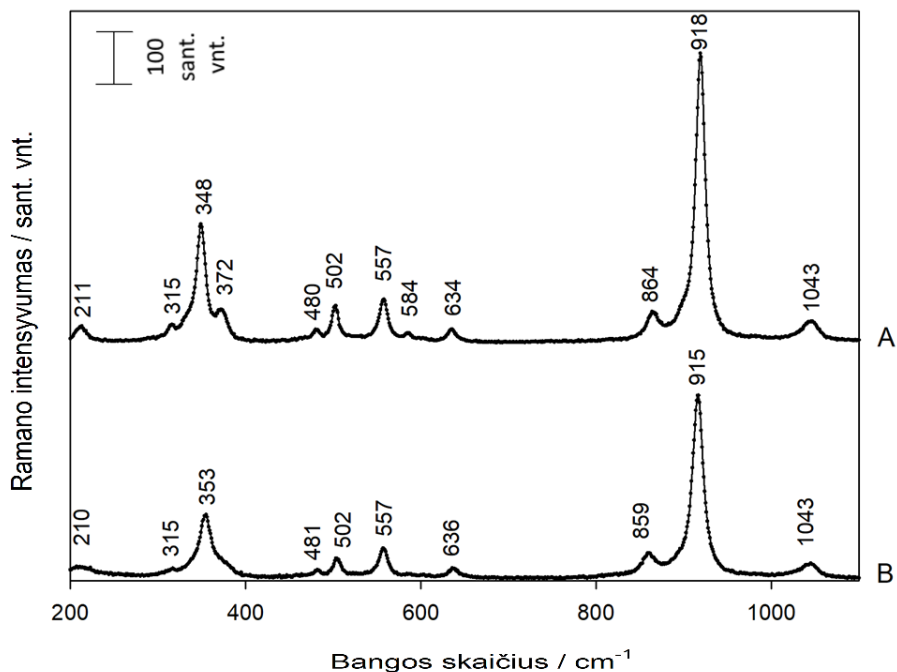


3.24 pav. Andradito ir jo atmainų šviesos absorbcijos spektrai

3.4.2.2. Raman spektroskopija

Ramano spektroskopija leidžia suprasti granatų molekulinę struktūrą ir artimos apsuptyies sanklodą [109-118]. 3.25 – 3.28 paveiksluose parodyti skirtingų granatų Ramano spektrai. Tirtų junginių virpesių juostas galima suskirstyti į kelias grupes: (i) vidinės SiO_4 tetraedro virpesių modos (simetrinis valentinis, ν_1 ; asimetrinis valentinis, ν_3 ; simetrinis deformacinis, ν_2 ; ir asimetrinis deformacinis, ν_4), (ii) SiO_4 tetraedro slenkamasis $T(\text{SiO}_4)$, (iii) SiO_4 tetraedro sukamasis, $R(\text{SiO}_4)$, ir (iv) YO_6 oktaedro slenkamasis ($Y = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ir Al^{3+}), $T(M)$ [113-116]. Simetrinį valentinį SiO_4 grupės virpesį (ν_1) atitinka vidutinio intensyvumo juosta 874–918 cm^{-1} dažnių srityje. Asimetrinį valentinį virpesį ν_3 atitinka mažo intensyvumo juosta (kelios komponentės) šiek tiek aukštesnių dažnių srityje. SiO_4 tetraedrų ν_2 ir ν_4 deformaciniai virpesiai matomi 420–640 cm^{-1} srityje. Reikėtų pažymėti, kad asimetrinis deformacinis virpesys ν_4 paprastai stebimas aukštesnių dažnių srityje [114]. Virpesys, susijęs su SiO_4 tetraedro sukimusi $R(\text{SiO}_4)$, stebimas žemesnių dažnių srityje 350–420 cm^{-1} [114]. Slenkamosios modos $T(\text{SiO}_4)$ ir $T(M)$ paprastai stebimos esant mažesniems nei 340 cm^{-1} bangų skaičiams [114,115,117].

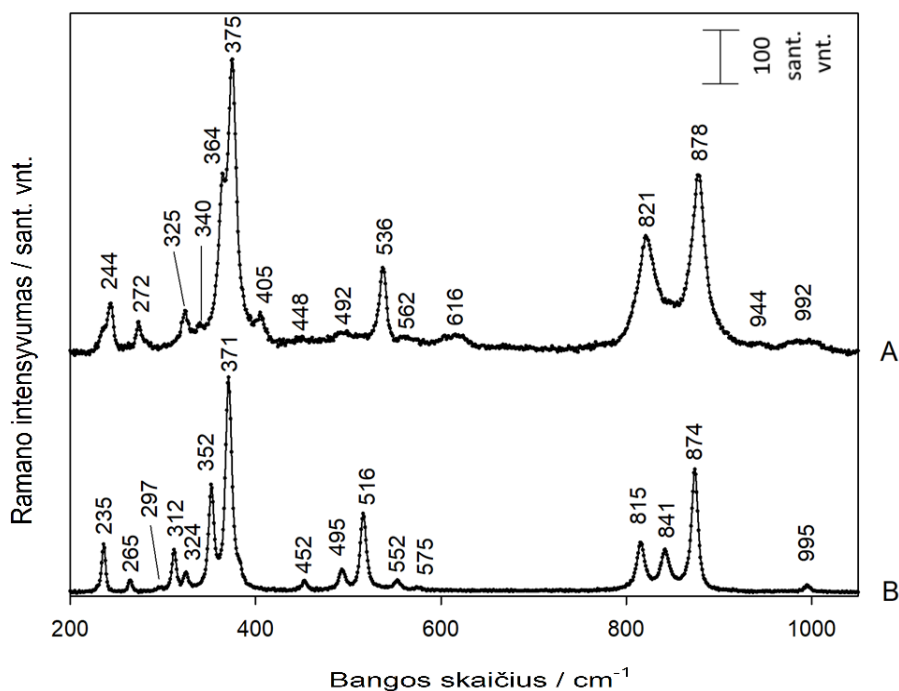
Piropo ir almandino Ramano spektrai yra labai panašūs (3,24 A ir B). Pati intensyviausia spektro juosta ties $915\text{--}918\text{ cm}^{-1}$, priklauso SiO_4 grupės valentiniam ν_1 virpesiui. Antra intensyvi juosta, ties $348\text{--}353\text{ cm}^{-1}$, yra susijusi su $\text{R}(\text{SiO}_4)$ virpesiu [116]. Šie junginiai šiek tiek skiriasi savo sudėtimi; santykinis Fe/Mg jonų kiekis yra didesnis almandine, negu piropo (3 lentelė). Kadangi Ramano juostos yra gerai išreikštos, galima nustatyti koreliaciją, remiantis dviejų pagrindinių Ramano juostų poslinkių analize. Padidėjus santykiniam Fe/Mg jonų kiekiui, sumažėja ν_1 modos dažnis ir padidėja $\text{R}(\text{SiO}_4)$ modos dažnis (3.25 pav. A ir B). Tai susiję su nedideliais gardelės konstantos ir lokalinės junginių struktūros pokyčiais. Panašūs spektro pokyčiai buvo pastebėti piralspītų junginių eilėje [116]. Pakeitus Mg^{2+} jonus Ca^{2+} jonais, sumažėjo ν_1 ir padidėjo $\text{R}(\text{SiO}_4)$ modų dažniai.



3.25 pav. Piropo (A) ir andradito(B) Raman spektrai.

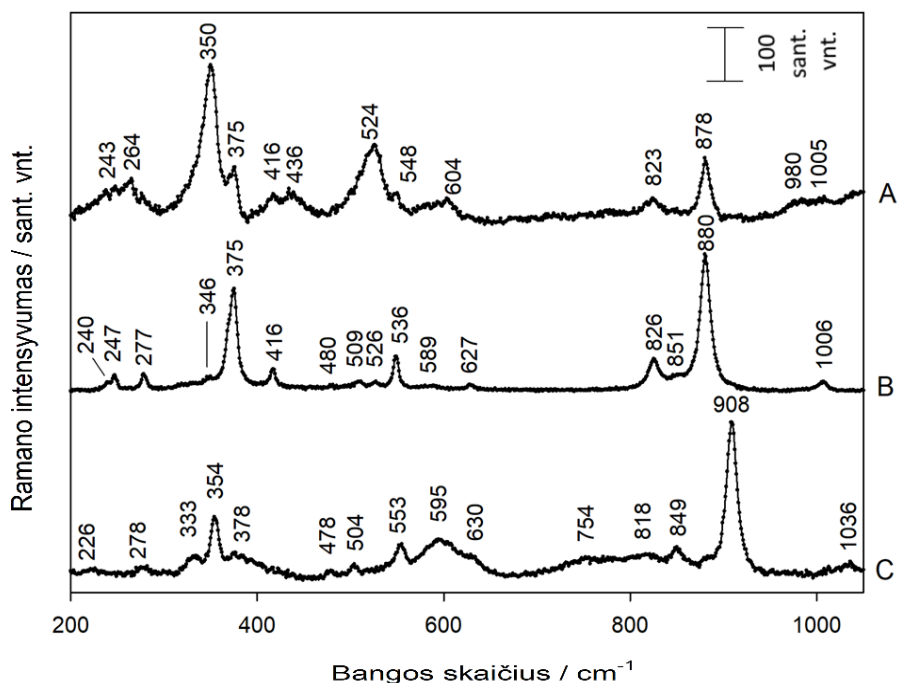
3.26 A ir B paveiksluose palyginami andradito ir demantoido Ramano spektrai. Mėginiai skiriasi Fe/Al jonų santykiu (4 lentelė). Galima pastebėti, kad didėjant Fe/Al santykiui aiškiai sumažėja ν_4 modos, atitinkančios asimetrinį deformacinį SiO_4 grupės virpesį, dažnis (nuo 536 iki 516 cm^{-1}). Be to, andradito Ramano juostos ν_1 (878 cm^{-1}), $\text{R}(\text{SiO}_4)$ (375 ir 364 cm^{-1}) ir ν_4 yra platesnės, lyginant su panašiomis demantoido juostomis. Tai rodo, kad

mažesnis Fe/Al santykis lemia mažiau tvarkingą junginio kristalinę struktūrą.



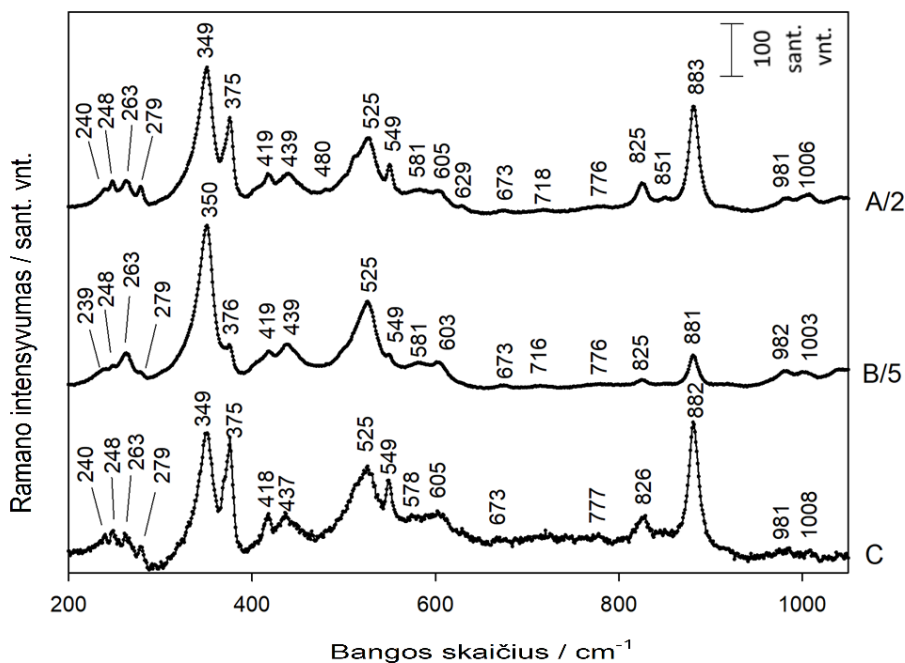
3.26 pav. Andradito (A) ir demantoido (B) Raman spektrai.

3.27 A, B ir C paveiksluose palyginami grosuliario, cinamoninio ir oranžinio hesonito Raman spektrai. Galima pastebėti, kad cinamoninio hesonite plačioje spektro srityje yra siauros virpesių juostos, o tai rodo aukštą tiriamo junginio kristalinę struktūrą. Priešingai, grosuliario spektre stebimos plačios juostos, ypač $R(\text{SiO}_4)$ ir v_4 modosties 350 ir 524 cm^{-1} . Taip pat šio junginio spektre žymiai sumažėja v_1 juostos intensyvumas. Tai gali būti susiję su nedideliu skirtingų katijonų (Mg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}) kiekiu (4 lentelė), kurie gali sukelti struktūrinius pakitimus ir gardelės defektus. Plačių virpesių juostų ties 595 ir 378 cm^{-1} buvimas kartu su santykinai siauromis juostomis ties 908 ir 354 cm^{-1} oranžinio hesonito atveju rodo, kad yra medžiagoje ir amorfinių, ir kristalinių fazių.



3.27 pav. Grosulario (A), cinamoninio hesonito (B), oranžinio hesonito (C) Raman spektrai.

3.28 A, B ir C paveiksluose palyginami tamsiai žalio tsavorito, vidutiniškai žalio tsavorito ir šviesiai žalio tsavorito Ramano spektrai. Pagrindinių juostų padėtys dažniausiai yra labai panašios, tačiau santykinis juostų intensyvumas labai skiriasi. ν_1 , $R(\text{SiO}_4)$ ir ν_4 modų virpesiai stebimi siauruose dažnių srityse, atitinkamai ties 881–883, 349–350/375 (dvi modos) ir 525/549 (dvi modos) cm^{-1} . Didelis santykinio ν_1 juostos intensyvumo sumažėjimas vidutiniškai žaliame tsavorite gali būti susijęs su Cr^{3+} jonų buvimu junginyje (4 lentelė) [106]. Be to, nustatyta, kad ν_1 ir $R(\text{SiO}_4)$ juostų plotis yra didžiausias šiam mėginiui, o tai rodo, kad šio bandinio kristalinės struktūros tvarka yra sumažėjusi. Plačios mažo intensyvumo virpesių modos ties 603–605 ir 437–439 cm^{-1} visuose trijuose mėginiuose, gali būti susijusios su TiO_2 rutilo įterpimu bandinyje [119]. Galiausiai, plačią juostą ties 525 cm^{-1} , galima susieti su V_2O_3 įterpimu [120].



3.28 pav. Šviesiai žalio tsavorito (A), vidutinio žalumo tsavorito (B), tamsiai žalio tsavorito (C) Raman spektrai.

3.5. Cheminės formulės apskaičiavimas

Tirtiems granatų grupės mineralams, remiantis atliktos cheminės analizės duomenimis dviem skirtingais būdais buvo paskaičiuotos jų cheminės formulės. Vienas empirinės formulės sudarymo būdas yra pagal elementų oksidų masės procentus. Jis pateikiamas 3.5.1. skyriuje. Kitas cheminės formulės apskaičiavimo būdas yra pagal elementų atominius procentus. Jis pateikiamas 3.5.2. skyriuje.

3.5.1. Cheminės formulės apskaičiavimas pagal masės procentus

Kad sudaryti tirto mineralo cheminę formulę, reikia cheminės elementinės analizės kiekius masės procentais perskaičiuoti į elementų oksidų procentinius kiekius. Pirmiausia perskaičiuoti piralspitį kiekius, duomenys pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Piralspitių elementų oksidų masės kiekiai procentais.

Granato pavadinimas	Cheminių elementų oksidų masės kiekiai procentais									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	FeO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Suma
Piropas	40,65	0,00	23,75	14,38	20,89	0,00	0,00	0,33	0,00	100,00
	41,19	0,00	23,43	14,63	20,72	0,00	0,00	0,04	0,00	100,00
	39,39	2,85	23,17	14,12	20,47	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	39,77	2,78	23,16	14,05	20,23	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	39,78	2,84	22,80	14,35	20,22	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	39,17	2,86	22,83	13,99	21,16	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
	40,37	0,00	23,43	14,26	21,61	0,00	0,00	0,32	0,00	100,00
<i>Vidurkis</i>	40,05	1,62	23,23	14,25	20,76	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
Almandinas	38,94	0,00	26,83	5,17	28,99	0,00	0,00	0,07	0,00	100,00
	35,18	0,00	23,81	4,20	36,54	0,00	0,00	0,27	0,00	100,00
	38,73	0,41	26,72	5,16	28,91	0,00	0,00	0,07	0,00	100,00
	34,58	1,29	23,50	4,16	36,19	0,00	0,00	0,28	0,00	100,00
	34,06	0,00	27,62	4,56	33,32	0,00	0,00	0,44	0,00	100,00
	33,45	1,32	27,28	4,52	33,00	0,00	0,00	0,43	0,00	100,00
<i>Vidurkis</i>	35,82	0,50	25,96	4,63	32,82	0,00	0,00	0,26	0,00	100,00
Rodolitas	25,71	0,00	52,90	7,22	13,31	0,00	0,00	0,86	0,00	100,00
	24,74	2,63	51,75	7,06	12,98	0,00	0,00	0,84	0,00	100,00
	39,48	3,49	26,96	11,37	18,32	0,00	0,00	0,38	0,00	100,00
	39,23	0,00	27,69	10,67	21,82	0,00	0,00	0,60	0,00	100,00
	37,28	4,17	26,61	10,33	21,03	0,00	0,00	0,58	0,00	100,00
<i>Vidurkis</i>	33,29	2,06	37,18	9,33	17,49	0,00	0,00	0,65	0,00	100,00
Spesartinas	37,32	1,50	21,68	4,80	0,00	0,00	0,00	34,70	0,00	100,00
	36,68	1,71	21,45	4,57	0,66	0,00	0,00	34,93	0,00	100,00
	38,11	1,67	22,97	0,00	0,82	0,00	0,00	36,43	0,00	100,00
	38,37	1,56	23,15	0,00	0,85	0,00	0,00	36,07	0,00	100,00
	36,84	1,59	21,45	4,61	0,78	0,00	0,00	34,74	0,00	100,00
	37,92	1,78	22,98	0,00	0,69	0,00	0,00	36,62	0,00	100,00
<i>Vidurkis</i>	37,54	1,64	22,28	2,33	0,63	0,00	0,00	35,58	0,00	100,00
Mėlynasis spalvą keičiantis granatas	42,39	2,89	22,11	11,22	2,99	0,37	0,60	17,43	0,00	100,00
	47,49	2,28	24,81	13,01	2,47	0,00	0,45	9,49	0,00	100,00
	48,83	2,13	25,32	13,45	1,61	0,00	0,00	8,64	0,00	100,00
<i>Vidurkis</i>	46,24	2,43	24,08	12,56	2,36	0,12	0,35	11,86	0,00	100,00

Piropo formulės skaičiavimas. Kaip jau minėta anksčiau grynas piropas gamtoje nėra rastas, jame visada yra geležies priemaišų. Iš piropo cheminės sudėties duomenų matyti, kad didžiausius elementų oksidų masės kiekius procentais šiame minerale turi FeO 20,76 masės%, MgO 14,25 masės%, Al₂O₃ 23,23 masės%, ir SiO₂ 40 masės%. Žemiau esančioje 8 lentelėje parodyta, kaip iš oksidų masės procentų sudaryti cheminę formulę. Piropo cheminė formulė turėtų būti Mg₃Al₂(SiO₄)₃.

8 lentelė. Mineralo (piropo) cheminės formulės skaičiavimas.

Mineralo pavadinimas	Katijonų oksidai ¹	Mr ²	N ³ (katijonų)	N(O)	L ⁴	L/Mr	Katijono krūvis	L/Mr x .N(katijonų)	L/Mr* N(O)
Piropo	MgO	67,9955	1	1	14,2544	0,2096	2+	0,2096	0,2096
	Al ₂ O ₃	101,9613	2	3	23,2251	0,4556	3+	0,4556	0,6833
	FeO	71,8444	1	1	20,7560	0,2889	2+	0,2889	0,2889
	SiO ₂	60,0843	1	2	40,0465	0,6665	4+	0,6665	1,3330
Suma									2,5149

Paskaičiavus cheminę formulę matosi, kad geležies kiekis yra santykinai mažas. Todėl galima teigti, kad tai yra piropas. Identiški paskaičiavimai atlikti ir kitiems tirtiems piralspitams, gautos formulės pateiktos 9 lentelėje.

9 lentelė. Piralspitių paskaičiuotos formulės.

Mineralas	Paskaičiuota formulė
Piropas Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Mg _{0,2096} Fe _{0,2889} Al _{0,4556} Si _{0,6665} O _{2,5149} *4.76 Mg_{1,0003}Fe_{1,3785}Al_{2,1738}Si_{3,1803}O₁₂
Almandinas Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Mg _{0,090153} Fe _{0,264515} Al _{0,60866} Si _{0,68487} O _{2,76966} *4.33266 Mg_{0,3906}Fe_{1,1461}Al_{2,6371}Si_{2,9673}O_{11,999995}
Rodolitas Mg _{1,5} Fe _{1,5} Al ₂ (SiO ₄) ₃	Mg _{0,168688} Fe _{0,1305} Al _{0,8003} Si _{0,589339} O _{2,743577} *4.373852 Mg_{0,737815}Fe_{0,570807}Al_{3,50041}Si_{2,57768}O₁₂
Spesartinas Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	Mn _{0,308723} Al _{0,547463} Si _{0,589339} O _{2,308594} *5.197969 Mn_{1,6047}Al_{2,8457}Si_{3,0634}O₁₂
Mėlynasis keičiantis granatas (Mg,Mn) ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃ spalvą	Mg _{0,18474} Mn _{0,1671} Al _{0,4723} Si _{0,7696} O _{2,5995} *5.197969 Mg_{0,8528}Mn_{0,77148}Al_{2,180489}Si_{3,55249}O₁₂

¹ Didžiausias reikšmes cheminės analizės rezultatuose turintys katijonų oksidai

² Molekulinė santykinė masė

³ Atomų skaičius

⁴ Cheminės analizės duomenys masės procentais

Apskaičiavus piralspity formules, gautas aliuminio kiekis yra didesnis nei turėtų būti pagal teorines formules.

Perskaičiuoti ugranditų elementų masės kiekius į elementų oksidų masės kiekius, duomenys pateikti 10 lentelėje. Ugranditų eilei atlikti identiški paskaičiavimai kaip ir piralspity eilei, gautos formulės pateiktos 11 lentelėje.

10 lentelė. Ugranditų elementų oksidų masės kiekiai procentais.

Granato pavadinimas	Cheminių elementų oksidų masės kiekiai procentais								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
Uvarovitas Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	38,01	26,45	9,23	2,62	8,28	12,72	0,99	0,13	1,57
	35,93	28,60	12,65	7,17	4,20	9,99	0,71	0,10	0,67
	35,36	29,66	8,09	2,35	6,01	14,59	1,44	0,24	2,25
	33,48	20,86	14,40	12,98	5,56	11,32	0,00	0,00	1,40
Vidurkis	35,70	26,39	11,09	6,28	6,01	12,15	0,78	0,12	1,47
Grosuliaras Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	39,80	36,07	23,15	0,00	0,00	0,19	0,00	0,79	0,00
	39,91	32,15	24,48	0,00	1,45	0,45	0,00	1,56	0,00
	39,71	35,69	23,18	0,00	0,03	0,29	0,00	1,10	0,00
	39,20	35,11	22,76	0,44	0,03	0,15	1,23	1,09	0,00
	39,37	35,59	22,80	0,39	0,00	0,06	1,00	0,78	0,00
	39,67	35,76	23,41	0,00	0,37	0,18	0,00	0,61	0,00
	39,41	35,47	23,10	0,49	0,00	0,00	0,93	0,60	0,00
Vidurkis	39,58	35,12	23,27	0,19	0,27	0,19	0,45	0,93	0,00
Bespalvis grosuliaras Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	25,41	49,55	20,62	0,89	1,93	0,03	0,80	0,63	0,15
	35,63	41,19	21,30	0,54	0,99	0,00	0,11	0,00	0,25
	34,69	34,55	28,15	1,06	0,99	0,08	0,24	0,08	0,16
	35,01	35,81	26,88	1,07	1,00	0,00	0,00	0,00	0,23
Vidurkis	33,23	38,62	25,78	1,12	0,78	0,31	0,00	0,00	0,16
Cinamoninis granatas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	42,28	31,04	25,48	0,00	1,17	0,00	0,00	0,04	0,00
	42,18	29,66	26,71	0,00	1,23	0,00	0,00	0,23	0,00
	40,24	32,99	25,28	0,00	1,35	0,00	0,00	0,15	0,00
Vidurkis	41,56	31,23	25,82	0,00	1,25	0,00	0,00	0,14	0,00
Tamsiai žalias tsavoritas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	40,98	33,26	23,05	0,72	0,00	1,04	0,00	0,60	0,34
	41,49	33,85	23,44	0,00	0,00	1,11	0,11	0,00	0,00
	41,15	33,92	23,60	0,00	0,00	1,00	0,33	0,00	0,00
	40,69	33,43	23,26	0,53	0,00	0,95	0,00	0,67	0,47
	38,77	32,42	27,31	0,00	0,00	1,17	0,32	0,00	0,00
	38,18	31,76	26,70	0,96	0,00	1,11	0,26	0,65	0,37
Vidurkis	40,21	33,11	24,56	0,37	0,00	1,06	0,17	0,32	0,20

Granato pavadinimas	Cheminių elementų oksidų masės kiekiai procentais								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₃	MnO	TiO ₂
Vidutinio žalumo tsavoritas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	41,52	34,03	23,43	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,54
	41,60	34,12	23,57	0,00	0,00	0,36	0,36	0,00	0,00
	40,98	34,73	23,71	0,00	0,00	0,22	0,36	0,00	0,00
	41,31	34,28	23,77	0,00	0,00	0,39	0,26	0,00	0,00
	40,49	34,17	23,34	0,60	0,00	0,16	0,36	0,88	0,00
	41,16	34,08	23,67	0,48	0,00	0,00	0,00	0,60	0,00
	41,05	34,84	23,37	0,00	0,00	0,30	0,44	0,00	0,00
	40,92	34,66	23,20	0,49	0,00	0,30	0,44	0,00	0,00
	40,91	34,83	23,58	0,00	0,00	0,33	0,35	0,00	0,00
Vidurkis	41,10	34,42	23,52	0,23	0,00	0,23	0,29	0,16	0,06
Šviesiai žalias tsavoritas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	40,29	34,41	23,07	0,55	0,00	0,18	0,20	0,94	0,37
	39,95	34,31	23,93	0,53	0,00	0,00	0,00	0,75	0,53
	40,51	34,27	23,32	0,43	0,00	0,00	0,00	1,06	0,40
	40,43	34,88	24,30	0,00	0,00	0,06	0,32	0,00	0,00
	41,13	34,92	23,68	0,00	0,00	0,07	0,20	0,00	0,00
	40,92	35,10	23,51	0,00	0,00	0,23	0,25	0,00	0,00
Vidurkis	40,54	34,65	23,64	0,25	0,00	0,09	0,16	0,44	0,22
Oranžinis hesonitas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	39,94	34,86	21,68	0,00	3,40	0,00	0,00	0,12	0,00
	39,98	34,12	21,87	0,00	3,78	0,00	0,00	0,26	0,00
	40,05	34,07	22,22	0,00	3,53	0,00	0,00	0,12	0,00
	39,52	34,80	21,83	0,00	3,82	0,00	0,00	0,04	0,00
Vidurkis	39,87	34,46	21,90	0,00	3,63	0,00	0,00	0,14	0,00
Raudonas hesonitas Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	40,92	36,64	19,77	0,00	2,31	0,00	0,00	0,37	0,00
	47,41	28,02	22,35	0,00	2,22	0,00	0,00	0,00	0,00
	46,87	29,11	21,94	0,00	2,08	0,00	0,00	0,00	0,00
Vidurkis	45,06	31,26	21,35	0,00	2,20	0,00	0,00	0,12	0,00
Andraditas	34,36	31,16	3,53	0,00	30,96	0,00	0,00	0,00	0,00
	37,75	30,83	2,10	0,00	29,31	0,01	0,00	0,00	0,00
	31,22	34,23	2,58	0,00	31,55	0,21	0,00	0,00	0,22
Vidurkis	31,44	32,07	2,74	0,00	30,60	0,07	0,00	0,00	0,07
Vaivorykštinis granatas (andraditas)	47,01	29,59	1,65	0,00	21,75	0,00	0,00	0,00	0,00
	40,36	32,19	3,65	0,00	23,48	0,00	0,00	0,32	0,00
	41,57	32,54	1,76	0,00	23,82	0,00	0,00	0,31	0,00
	39,51	32,95	2,38	0,00	24,91	0,00	0,00	0,25	0,00
Vidurkis	42,11	31,82	2,36	0,00	23,49	0,00	0,00	0,22	0,00
Demantoidas	38,77	30,91	2,47	0,36	27,03	0,27	0,02	0,14	0,02
	37,14	31,26	1,91	0,37	27,95	0,82	0,27	0,15	0,14
	39,00	31,86	1,37	0,20	27,20	0,20	0,06	0,00	0,11
	38,88	31,20	1,78	0,35	27,09	0,18	0,22	0,20	0,11
Vidurkis	38,45	31,31	1,88	0,32	27,32	0,37	0,14	0,12	0,10
Topazolitas	39,51	29,84	1,64	0,00	28,87	0,05	0,00	0,00	0,10
	41,74	28,81	2,39	0,00	26,97	0,07	0,00	0,00	0,02
	36,41	30,38	2,14	0,00	30,01	0,00	0,00	0,00	1,07
Vidurkis	39,22	29,67	2,05	0,00	28,62	0,04	0,00	0,00	0,40

11 lentelė. Ugranditų apskaičiuotos formulės.

Mineralas	Gauta formulė
Uvarovitas $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,5044}\text{Cr}_{0,1639}\text{Si}_{0,60748}\text{O}_{1,9653}$ *6.1061 Ca_{2,6786}Cr_{1,3056}Al_{0,9697}Si_{3,2259}O₁₂
Grosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,62677}\text{Al}_{0,456448}\text{Si}_{0,658741}\text{O}_{2,628431}$ *4.5655 Ca_{2,8592}Al_{2,0839}Si_{3,0075}O₁₂
Bespalvis grosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,712289}\text{Al}_{0,481469}\text{Si}_{0,545817}\text{O}_{2,526125}$ *4,7503585 Ca_{3,383628}Al_{2,28715}Si_{2,592825}O₁₂
Cinamoninis granatas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,5569}\text{Al}_{0,5065}\text{Si}_{0,6917}\text{O}_{2,69999}$ *4.55 Ca_{2,53389}Al_{2,3045}Si_{3,147235}O_{12,28495}
Tamsiai žalias tsavoritas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,5904}\text{Al}_{0,4818}\text{Si}_{0,6692}\text{O}_{2,651514}$ *4.5257 Ca_{2,6721}Al_{2,1803}Si_{3,0287}O₁₂
Vidutinio žalumo tsavorito $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,6138}\text{Al}_{0,4614}\text{Si}_{0,6840}\text{O}_{2,6739}$ *4.4878 Ca_{2,7546}Al_{2,0705}Si_{3,0698}O₁₂
Šviesiai žalias tsavoritas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,4909}\text{Al}_{0,50313}\text{Si}_{0,74279}\text{O}_{2,7779}$ *4.31969 Ca_{2,0748}Al_{2,306828}Si_{3,232466}O₁₂
Oranžinis hesonitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,61451}\text{Al}_{0,4296}\text{Si}_{0,6636}\text{O}_{2,5860}$ *4,6404 Ca_{2,8515}Al_{1,9934}Si_{3,0792}O₁₂
Raudonas hesonitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,3892}\text{Al}_{0,4969}\text{Si}_{0,8538}\text{O}_{2,8421}$ *4,3629 Ca_{1,6979}Al_{2,168}Si_{3,725}O_{12,4}
Andraditas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,57195}\text{Fe}_{0,191646}\text{Si}_{0,5732}\text{O}_{2,2932}$ *5.233587 Ca_{2,9931}Fe_{2,005997}Si₃O_{12,0021}
Vaivorykštinis granatas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,5674}\text{Fe}_{0,2942}\text{Si}_{0,7208}\text{O}_{2,4104}$ *4,9784 Ca_{2,8249}Fe_{1,4646}Si_{3,4891}O₁₂
Demantoidas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,558314}\text{Fe}_{0,535915}\text{Si}_{0,639871}\text{O}_{,641927}$ *4.542139 Ca_{2,535937}Fe_{2,4342}Si_{2,906381}O₁₂
Topazolitas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Ca}_{0,5291}\text{Fe}_{0,35844}\text{Si}_{0,65275}\text{O}_{2,37226}$ *5.0585 Ca_{2,9764}Fe_{1,8132}Si_{3,3019}O₁₂

Grosuliario, bespalvio grosuliario, cinamoninio granato, visų trijų tsavoritų, oranžinio hesonito, andradito, demantoido, topazolito, gautos formulės atitinka arba yra labai artimos teorinėms formulėms. O uvarovito, vaivorykštinio granato, raudono hesonito gautos formules lyginant su teorinėmis pastebimas neatitikimas, tai gali įtakoti mineraluose esantys chromoforai, ar kiti intarpai.

3.5.2. Cheminės formulės apskaičiavimas pagal atominius procentus

Kaip jau minėjome, gamtinių granatų bendra teorinė formulė yra $A_xB_y(\text{SiO}_4)_3$ (kur $x = 3$, $y = 2$, A – divalenčiai katijonai – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , o B – trivalenčiai katijonai – Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Taigi, bendroje formulėje $A_3B_2(\text{SiO}_4)_3$ iš viso yra 20 atomų. Nesunku paskaičiuoti, kad idealiu atveju granatų sudėtyje turėtų būti po 15 atominių procentų A bei Si , 10 atominių procentų B bei 60 atominių procentų deguonies.

Ekspertiškai nustčius granatų sudėtį atominiais procentais, remiantis 12 ir 13 lentelėse pateiktais duomenimis, galima spręsti apie

granatų sudėties atitikimą teorinei formulei bei nustatytų neatitikimų priežastis.

12 lentelė. Piralspūtų elementų kiekiai ir vidutinės vertės atominiais procentais.

Granato pavadinimas	Cheminių elementų atominiai kiekiai procentais									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Piropas $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	16,13	0,00	11,11	8,50	6,93	0,00	0,00	0,11	0,00	57,22
	16,07	0,00	10,77	8,51	6,76	0,00	0,00	0,01	0,00	57,88
	15,10	1,17	10,47	8,07	6,56	0,00	0,00	0,00	0,00	58,63
	15,11	1,13	10,37	7,95	6,43	0,00	0,00	0,00	0,00	59,01
	15,04	1,15	10,16	8,08	6,39	0,00	0,00	0,00	0,00	59,18
	15,29	1,20	10,50	8,14	6,91	0,00	0,00	0,00	0,00	57,97
	16,29	0,00	11,13	8,56	7,28	0,00	0,00	0,11	0,00	56,63
<i>Vidurkis</i>	15,58	0,66	10,64	8,26	6,75	0,00	0,00	0,03	0,00	58,07
Almandinas $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	12,44	0,00	10,10	2,46	7,75	0,00	0,00	0,02	0,00	67,23
	13,14	0,00	10,47	2,34	11,41	0,00	0,00	0,09	0,00	62,55
	12,24	0,14	9,95	2,42	7,64	0,00	0,00	0,02	0,00	67,59
	12,36	0,49	9,90	2,22	10,82	0,00	0,00	0,08	0,00	64,12
	11,32	0,00	10,81	2,26	9,26	0,00	0,00	0,12	0,00	66,23
	10,63	0,45	10,22	2,14	8,77	0,00	0,00	0,12	0,00	67,67
<i>Vidurkis</i>	12,02	0,18	10,24	2,31	9,28	0,00	0,00	0,08	0,00	65,90
Rodolitas $(Mg,Fe)_3Al_2(SiO_4)_3$	10,84	0,00	26,28	4,51	4,69	0,00	0,00	0,31	0,00	53,38
	10,10	1,15	24,92	4,30	4,43	0,00	0,00	0,29	0,00	54,80
	11,59	1,10	9,32	4,97	4,49	0,00	0,00	0,09	0,00	68,64
	12,67	0,00	10,61	5,17	5,94	0,00	0,00	0,17	0,00	65,36
	11,49	1,38	9,67	4,75	5,42	0,00	0,00	0,15	0,00	67,15
<i>Vidurkis</i>	11,34	0,73	16,16	4,74	4,99	0,00	0,00	0,20	0,00	61,87
Spesartinas $Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	14,47	0,62	9,91	2,77	0,00	0,00	0,00	11,39	0,00	60,84
	14,69	0,74	10,13	2,73	0,22	0,00	0,00	11,86	0,00	59,64
	14,69	0,69	10,44	0,00	0,26	0,00	0,00	11,90	0,00	62,02
	14,67	0,64	10,43	0,00	0,27	0,00	0,00	11,68	0,00	62,31
	14,44	0,67	9,91	2,70	0,26	0,00	0,00	11,54	0,00	60,49
	14,95	0,76	10,67	0,00	0,23	0,00	0,00	12,23	0,00	61,18
<i>Vidurkis</i>	14,65	0,69	10,25	1,37	0,21	0,00	0,00	11,77	0,00	61,08
Mėlynasis spalvą keičiantis granatas $(Mg,Mn)_3Al_2(SiO_4)_3$	15,71	1,15	9,65	6,19	0,93	0,11	0,15	5,47	0,00	60,64
	17,05	0,88	10,50	6,97	0,74	0,00	0,11	2,89	0,00	60,87
	17,21	0,80	10,52	7,07	0,47	0,00	0,00	2,58	0,00	61,35
<i>Vidurkis</i>	16,66	0,94	10,22	6,74	0,71	0,04	0,09	3,65	0,00	60,95

Eilės tvarka panagrinėjime 12 lentelės duomenis. Tirtame įsigyto piropo pavyzdyje Al, Si ir O kiekiai yra artimi teoriniams – 10,64 at. %, 15,58 at. % ir 58,07 at. %, tuo tarpu Mg kiekis sudaro tik šiek tiek daugiau nei pusę nuo teorinės formulės kiekio (8,26 at. %). Tačiau bendras Mg ir Fe kiekis sudaro

15,01 at. % ir idealiai atitinka divivalenčių katijonų kiekį teorinėje formulėje. Tuo būdu galime konstatuoti, kad ištirtas piropo pavyzdys nėra visai grynas piropas, o, matyt, tai piropo mišinys su rodolitu.

Tirtame alamandino pavyzdyje aliuminio kiekis artimas teoriniam – 10,24 at. %. Deguonies yra beveik 6 at. % daugiau, kai tuo tarpu silicio 3 at. % mažiau, nei pagal teorinę formulę. Geležies kiekis sudaro šiek tiek mažiau, nei du trečdalius teorinio kiekio (9,28). Kadangi šiame mėginyje aptikome ir 2,31 at. % magnio, pilnai įmanoma, kad alamandino pavyzdyje yra piropo ar rodolito priemaišų (žr. 10 lentelę).

Ištirtame rodolito pavyzdyje deguonies kiekis artimas teoriniam (61,87), tuo tarpu silicio yra 3,64 at. % mažiau, nei turėtų būti pagal teorinę formulę. Galimas variantas, kad šis trūkstamas silicio kiekis silikato gardelėje yra pakeistas aliuminiu – tai žinoma kimceito atveju. Tuo būdu aliuminio kiekis priartėtų prie teorinio 10 %. Be to, verta paminėti, kad nustatytasis bendras magnio ir geležies kiekis – 9,73 at. % yra mažesnis, nei teorinis 15 at. %, todėl galima prielaida, kad divivalenčių katijonų A grupę papildo kalcis.

Analizuotame spesartino mėginyje aliuminio, silicio ir deguonies kiekiai artimi teoriniams – 10,25 at. %, 14,65 at. % ir 61,08 at. %, tačiau mangano yra 3,23 at. % mažiau, nei turėtų būti pagal teorinę formulę. Kadangi nustatėme, kad mineralo sudėtyje dar yra magnio ir geležies, tai manome, kad jie papildo divivalenčių katijonų A grupę.

Tirtame spalvą keičiančio mėlynojo granato sudėtyje aliuminio, silicio ir deguonies kiekiai artimi teoriniams – 16,66 at. %, 10,22 at. %, 60,95 %, tačiau magnio ir mangano yra (atitinkamai 6,74 at. % ir 3,65 at. %), mažiau, nei turėtų būti pagal teorinę formulę.

Toliau pateiktoje 13 lentelėje yra ugranditų eilės tirtų mineralų eksperimentiškai nustatytus kiekius atominiais procentais. Paanalizuokime 13 lentelės duomenis. Tirtame išigyto uvarovito pavyzdyje artimiausi teoriniams kiekiams yra deguonies, silicio ir kalcio kiekiai. Deguonies kiekis yra didesnis (64,93 at. %), o silicio ir kalcio kiekiai mažesni nei teorinėje formulėje (12,27 at. %, 9,72 at. %). Tuo tarpu chromo kiekis yra net tris kartus mažesnis nei teoriškai turėtų būti (3,32 at. %). Panašus kiekis kaip ir chromo yra nustatytas magnio (3,14 at. %) ir aliuminio (4,45 at. %), kurių pagal teorinę formulę turėtų nebūti. Tuo būdu galime konstatuoti, kad ištirtas uvarovito pavyzdys nėra visai grynas uvarovitas, o, matyt, tai uvarovito mišinys su piropu.

Tirtame grosuliario pavyzdyje yra labai artimi teoriniams kiekiams kalcio (14,42 at. %), aliuminio (10,50 at. %), deguonies (59,27 at. %) ir silicio (15,16 at. %) kiekiai. Konstatuojama, kad ištirtas grosuliario pavyzdys yra tikrai grosuliaras.

13 lentelė. Ugranditų elementų kiekiai ir vidutinės vertės atominiais procentais.

Granato pavadinimas	Cheminių elementų atominiai kiekiai procentais									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Uvarovitas $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$	13,66	10,18	3,91	1,41	2,24	3,61	0,24	0,04	0,42	64,29
	11,33	9,66	4,70	3,37	1,00	2,49	0,15	0,03	0,16	67,12
	12,77	11,48	3,44	1,26	1,64	4,16	0,34	0,07	0,61	64,22
	11,31	7,55	5,74	6,53	1,41	3,03	0,00	0,00	0,35	64,08
<i>Vidurkis</i>	12,27	9,72	4,45	3,14	1,57	3,32	0,18	0,04	0,39	64,93
Grosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	15,04	14,60	10,32	0,00	0,00	0,05	0,00	0,25	0,00	59,73
	14,79	12,77	10,70	0,00	0,41	0,13	0,00	0,49	0,00	60,72
	14,98	14,42	10,30	0,00	0,01	0,09	0,00	0,35	0,00	59,86
	15,36	14,74	10,51	0,25	0,01	0,04	0,32	0,36	0,00	58,41
	15,55	15,06	10,61	0,23	0,00	0,02	0,26	0,26	0,00	58,01
	15,00	14,49	10,44	0,00	0,11	0,05	0,00	0,19	0,00	59,72
<i>Vidurkis</i>	15,16	14,42	10,50	0,11	0,08	0,06	0,12	0,30	0,00	59,27
Bespalvis grosuliaras $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	13,27	25,12	11,51	0,63	0,77	0,01	0,25	0,25	0,08	48,11
	18,01	18,90	10,75	0,34	0,36	0,00	0,03	0,00	0,12	54,24
	12,40	9,91	8,99	0,42	0,22	0,02	0,04	0,02	0,05	67,92
	12,74	10,53	8,69	0,43	0,23	0,00	0,00	0,00	0,07	67,30
<i>Vidurkis</i>	13,79	15,28	9,74	0,46	0,35	0,02	0,06	0,05	0,07	60,71
Cinamoninis granatas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	11,47	9,02	8,14	0,00	0,24	0,00	0,00	0,01	0,00	71,12
	10,64	8,02	7,95	0,00	0,23	0,00	0,00	0,05	0,00	73,11
	11,39	10,01	8,44	0,00	0,29	0,00	0,00	0,03	0,00	69,84
<i>Vidurkis</i>	11,17	9,02	8,18	0,00	0,25	0,00	0,00	0,03	0,00	71,36
Tamsiai žalias tsavoritas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,59	12,69	9,67	0,38	0,00	0,29	0,00	0,18	0,09	62,09
	14,66	12,81	9,76	0,00	0,00	0,31	0,03	0,00	0,00	62,43
	14,50	12,80	9,80	0,00	0,00	0,28	0,08	0,00	0,00	62,54
	14,47	12,73	9,75	0,28	0,00	0,27	0,00	0,20	0,13	62,17
	14,35	12,86	11,92	0,00	0,00	0,34	0,08	0,00	0,00	60,45
<i>Vidurkis</i>	14,53	12,82	10,49	0,20	0,00	0,30	0,04	0,10	0,06	61,47
Vidutinio žalumo tsavoritas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,47	12,71	9,62	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	62,82
	14,55	12,79	9,71	0,00	0,00	0,10	0,80	0,00	0,00	62,77
	15,02	13,64	10,24	0,00	0,00	0,07	0,09	0,00	0,00	60,96
	14,54	12,93	9,86	0,00	0,00	0,11	0,06	0,00	0,00	62,50
	14,99	13,55	10,19	0,33	0,00	0,05	0,09	0,27	0,00	60,54
	14,13	12,53	9,58	0,24	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	63,33
	14,84	13,49	9,96	0,00	0,00	0,09	0,11	0,00	0,00	61,51
	14,83	13,46	9,91	0,27	0,00	0,09	0,11	0,00	0,00	61,33
<i>Vidurkis</i>	14,68	13,17	9,90	0,12	0,00	0,07	0,15	0,05	0,02	61,94

Granato pavadinimas	Cheminių elementų atominiai kiekiai procentais									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Šviesiai žalias tsavoritas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	15,56	14,23	10,49	0,32	0,00	0,05	0,05	0,31	0,11	58,88
	14,79	13,61	10,44	0,30	0,00	0,00	0,00	0,23	0,15	60,47
	14,94	13,54	10,13	0,24	0,00	0,00	0,00	0,33	0,11	60,70
	14,81	13,69	10,48	0,00	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	60,93
	14,98	13,64	10,17	0,00	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	61,14
	15,41	14,17	10,43	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	0,00	59,86
<i>Vidurkis</i>	15,08	13,81	10,36	0,14	0,00	0,03	0,04	0,15	0,06	60,33
Oranžinis hesonitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,89	13,92	9,53	0,00	0,96	0,00	0,00	0,04	0,00	60,67
	14,59	13,34	9,40	0,00	1,04	0,00	0,00	0,08	0,00	61,55
	14,47	13,20	9,46	0,00	0,96	0,00	0,00	0,03	0,00	61,88
	14,63	13,80	9,52	0,00	1,07	0,00	0,00	0,01	0,00	60,98
<i>Vidurkis</i>	14,65	13,57	9,48	0,00	1,01	0,00	0,00	0,04	0,00	61,27
Raudonas hesonitas $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	16,80	11,72	9,57	0,00	0,79	0,00	0,00	0,13	0,00	60,99
	17,38	11,01	9,66	0,00	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	61,27
	17,46	10,84	9,65	0,00	0,65	0,00	0,00	0,11	0,00	61,30
<i>Vidurkis</i>	17,21	11,19	9,63	0,00	0,71	0,00	0,00	0,08	0,00	61,19
Andraditas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,28	13,88	1,74	0,00	9,68	0,00	0,00	0,00	0,00	60,42
	13,65	11,94	0,89	0,00	7,97	0,00	0,00	0,00	0,00	65,54
	15,89	18,66	1,54	0,00	12,08	0,08	0,00	0,00	0,09	51,67
<i>Vidurkis</i>	14,61	14,82	1,39	0,00	9,91	0,03	0,00	0,00	0,03	59,21
Vaivorykštinis granatas (andraditas) $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	17,01	14,22	0,87	0,00	7,34	0,00	0,00	0,00	0,00	60,55
	16,44	14,05	1,75	0,00	7,20	0,00	0,00	0,11	0,00	60,44
	16,98	14,24	0,83	0,00	7,32	0,00	0,00	0,11	0,00	60,52
	16,23	14,50	1,15	0,00	7,70	0,00	0,00	0,09	0,00	60,33
<i>Vidurkis</i>	16,67	14,25	1,15	0,00	7,39	0,00	0,00	0,08	0,00	60,46
Demantoidas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	14,39	12,29	1,08	0,20	8,39	0,08	0,00	0,04	0,01	63,53
	14,43	13,02	0,87	0,22	9,08	0,25	0,07	0,05	0,04	61,96
	14,02	12,27	0,58	0,11	8,18	0,06	0,01	0,00	0,03	64,74
	14,23	12,24	0,77	0,19	8,30	0,05	0,05	0,06	0,03	64,08
<i>Vidurkis</i>	14,27	12,46	0,83	0,18	8,49	0,11	0,03	0,04	0,03	63,58
Topazolitas $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$	11,89	9,61	0,58	0,00	6,54	0,01	0,00	0,00	0,03	71,34
	12,33	9,12	0,83	0,00	5,99	0,02	0,00	0,00	0,00	71,71
	14,26	12,75	0,98	0,00	8,84	0,00	0,00	0,00	0,02	63,15
<i>Vidurkis</i>	12,83	10,49	0,80	0,00	7,12	0,01	0,00	0,00	0,01	68,73

Analizuotame bespalviame grosuliare kalcio (15,28 at. %), aliuminio (9,74 at. %), deguonies (60,71 at. %) ir silicio (13,79 at. %) kiekiai yra labai artimi teoriniams kiekiams. Galime konstatuoti, kad ištirtas bespalvio grosuliario pavyzdys tikrai yra grosuliaras.

Tirtame cinamoniniame granate nustatyti kalcio, silicio ir aliuminio kiekiai yra mažesni nei teoriškai turėtų būti – 9,02 at. %, 11,17 at. %, 8,18 at. %, tačiau deguonies yra 71,36 at. %, tai yra daugiau nei turėtų būti. Sudėtis gana artima teorinei.

Tirto tamsiai žalio tsavorito pavyzdyje gauti kiekiai silicio (14,53 at. %), kalcio (12,82 at. %), aliuminio (10,49 at. %), deguonies (61,47 at. %) yra labai artimi teoriniams kiekiams. Nors kalcio kiekis yra mažesnis nei turėtų būti teorinėje formulėje, galima teigti jog tai tikrai yra grosuliaro atmaina.

Analizuotame vidutinio žalumo tsavorito pavyzdyje gauti kiekiai silicio (14,68 at. %), kalcio (13,17 at. %), aliuminio (9,90 at. %), deguonies (61,94 at. %) yra labai artimi teoriniams kiekiams. Kalcio kiekis yra mažesnis nei turėtų būti teorinėje formulėje, tikriausiai kalčį dalinai pakeitusios esamos priemaišos minerale. Tačiau galima teigti jog tai tikrai yra grosuliaro atmaina.

Ištirtame šviesiai žalio tsavorito pavyzdyje kalcio (13,81 at. %), aliuminio (10,36 at. %), silicio (15,08 at. %) ir deguonies (60,33 at. %) kiekiai yra labai artimi teoriniams kiekiams. Galima konstatuoti, kad ištirtas šviesiai žalio tsavorito pavyzdys tikrai yra grosuliaras.

Tirtame oranžiniame hesonite kalcio (13,57 at. %), aliuminio (9,48 at. %), deguonies (61,27 at. %) ir silicio (14,65 at. %) kiekiai yra labai artimi teoriniams kiekiams. Galima konstatuoti, kad ištirtas oranžinis hesonito pavyzdys tikrai yra grosuliaras.

Analizuotame įsigyto raudono hesonito pavyzdyje gauti aliuminio (9,63 at. %), deguonies (61,19 at. %) kiekiai yra labai artimi teoriniams kiekiams. Kalcio kiekis yra nustatytas mažesnis (11,19 at. %), o silicio kiekis nustatytas didesnis (17,21 at. %), nei teoriniai kiekiai. Gali būti, jog dalį kalcio yra pakeitęs silicis, tikėtina jog tai yra kitas, retai sutinkamas granatas hibšitas.

Ištirtame andradite gauti kiekiai silicio (14,61 at. %), kalcio (14,82 at. %), geležies (9,91 at. %), deguonies (59,21 at. %) yra labai artimi teoriniams kiekiams. Tačiau galima teigti jog tai tikrai yra andraditas.

Tirtame vaivorykštiniame granate nustatyti deguonies (60,46 at. %) ir kalcio (14,25 at. %) kiekiai yra artimi teoriniams deguonies ir kalcio kiekiams granatuose. Nustatytas geležies kiekis (7,39 at. %) yra mažesnis nei teorinis, o silicio kiekis nustatytas (16,67 at. %) didesnis nei teorinis. Sudėtis yra labai artima teorinei. Galima konstatuoti, kad ištirtas vaivorykštinio granato pavyzdys tikrai yra andradito atmaina.

Analizuotame demantoide nustatytas silicio kiekis (14,27 at. %) yra artimas teoriniam andradito kiekiui, nustatytas kalcio (12,46 at. %) ir geležies (8,49 at. %) kiekiai yra mažesni nei teoriniai kiekiai, tačiau deguonies kiekis nustatytas yra (63,58 at. %) didesnis nei teorinis.

Tirtame įsigyto topazolito pavyzdyje nustatytas silicio kiekis (12,83 at. %), kalcio – (10,49 at. %) ir geležies – (7,12 at. %) kiekiai yra mažesni nei teoriniai, o deguonies nustatytas kiekis (68,73 at. %).

4. Optimalūs nedestrukcinų taikytini tyrimo metodai

Pats paprasčiausias granatų grupės mineralų suskirstymas yra pagal spalvas. Pagal spalvą galima suskirstyti į eiles. Granatus galima suskirstyti į dvi eiles, tai piralspitių eilę ir ugranditų eilę. Piralspitių eilę sudaro rausvi ir gelsvi mineralai, o ugranditų eilę – pagrindė žalsvi, žalsvai gelsvi, rečiau bespalviai, rožiniai ir oranžiniai. Išskirti į eiles – kur kas lengviau, nei į eilę sudarančius mineralus (3.1 pav., 45 psl.). Norint išskirti į eilę sudarančius mineralus ar mineralų atmainas reikia taikyti tam tikrus tyrimo metodus.

Granatų grupės mineralus atskirti vieną nuo kito galima nustatant lūžio rodiklį. Gemologiniu refraktometru lūžio rodiklis buvo išmatuotas 19 granatų grupės mineralams. Atliekant šiuos tyrimus labai aiškiai išsiskiria grosuliarai, nes santykinai mažas grosuliarų lūžio rodiklis (1,734 – 1,738). Labai artimi grosuliario lūžio rodikliui yra jo atmainų tsavorito (1,740) ir hesonito (1,738 – 1,745) lūžio rodikliai. Rodolitų lūžio rodikliai (1,761 – 1,789) didesni, nei grosuliarų ir jų atmainų. Turimas gemologinis refraktometras, kontaktinio skysčio dėka, leidžia išmatuoti lūžio rodiklį mineralams iki $1,81 \pm 0,005$. Nustačius didesnę mineralo lūžio rodiklį nei 1,81, tampa aišku, jog tai gali būti almandinas, andradito atmainos arba uvarovitas. O almandiną nuo uvarovito ar andradito galima atskirti pagal spalvą. Andraditą nuo uvarovito galima atskirti taikant mikroskopinius tyrimus. Andraditas ir jo atmainos turi išskirtinius, tik jiems būdingus intarpus. Šie intarpai sudaryti iš asbesto skaidulų, kurie dar vadinami „arklio uodegomis“.

Pagal tankio tyrimus galima išskirti hidrogrosuliara ir uvarovitą. Hidrogrosuliario tankis ($3,49 - 3,55 \text{ g/cm}^3$) yra pats mažiausias. Uvarovito tankis ($3,77 \text{ g/cm}^3$) pats didžiausias.

Katodoluminescencinėmis savybėmis iš visų tirtų gamtinių granatų labiausiai pasižymi tsavoritai, t. y. matosi mineralų augimo zonos (3.19 pav. 63 psl.).

Piralspituose didžiausias šviesos absorbcijos spektrų intensyvumas nustatytas spesartino ir piropo atveju, tuo tarpu almandino ir rodolito spektrai pasižymi mažesniu intensyvumu. Didžiausias šviesos absorbcijos intensyvumas tirtuose ugrandituose nustatytas andradito atveju, o mažiausias – uvarovito.

Tirtų gamtinių silikatinių granatų Ramano spektrų matavimai patvirtino šio metodo tinkamumą granatų struktūros ir sudėties charakterizavimui. Nustatyta, kad visų granatų spektruose matomos trys intensyviausios juostos

ties apytikriai 350, 550 bei 900 cm^{-1} , susijusios, atitinkamai, su $\text{R}(\text{SiO}_4)^{4-}$ sukimosi, (Si-O) asimetriniais deformaciniais ir (Si-O) simetriniais valentiniais virpesiais. Šių linijų tiksli dislokacija ir intensyvumas priklauso nuo granatų cheminės sudėties. Nustatyta, kad didėjant Fe/Mg jonų santykiniam kiekiui, simetrinio valentinio virpesio dažnis mažėja, o SiO_4 grupės sukimosi virpesio dažnis didėja. Parodyta, kad mažesnio pločio pagrindinės Ramano sklaidos juostos atitinka tvarkingesnes, mažesnę defektų skaičių turinčias kristalines struktūras.

Apibendrinant šiuos tyrimų metodus, teigtina, kad norint identifikuoti granatų grupės mineralus ir jų atmainas greitai, nepažeidžiant mineralų, siūlytume taikyti kompleksinius tyrimų metodus – vizualinius (pagal spalvas ir intarpus), lūžio rodiklių ir tankio tyrimus, skenuojančią elektroninę mikroskopiją ir spektrinius tyrimus.

IŠVADOS

1. Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu, naudojant EDS (energijos dispersinės spektroskopijos) detektorių, ištyrus cheminę sudėtį dviejų grupių gamtinių granatų iš žinomų kilmės vietovių: piralspitų – piropo (Rusija), alamandino (Indija), rodolito (Indija), spesartino (Indija), mėlyną spalvą keičiančio granato (Šri Lanka) bei ugranditų – andradito (Rusija), demantoido (Rusija), topazolito (Rusija), vaivorykštinio granato (Japonija), grosuliario (Kenija-Tanzanija), bespalvio grosuliario (Indija), tamsiai žalio tsavorito (Tanzanija), vidutinio žalumo tsavorito (Kenija), šviesiai žalio tsavorito (Kenija), oranžinio hesonito (Šri Lanka), rausvo hesonito (Šri Lanka), cinamoninio hesonito (Indija) ir uvarovito (Rusija), nustatyta, kad:

a) visų tirtų piralspitų sudėtyje Si(IV) yra nuo 12,63 iki 22,79 masės %, O(II) – nuo 37,86 iki 52,32 masės %, Al(III) – nuo 11,23 iki 31,43 masės %, Ca(II) – nuo 0,26 iki 2,58 masės %, Mg(II) – nuo 2,32 iki 9,18 masės %, Fe(II/III) – nuo 0,53 iki 27,10 masės %, Mn(II) – nuo 0,03 iki 27,97 masės %;

b) visų tirtų ugranditų sudėtyje Si(IV) yra nuo 14,36 iki 22,21 masės %, O(II) – nuo 30,11 iki 57,91 masės %, Al(III) – nuo 0,65 iki 14,42 masės %, Ca(II) – nuo 13,68 iki 39,50 masės %. Daugumos ugranditų sudėtyje yra: Mg(II) – iki 7,18 masės %, Fe(II/III) – iki 24,57 masės %, Cr(III) – iki 9,30 masės %, kai kuriuose ugrandituose yra nedideli kiekiai V(III) – iki 0,75 masės %, Mn(II) – iki 1,20 masės %, Ti(IV) – iki 1,26 masės %;

c) chromoforo geležies(II/III) randama visuose granatuose, išskyrus visus tirtus tsavoritus;

d) kiti spalvą apsprendžiantys cheminiai elementai, pvz Mn(II), ir/arba Cr(III), ir/arba V(III), nustatyti praktiškai visuose tirtuose granatuose, išskyrus andraditą, demantoidą ir cinamoninį hesonitą.

2. Išmatavus piropo, almandino, rodolito, spesartino, spalvą keičiančio granato, uvarovito, andradito, demantoido, topazolito, vaivorykštinio granato, grosuliario, bespalvio grosuliario, hidrogrosuliario, tamsiai žalio, vidutinio žalumo ir šviesiai žalio tsavoritų, bei oranžinio ir rausvo hesonitų savitojo svorio vertes, didžiausia vertė nustatyta spesartinui ($4,10 \text{ g/cm}^3$), o mažiausia – hidrogrosuliarui ($3,52 \text{ g/cm}^3$).

3. Išmatavus granatų, kurių šviesos lūžio rodiklio vertės yra mažesnes už 1,81 (piropo, rodolito, mėlyno spalvą keičiančio granato, grosuliario, bespalvio grosuliario, hidrogrosuliario, tamsiai žalio, vidutinio žalumo ir šviesiai žalio tsavoritų bei oranžinio, rausvo ir cinamoninio hesonitų)

nustatyta, kad didžiausią šviesos lūžio rodiklio vertę turi rodolitas (1,775), o mažiausią – bespalvis grosuliaras (1,721).

4. Katodoluminescenciniai matavimai parodė, kad intensyvi raudona luminescencija gerai koreliuojasi su dideliu Fe(II/III) kiekiu, o papildomas Mn(II) kiekis sustiprina švytėjimą.

5. Spektrofotometriniai matavimai patvirtino, kad pagrindiniai spalvą apsprendžiantys cheminiai elementai – Fe(II/III), Mn(II), Cr(III) and V(III) – įtakoja tirtų granatų spektrines charakteristikas. Piralspituose didžiausias šviesos absorbcijos spektrų intensyvumas nustatytas spesartino ir piropo atveju, tuo tarpu almandino ir rodolito spektrai pasižymi mažesniu intensyvumu. Didžiausias šviesos absorbcijos intensyvumas tirtuose ugrandituose nustatytas andradito atveju, o mažiausias – uvarovito.

6. Tirtų gamtinių granatų Ramano spektrų matavimai patvirtino šio metodo tinkamumą granatų struktūros ir sudėties charakterizavimui. Nustatyta, kad visų granatų spektruose matomos trys intensyviausios juostos ties apytikriai 350, 550 bei 900 cm^{-1} , susijusios, atitinkamai, su $\text{R}(\text{SiO}_4)^{4-}$ sukimosi, (Si-O) asimetriniais deformaciniais ir (Si-O) simetriniais valentiniais virpesiais. Šių linijų tiksli dislokacija ir intensyvumas priklauso nuo granatų cheminės sudėties. Nustatyta, kad didėjant Fe/Mg jonų santykiniam kiekiui, simetrinių valentinių virpesių dažnis mažėja, o $(\text{SiO}_4)^{4-}$ grupės sukimosi virpesių dažnis didėja. Parodyta, kad mažesnio pločio pagrindinės Ramano sklaidos juostos atitinka tvarkingesnes, mažesnę defektų skaičių turinčias kristalines struktūras.

SUMMARY

1. INTRODUCTION

Garnets group minerals are widely known and long used to make jewellery. Clear, brightly colored crystals without inclusions are most commonly used in jewelry. However, most of the crystals found in nature are unsuitable for jewelers. These garnets, due to their relatively high hardness (6.5 - 7.5 on the Mohs scale), are successfully used in the manufacture of abrasives. Garnets, which contain rare earth metals and transition metals, have a special technogenic application. They are used as illuminating materials in monitor screens and diodes. Recently, synthetic garnets have been widely produced, which are also used in various industries, such as yttrium aluminum garnet doped with cerium, used in solid-phase lasers. Garnets doped with Europium are still of great interest for scientists and technologists, as it is believed that they can be applied to near IR radiation and optical imaging in medicine.

Natural garnets belong to the group of nesosilicates with the general formula $X_3Y_2(SiO_4)_3$. Typically, X can be divalent cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Y can be trivalent cations Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . It should be noted that the chemical formulas of the garnets found do not usually fully correspond to the above-mentioned "ideal" or theoretical general formula. This may be related to possible defects in the crystal lattice, as well as impurities in the crystals. Formation of the mineral mixtures in the form of solid solutions is also possible (Fig. 1).

As the chemical composition and physical properties of various natural garnets depend on their location and may be different, it is relevant to describe the physico-chemical properties of these garnets (that were found in specific known areas). Knowing these properties makes it much easier to assign minerals to the appropriate groups.

Two groups of natural garnets were studied from known places of origin: Pyralspites – pyrope (Russia), almandine (India), rhodolite (India), spessartine (India), blue color – change garnet (Sri Lanka), and Ugrandites – andradite (Russia), demantoid (Russia), topazolite (Russia), rainbow garnet (Japan), grossular (Kenya-Tanzania), colorless grossular (India), dark green tsavorite (Tanzania), medium green tsavorite (Kenya), light green tsavorite (Kenya), orange hessonite (Sri Lanka), pink hessonite (Sri Lanka), cinnamon hessonite (India), and uvarovite (Russia).

The chemical composition of the garnets was determined by scanning electron microscopy using an EDS (energy dispersive spectroscopy) detector. The values of specific weight and refractive index were determined for a part of the tested garnets. The mentioned natural garnets were also described by spectroscopic methods: visible light spectrophotometry, Raman spectroscopy, and cathodoluminescence microscopy.

The aim

The aim of this work was to characterize the physico-chemical properties of natural garnets from known origin countries by means of the non-destructive methods of investigation, and demonstrate the suitability of such methods for sufficient identification of the investigated minerals without diminution of their jewellery value.

The main tasks of the work were as follows:

1. Selection of the optimal non-destructive research methods suitable for the characterization of jewellery garnets.
2. Determination of the chemical composition of the studied natural garnets.
3. Measurement of the specific weight and the values of the refractive index of the studied natural garnets.
4. Investigation of the spectral characteristics of the studied natural garnets – their light absorption in the visible part of the spectrum, Raman spectral features, and cathodoluminescent properties.

Defensive statements:

1. All tested natural garnets contain weight % of Si(IV) from 12.63 to 22.79%, O(II) from 30.11 to 57.91%, Al(III) from 0.65 to 31.43%, Ca(II) from 0.26 to 39.50%. Most garnets contain Mg(II), Fe(II/III), Cr(III), V(III), Mn(II).
2. All tested natural garnets, except tsavorite, contain chromophores - Fe (II/III) compounds.
3. All tested natural garnets, except andradite, demantoid, and cinnamon garnet, contain coloring elements (chromophores) Mn(II), and/or Cr(III), and/or V(III).
4. The measured specific weight of the tested natural silicate garnets is in the range of 3.52 – 4,10 g/cm³, and the measured values of the refractive index are in the range of 1.721 – 1.775.
5. Spectrophotometric measurements of the studied natural garnets show that the main chromophores in them are Fe(II/III), Mn(II), Cr(III), and V(III).
6. The measurements of the Raman spectra of the studied natural garnets confirmed the suitability of this method for the characterization of the structure and composition of garnets.

Scientific novelty and relevance

Physico-chemical properties of nineteen different natural garnets from known origin countries were investigated. The properties of some investigated garnets originated from Russia, India, Sri Lanka, Kenya, Tanzania and Japan were not investigated previously or characterized not enough in detail.

Often the chemical composition of the colour-like garnets differs. When ranking garnets only according to the colour, they can be attributed to incorrect group or variety, however after determination of the quantitative composition of the garnets, including main elements and chromophores, as well as physical properties of these garnets, the belongness of the investigated sample of the garnet to the appropriate group or variety can be specified precisely enough.

The relevance of the work consists also in the use of non-destructive methods of investigation – the garnets remain undamaged and can be used further in jewellery

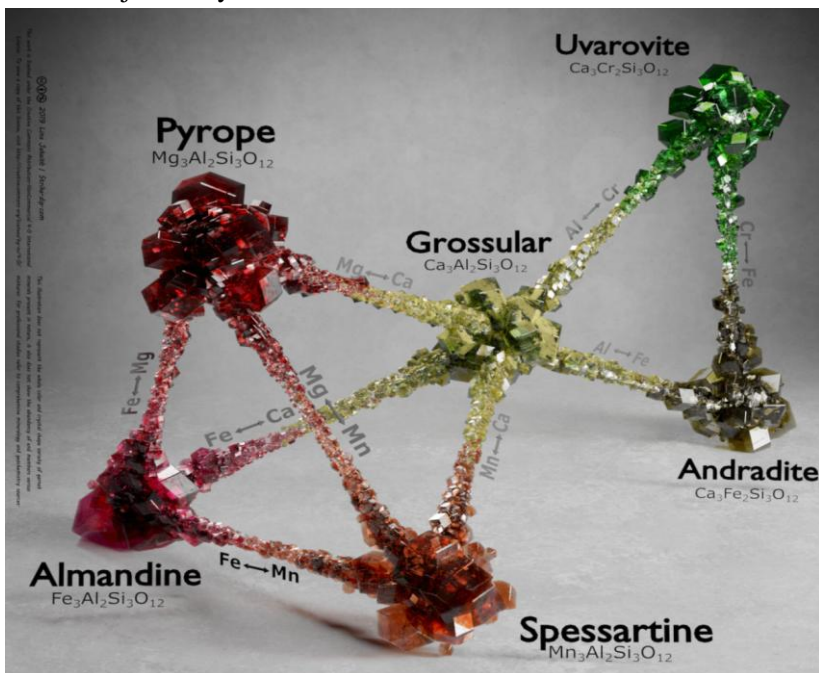


Fig. 1. End-member compositions of the garnet mineral group. (With permission of the author Ms. Lina Jakaitė).

2. EXPERIMENTAL METHODOLOGY

The garnets were examined by means of different non-destructive methods of investigation. The data obtained were analysed and compared with known data (if they are available) of natural garnets originated from different places.

Scanning Electron Microscopy. The analysis of chemical composition of the garnet group minerals was performed with a scanning electron microscope Quanta 250, using an apparatus for coating the samples with metals Emitech SC7620 Mini Sputter Coater with a CA7625 attachment for carbon coating.

The distribution of elements in the garnets was analysed by SEM using an EDS (energy dispersive spectroscopy) detector TM4000Plus (Hitachi), magnifications $10\times$ - $100,000\times$, accelerating voltage 15kV, image signal - backscattered electron (BSE), electron gun - pre-centred cartridge tungsten filament.

Each sample was measured from 3 to 5 points. The mean value was calculated.

Specific gravity (or density) values of the garnets were determined hydrostatically, i. e. by weighting of the samples in air and in water by means of the analytical balance. The mean value of at least three measurements was calculated.

Refractive indexes were measured using a standard gemological refractometer „GEM LED Refractometer“ (SYSTEM Eickhorst) and contact liquid „GEM REFRAKTOMETER LIQUID $n_D^{25^\circ C} = 1.81 \pm 0.005$ “. Notable that using this facility the values of the refractive index of the samples investigated can not exceed 1.81. The mean value of at least three measurements was calculated.

2 mm thin slices of the garnets under investigation were used in all spectral experiments. The experiments were carried out at room temperature.

Cathodoluminescence investigations were carried out using a Nikon Eclipse E200 polarizing microscope (magnification $40\times$) and cathodoluminescope model CITL Mk5-2 (~15 kV voltage and 350-400 mA current).

Light absorption spectra were recorded using a Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spectrometer in the wavelength interval 400 – 800 nm.

With the aim to compare results obtained in the nanometers scale with that presented in wavenumber (cm^{-1}) scale the recalculation was made: wavelength (in nm) = $10000000/\text{wavenumber} (\text{cm}^{-1})$, e. g. $400 \text{ nm} = 25000 \text{ cm}^{-1}$ or $750 \text{ nm} = 13333 \text{ cm}^{-1}$.

Raman Spectroscopy

Raman spectra were recorded with an Echelle type spectrometer Raman Flex 400 (PerkinElmer, Inc.) equipped with a thermoelectrically cooled ($-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) CCD detector and a fiber optic cable for excitation and collection of the spectra. The diode laser with a 785 nm beam was used as an excitation source. The laser power was 30 mW. The laser beam was focused to a 200 μm diameter spot on surface of investigated samples. All spectra were divided by the total accumulation time. The polystyrene standard (ASTM E1840) spectrum was used to calibrate Raman frequencies. The Grams/AI 8 (ThermoScientificInc., JAV) software was used for recorded spectra analysis. The experiments were carried out at room temperature.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Chemical composition of garnets

For the available silicate samples of garnets, we determined their chemical composition and their average values (Tables 1, 2). The data obtained were used for further interpretation of the topics discussed below.

Table 1. Chemical composition of pyralspites.

Garnets	Content of chemical elements, wt% and their average values									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe	Cr	V	Mn	Ti	O
Pyrope	19.97	0.00	13.21	9.11	17.06	0.00	0.00	0.27	0.00	40.37
	20.03	0.00	12.90	9.18	16.75	0.00	0.00	0.03	0.00	41.11
	18.82	2.08	12.53	8.70	16.26	0.00	0.00	0.00	0.00	41.61
	18.89	2.02	12.46	8.61	15.98	0.00	0.00	0.00	0.00	42.04
	18.83	2.06	12.22	8.76	15.91	0.00	0.00	0.00	0.00	42.22
	18.90	2.11	12.47	8.71	16.98	0.00	0.00	0.00	0.00	40.82
	20.03	0.00	13.14	9.11	17.80	0.00	0.00	0.26	0.00	39.65
<i>Average</i>	19.35	1.18	12.70	8.88	16.68	0.00	0.00	0.08	0.00	41.12
Almandine	15.95	0.00	12.44	2.73	19.74	0.00	0.00	0.05	0.00	49.09
	15.69	0.00	12.02	2.42	27.10	0.00	0.00	0.20	0.00	42.56
	15.72	0.26	12.28	2.70	19.51	0.00	0.00	0.05	0.00	49.48
	14.95	0.85	11.50	2.32	26.02	0.00	0.00	0.20	0.00	44.17
	14.14	0.00	12.98	2.44	23.00	0.00	0.00	0.30	0.00	47.14
	13.43	0.81	12.40	2.34	22.03	0.00	0.00	0.29	0.00	48.70
<i>Average</i>	14.98	0.32	12.27	2.49	22.90	0.00	0.00	0.18	0.00	46.86
Rhodolite	13.49	0.00	31.43	4.89	11.61	0.00	0.00	0.74	0.00	37.86
	12.63	2.05	29.92	4.65	11.02	0.00	0.00	0.71	0.00	39.02
	15.55	2.10	12.02	5.78	11.99	0.00	0.00	0.25	0.00	52.32
	16.62	0.00	13.28	5.83	15.37	0.00	0.00	0.42	0.00	48.49
	15.08	2.58	12.19	5.39	14.15	0.00	0.00	0.39	0.00	50.21
<i>Average</i>	14.67	1.35	19.77	5.31	12.83	0.00	0.00	0.50	0.00	45.58
Spessartine	17.18	1.06	11.30	2.85	0.00	0.00	0.00	26.46	0.00	41.15
	17.20	1.23	11.39	2.76	0.00	0.00	0.00	27.14	0.00	39.76
	17.32	1.16	11.82	0.00	0.62	0.00	0.00	27.43	0.00	41.65
	17.36	1.08	11.86	0.00	0.64	0.00	0.00	27.04	0.00	42.01
	17.04	1.12	11.23	2.75	0.60	0.00	0.00	26.62	0.00	40.64
	17.48	1.27	11.99	0.00	0.53	0.00	0.00	27.97	0.00	40.76
<i>Average</i>	17.26	1.15	11.60	0.00	0.48	0.00	0.00	27.11	0.00	41.00
Blue colour change garnet	19.75	2.06	11.66	6.74	2.32	0.25	0.34	13.45	0.00	43.43
	22.31	1.64	13.20	7.89	1.93	0.00	0.26	7.39	0.00	45.38
	22.79	1.52	13.38	8.10	1.25	0.00	0.00	6.68	0.00	46.28
<i>Average</i>	21.62	1.74	12.75	7.58	1.83	0.08	0.20	9.17	0.00	45.03

Pyrope (Fig. 2) is the only member of the garnet family to always display red coloration in natural samples, and it is from this characteristic that it gets its name: from the Greek for fire and eye. Sometimes it is with an alexandrite effect of green, lilac, blue in daylight and purple, raspberry in artificial light. This variety was first called that in



Fig. 2. Pyrope (Russia).

1803 by A. Werner. These garnets are sometimes called Bohemian garnets, after the old German name of western Czech Republic. Pyrope is usually red, pink, orange - red, raspberry, cherry, reddish purple. The luster is glassy. Refractive index is 1.705 – 1.785, density 3.65 – 3.87 g/cm³, hardness 7 – 7.5 [14]. Pure pyrope has not yet been found, it is found in nature as a mixture with almandine and spessartine. After the determination of chemical elements in pyrope it was found out that the content of magnesium oxide varies from 13.99 to 14.63%, that of aluminium(III) oxide from 22.80 to 23.75%, that of iron(II) oxide from 20.22 to 21.61%, which are characteristic of pyrope and its varieties. In this mineral the silicon(IV) oxide from 39.17 to 41.19%, that of calcium oxide varies from 2.78 to 2.86%, that of manganese oxide from 0.04 to 0.33% (Table. 1).

The name **almandine** (Fig. 3) comes from the Alabanda area of Turkey, where the “alabanda carbuncles” were mined, described back in Pliny’s (77 years. B. C.). The name in 1546 granted by Georg Agrikola. It is purple – red, red, red with a brown tinge and dark red (almost black). Gloss – glass, refractive index 1.78 – 1.81, density 3.95 – 4.20 g/cm³, hardness – 7.5

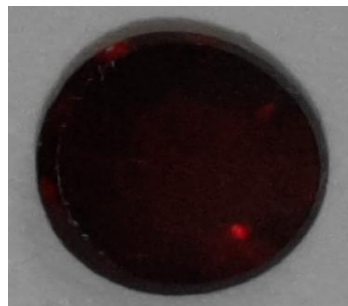


Fig. 3. Almandine (India).

[14]. After the determination of chemical elements in almandine it was found out that the content of aluminium(III) oxide varies from 23.50 to 27.62%, that of iron(II) oxide from 28.91 to 36.54%, which are characteristic of almandine and its varieties. In this mineral the magnesium oxide varies from 4.16 to 5.17%, silicon(IV) oxide from 33.45 to 38.94%, manganese(II) oxide and calcium oxide levels were found to be up to 1.5% (Table 1).

The name **rhodolite** (Fig. 4) comes from the Greek rose-like. Color reddish pink. Hardness according to the Mohs scale is 7 – 7.5. Density 3.84 (+/- 0.10), refractive index 1.760 (+ 0.010 – 0.020) [15]. Absorption spectra are typically have absorption maxima at 504, 520, and 573nm, and may also have a weak line at 423, 460, 610, and 680-690nm. Rhodolite is a mixture of pyrope and almandine. After the determination of chemical elements in rhodolite it was found out that the content of magnesium oxide varies from 7.06 to 11.37%, aluminium(III) oxide content varies from 26.61 to 52.90%, which are characteristic of rhodolite and its varieties. In this mineral the iron(II) oxide from 12.98 to 21.82%, that of silicon(IV) oxide from 24.74 to 39.48%, manganese(II) oxide and calcium oxide were found to be up to 1% and 4,17%, respectively (Table 1).



Fig. 4. Rhodolite (India)

Spessartine (Fig. 5) is named after the Spessart area in Germany, in 1832. The name was given by F. Biodan. Its beauty is defined primarily by their color: orange, red – orange, yellow – brown. Gloss – glassy, refractive index 1.79 – 1.82, density 4.12 – 4.20 g/cm³, hardness 7 – 7.5 [14]. After the determination of chemical elements in spessartine it was found out that the content of manganese(II) oxide varies from 34.70 to 36.62%, that of aluminium(III) oxide from 21.45 to 22.98%, which are characteristic of spessartine and its varieties. In this mineral the iron(II) oxide content varies from 0.66 to 0.85%, that of silicon(IV) oxide from 36.68 to 38.37%, that of magnesium oxide from 4.57 to 4.80% and calcium oxide varies from 1.5 to 1.78% (Table 1).



Fig. 5. Spessartine (India).

The blue colour-change garnet (Fig. 6) is the only one known example of the blue garnets. This garnet is not of blue colour only, thus, it would not be entirely correct to refer to it as the blue garnet. The most interesting thing is that this garnet can change its color in the same manner as alexandrite, therefore, the most correct name for this garnet would be the blue colour-change garnet [16]. The test of chemical elements showed that this garnet is a mixture of pyrope and



Fig. 6. Blue colour – change garnet (Sri Lanka).

spessartine. Magnesium oxide is characteristic of pyrope, whereas manganese oxide is characteristic of spessartine, these two, in addition to aluminium(III) and silicon(IV) oxides, form the core of the chemical composition of these elements; this is confirmed by the tests of other authors [121]. In the garnet tested in this work, the content of magnesium oxide varies from 11.22 to 13.45 %, manganese oxide – from 8.64 to 17.43 %, aluminium(III) oxide – from 22.11 to 25.32 %, silicon(IV) oxide – from 42.39 to 48.83 %. In addition to these elements, the designated content of calcium oxide varies from 2.13 to 2.89 %, iron(II) oxide – from 1.61 to 2.99 %, and color determining chemical elements, i.e., vanadium(III) oxide content varies from 0.45 to 0.60 %, chromium(III) oxide concentration – about 0.37 % (Table 1).

Uvarovite (Fig. 7) usually forms small crystals and groups of joint crystals. In 1832, H. Hess named uvarovite in honor of Count S. Uvarov (1786-1855), Russian statesman and scholar, President of the Russian Academy of Science. Its density was found equal to 3.7. [43]. In the uvarovite tested, the content of calcium oxide varies from 20.86 to 29.66%, chromium(III) oxide – from 9.99 to 14.59%, aluminium(III) oxide – from 8.09 to 14.40%, silicon(IV) oxide – from 38.01 to 33.48%, magnesium oxide varies from 2.35 to 12.98% (Table 2).



Fig. 7. Uvarovite (Russia).

Grossular (Fig. 8) has most varieties among the garnet group minerals. Its name is derived from the Latin word “grossularia” (Eng. gooseberry). Since the 1960s, it has been found in gem quality, mainly green [17]. However, this mineral can also be of other colours depending on impurities, even colourless. In the garnet tested, the content of calcium oxide varies from 32.15 to 36.05%, aluminium(III) oxide – from 22.76 to 24.48%, silicon(IV) oxide – from 39.20 to 39.91%. In addition to these elements, the designated content of iron(III) oxide varies from 0.03 to 1.45%, magnesium oxide – from 0.39 to 0.49, manganese(II) oxide – from 0.60 to 1.56% and colour determining chemical elements, i.e., vanadium(III) oxide content varies from 0.93 to 1.23%, chromium oxide – from 0.06 to 0.45% (Table 2).



Fig. 8. Grossularite (Kenya)

Tabale 2. Chemical composition of ugrandites of wt%.

Garnets	Content of chemical elements, wt% and their average values									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe ⁵	Cr	V	Mn	Ti	O
Uvarovite	16.63	17.69	4.57	1.48	5.42	8.14	0.52	0.09	0.88	44.58
	14.53	17.68	5.79	3.74	2.54	5.91	0.34	0.07	0.35	49.05
	15.40	19.75	3.99	1.32	3.92	9.30	0.75	0.17	1.26	44.13
	14.36	13.68	6.99	7.18	3.57	7.11	0.00	0.00	0.77	46.34
<i>Average</i>	15.23	17.20	5.34	3.43	3.86	7.62	0.40	0.08	0.82	46.03
Grossular	18.70	25.91	12.31	0.00	0.00	0.13	0.00	0.61	0.00	42.32
	18.52	22.81	12.86	0.00	1.01	0.31	0.00	1.20	0.00	43.30
	18.63	25.59	12.31	0.00	0.02	0.20	0.00	0.85	0.00	42.40
	18.88	25.85	12.41	0.27	0.02	0.10	0.71	0.87	0.00	40.89
	19.08	26.37	12.51	0.24	0.00	0.04	0.58	0.63	0.00	40.54
	18.66	25.72	12.47	0.00	0.26	0.12	0.00	0.47	0.00	42.31
	18.97	26.11	12.59	0.30	0.00	0.00	0.54	0.48	0.00	41.01
<i>Average</i>	18.78	25.48	12.49	0.12	0.19	0.13	0.26	0.73	0.00	41.82
Colorless grossular	14.62	39.50	12.19	0.60	1.68	0.02	0.50	0.54	0.15	30.20
	18.01	31.83	12.19	0.35	0.83	0.00	0.07	0.00	0.24	36.47
	16.55	18.88	11.53	0.49	0.59	0.04	0.10	0.05	0.11	51.64
	16.90	19.92	11.07	0.50	0.61	0.00	0.00	0.00	0.16	50.48
	16.35	22.25	11.00	0.54	0.49	0.17	0.00	0.00	0.12	49.08
<i>Average</i>	16.49	26.48	11.60	0.50	0.84	0.05	0.13	0.12	0.16	43.57
Cinnamon garnets	15.67	17.59	10.69	0.00	0.65	0.00	0.00	0.02	0.00	55.37
	14.80	15.91	10.61	0.00	0.64	0.00	0.00	0.13	0.00	57.91
	15.35	19.25	10.92	0.00	0.77	0.00	0.00	0.09	0.00	53.61
<i>Average</i>	15.27	17.58	10.74	0.00	0.69	0.00	0.00	0.08	0.00	55.63
Dark green tsavorite	18.53	23.00	11.80	0.42	0.00	0.69	0.00	0.45	0.20	44.91
	18.67	23.28	11.94	0.00	0.00	0.73	0.06	0.00	0.00	45.30
	18.48	23.28	12.00	0.00	0.00	0.66	0.18	0.00	0.00	45.40
	18.37	23.06	11.89	0.31	0.00	0.63	0.00	0.50	0.27	44.96
	18.08	23.12	14.42	0.00	0.00	0.80	0.18	0.00	0.00	43.39
	18.20	23.15	14.41	0.59	0.00	0.77	0.15	0.51	0.23	41.99
<i>Average</i>	18.39	23.15	12.74	0.22	0.00	0.71	0.10	0.24	0.12	44.33
Medium green tsavorite	18.53	23.22	11.84	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	45.83
	18.60	23.33	11.93	0.00	0.00	0.23	0.19	0.00	0.00	45.72
	18.93	24.53	12.40	0.00	0.00	0.15	0.20	0.00	0.00	43.78
	18.56	23.54	12.09	0.00	0.00	0.25	0.14	0.00	0.00	45.42
	18.81	24.27	12.28	0.36	0.00	0.11	0.20	0.67	0.00	43.29
	18.15	22.98	11.82	0.27	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	46.34
	18.77	24.36	12.10	0.00	0.00	0.20	0.24	0.00	0.00	44.32
	18.76	24.29	12.04	0.29	0.00	0.20	0.24	0.00	0.00	44.18
	18.64	24.26	12.16	0.00	0.00	0.22	0.19	0.00	0.00	44.53
<i>Average</i>	18.64	23.86	12.07	0.13	0.00	0.15	0.16	0.12	0.03	44.82

⁵ Andradite and variety of andradite iron(III)

Garnets	Content of chemical elements, wt% and their average values									
	Si	Ca	Al	Mg	Fe ⁵	Cr	V	Mn	Ti	O
Light green tsavorite	19.27	25.16	12.49	0.34	0.00	0.12	0.11	0.74	0.23	41.54
	18.57	24.38	12.59	0.32	0.00	0.00	0.00	0.58	0.32	43.24
	18.77	24.27	12.23	0.26	0.00	0.00	0.00	0.81	0.24	43.43
	18.68	24.64	12.71	0.00	0.00	0.04	0.18	0.00	0.00	43.78
	18.93	24.58	12.34	0.00	0.00	0.05	0.11	0.00	0.00	43.99
	19.27	25.27	12.53	0.00	0.00	0.16	0.14	0.00	0.00	42.63
<i>Average</i>	18.92	24.72	12.48	0.15	0.00	0.06	0.09	0.36	0.13	43.10
Oranges hessonite	18.51	24.70	11.38	0.00	2.36	0.00	0.00	0.09	0.00	42.96
	18.25	23.81	11.30	0.00	2.58	0.00	0.00	0.19	0.00	43.86
	18.18	23.65	11.42	0.00	2.40	0.00	0.00	0.09	0.00	44.27
	18.20	24.50	11.38	0.00	2.65	0.00	0.00	0.03	0.00	43.24
<i>Average</i>	18.29	24.17	11.37	0.00	2.50	0.00	0.00	0.10	0.00	43.58
Pink hessonite	21.19	29.01	11.59	0.00	1.99	0.00	0.00	0.32	0.00	35.90
	22.11	19.98	11.80	0.00	1.72	0.00	0.00	0.00	0.00	44.39
	22.21	21.09	11.77	0.00	1.64	0.00	0.00	0.00	0.00	43.02
<i>Average</i>	21.84	23.36	11.72	0.00	1.78	0.00	0.00	0.20	0.00	41.10
Andradite	15.97	22.14	1.84	0.00	21.53	0.00	0.00	0.00	0.00	38.49
	16.11	20.11	1.01	0.00	18.71	0.01	0.00	0.00	0.00	44.05
	16.25	27.24	1.52	0.00	24.57	0.16	0.00	0.00	0.15	30.11
<i>Average</i>	16.11	23.16	1.46	0.00	21.06	0.06	0.00	0.00	0.05	37.55
Rainbow garnet (andradite)	19.50	23.26	0.96	0.00	16.74	0.00	0.00	0.00	0.00	39.54
	18.87	23.01	1.93	0.00	16.43	0.00	0.00	0.25	0.00	39.51
	19.44	23.27	0.91	0.00	16.67	0.00	0.00	0.24	0.00	39.47
	18.47	23.55	1.26	0.00	17.42	0.00	0.00	0.19	0.00	39.11
<i>Average</i>	19.07	23.27	1.27	0.00	16.82	0.00	0.00	0.17	0.00	39.41
Demantoid	16.68	20.33	1.20	0.20	19.34	0.17	0.01	0.10	0.01	41.96
	16.37	21.07	0.95	0.21	20.49	0.53	0.14	0.11	0.08	40.04
	16.40	20.48	0.65	0.11	19.02	0.12	0.03	0.00	0.06	43.13
	16.56	20.32	0.86	0.19	19.19	0.11	0.11	0.14	0.06	42.47
<i>Average</i>	16.50	20.55	0.92	0.18	19.51	0.23	0.07	0.09	0.05	41.90
Topazolite	14.88	17.18	0.70	0.00	16.27	0.03	0.00	0.00	0.05	50.88
	15.62	16.48	1.01	0.00	15.10	0.04	0.00	0.00	0.01	51.74
	16.40	20.92	1.09	0.00	20.22	0.00	0.00	0.00	0.02	41.36
<i>Average</i>	15.63	18.19	0.93	0.00	17.20	0.02	0.00	0.00	0.03	47.99

In the tested **colorless grossular** (Fig. 9), the content of magnesium oxide found varies from 0.54 to 1.07%, aluminium(III) oxide from 20.62 to 28.15%, silicon(IV) oxide from 25.41 to 35.63%, calcium oxide from 34.55 to 49.55%, iron(III) oxide about 1%. Based on the results of the tests, it was found out that there were no colour – determining chromophores in the mineral, except for 1% of iron(III) oxide, which may



Fig. 9. Colorless grossular (India). Photo by I. Korn.

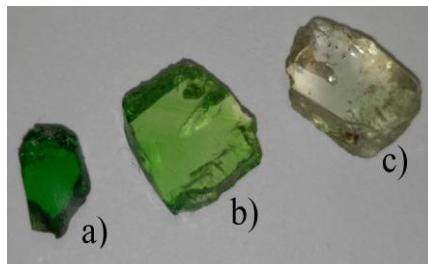
not affect the color at all (Table 2).

In the tested **cinnamon** hessonite (Fig. 10) there are predominantly silicon(IV), calcium and aluminium(III) oxides. The amount of aluminium(III) found during the analysis varies from 25.28 to 26.71%, calcium oxide – from 29.66 – 32.99%, silicon(IV) oxide – from 40.24 – 42.28%, and iron(II) oxide – about 1.17 – 1.35%, titanium(IV) oxide 0.04 – 0.23% (Table 2).



Fig. 10. Cinnamon hessonite (Sri Lanka) Photo by A. Balčiūnaitė

Tsavorite (Fig. 11) is a variety of grossular, characterized by green colour. Named proposed by Tiffany and Co. president Sir Henry Platt after the Tsavo East National Park, Kenya, which lies near where tsavorite was originally found [45].



In the dark green tsavorite (Fig. 11a), the content of magnesium oxide was found to vary from 0.54 to 0.96%, aluminium(III) oxide from 23.05 to 27.31%, silicon(IV) oxide from 38.18 to 41.49%, calcium oxide from 31.76 to 33.92%, vanadium(III) oxide from 0.11 to 0.33%, manganese(II) oxide from 0.60 to 0.67%, and the content of titanium(IV) found is about 0.39%. In the medium green tsavorite (Fig. 11b), the content of magnesium oxide was found to vary from 0.47 to 0.60%, aluminium(III) oxide from 23.20 to 23.77%, silicon(IV) oxide from 40.91 to 41.60%, calcium oxide from 34.03 to 34.84%, vanadium(III) oxide about 0.30%, chromium(III) oxide from 0.16 to 0.39%, manganese(II) oxide from 0.60 to 0.88%, titanium(IV) oxide about 0.06%. In the light green tsavorite (Fig. 11c) the content of magnesium oxide was found to vary from 0.43 to 0.55%, aluminium(III) oxide from 23.07 to 24.30%, silicon(IV) oxide from 39.95 to 41.13%, calcium oxide from 34.27 to 35.10%, vanadium(III) oxide from 0.20 to 0.32%, chromium(III) oxide from 0.06 to 0.23%, manganese(II) oxide from 0.75 to 1.06%, titanium(IV) oxide from 0.37 to 0.53%. The highest levels of vanadium, manganese and titanium(IV) oxides were found in dark green tsavorite, the lower levels in medium green tsavorite, and the lowest levels in light green tsavorite. Comparing the analytical data between tsavorites, it was found that dark green tsavorite contains mainly magnesium(II), calcium(II), vanadium(III), manganese(II) and titanium(IV) oxides. Medium green tsavorite has more chromium than other tsavorites studied (Table 2).

Hessonite (Fig. 12) is a variety of grossular, which can vary from yellow to brown color; sometimes this variety is referred to as essonite. Those are honey – yellow, yellow – brown garnets, tending to a reddish orange color similar to that of spessartine. Its name comes from a Greek word “esson”, which means “inferior”. Minerals of this color are regarded as less valuable. Brown color hessonite is of the lowest value. Hessonites have good luster and seemingly good transparency, but when viewed with a lens, they seem to be undulated, in places of inclusions the view becomes contorted and they become non-transparent [21,46]. Due its colour hessonite is called also cinnamon garnet. In the tested **orange** hessonite (Fig. 12a) there are predominantly calcium and aluminium oxides. The amount of aluminium(III) found during the analysis varies from 21.68 to 22.22%, calcium oxide – from 34.07 – 34.86, silicon(IV) oxide – from 39.52 – 40.05%, iron(III) oxide – 3.40 – 3.82%, and manganese(II) about 0.14%. In the tested **pink** hessonite (Fig. 12b) there are predominantly calcium and aluminium(III) oxides. The amount of aluminium(III) found during the analysis varies from 19.77 to 22.35%, calcium oxide – from 28.02 – 36.64, silicon(IV) oxide – from 40.92 – 47.41%, and manganese(II) oxide – about 0.37%, iron (III) oxide – 2.08 – 2.31% (Table 2).

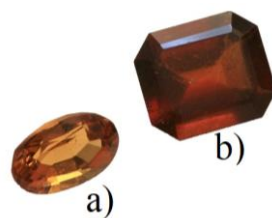


Fig. 12. Hessonite: a Orange hessonite (Sri Lanka), b Pink hessonite (India) Photo by IrzhiKorn.

Andradite (Fig. 13) named in 1868 by James Dwight Dana in honor of José Bonifácio de Andrada de Silva. Brazilian mineralogist, who first described and named what Dana (1868) defined as a subvariety of andradite. D'Andrada had earlier, in 1800, discovered a yellowish-grey mineral from a mine near Drammen, Buskerud, Norway [22]. After the determination of chemical elements in andradite we found out that the content of calcium oxide varies from 30.83 to 34.23%, that of aluminium(III) oxide from 2.10 to 3.53%, which are characteristic of andradite and its varieties. In this mineral the iron(III) oxide from 29.31 to 31.55%, that of silicon(IV) oxide from 31.22 to 37.75%, chromium oxide – from 0,01 to 0,21% and titanium(IV) oxide – about 0.07% (Table 2).



Fig. 13. Andradite (Russia).

Demantoid (Fig. 14 a, b, c) is a variety of andradite. It is characterised by diamond lustre, which gave it the name in the nineteenth century. The colour varies from cold, very pale green to mid or strong green, not as a rule a very livery colour and similar to certain shades of green in tourmaline, zircon, or olivine [121]. After the determination of chemical elements in demantoid it was found out that the content of calcium oxide varies from 30.86 to 31.86%, that of iron(III) oxide from 27.03 to 27.95%, which are characteristic of andradite and its varieties. In this mineral the aluminium(III) oxide content varies from 1.37 to 2.47%, that of silicon(IV) oxide from 37.14 to 38.88% (Table 2). The green colour of this variety is determined by chromium [9].

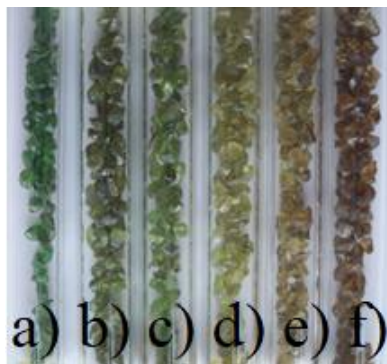


Fig. 14. a, b, c, Demantoid (Russia) d, e, f Topazolite (Russia).

Topazolite (Fig. 14 d, e, f) is a variety of andradite. Named in allusion to the resemblance with topaz (in color and transparency) [88]. In the garnet tested, the content of calcium oxide varies from 28.81 to 30.38%, that of iron(III) oxide from 26.97 to 30.01%, which are characteristic of andradite and its varieties. In this mineral the aluminium(III) oxide content varies from 1.64 to 2.39%, that of silicon(IV) oxide from 36.41 to 41.74%, titanium(IV) oxide from 0.02 to 1.07%, magnesium oxide, manganese(II) oxide and vanadium(III) oxide – about 0 and colour determining chemical elements, i.e., chromium(III) oxide – content varies from 0.05 to 0.07% (Tab. 2).

Rainbow garnet (Fig. 15) is called in this way because its surface glows like a rainbow. After the chemical analysis it was indicated that the content of calcium oxide varies from 29.59 to 32.95%, iron(III) oxide from 21.75 to 24.91%, silicon(IV) oxide from 39.51 to 47.01%, aluminium(III) oxide from 1.76 to 3.65%, and manganese(II) oxide from 0.25 to 0.32%. Based on the results of the tests, it was found out that the chemical composition of the rainbow garnet is as that of andradite variety. By comparing the chemical composition of this rare variety with another tested variety of andradite, i. e. demantoid and topazolite, it was found out that the content of manganese(II) oxide in the rainbow garnet varies from 0.25 to 0.32%, in demantoid from 0.14 to 0.20 and topazolite there is none. What is more, the content of

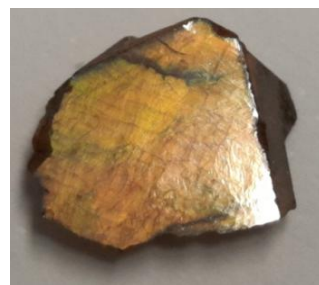


Fig. 15. Rainbow garnet (Japan).

iron(III) oxide (from 23.49 to 24.91%) in the rainbow garnet is higher than in demantoid (from 13.93 to 15.99%) but lower than topazolite (from 26.15 to 29,84%) (Table 2). These differences in the chemical composition determine difference in colour, and the multi-colourfulness of the rainbow garnet should depend on the surface reflectivity, i. e. irisation.

3.2. Specific gravity (or density) of garnets

Different types of gemstones vary in density, therefore the measurements of the specific gravity can by one of the methods for their characterization. In gemology, the density or *specific gravity* of a gemstone is computed as the ratio of the density of the material to the density of water. The density is expressed as a number which indicates how much heavier the gemstone is compared to an equal volume of water. The specific gravity (ρ) can by expressed as ratio of the weight of the substance to the volume unit. Since till now in many textbooks the dimension of the specific gravity is expressed in g/cm^3 , with the aim to make comparison of the data, we have determined the specific gravity of garnets investigated in the same dimension. It can be noted that the specific gravity of silicate garnets ranges from 3.52 to 4.10 g/cm^3 (Table 3).

Table 3. Specific gravity of the investigated garnets.

Garnet	Determined specific gravity (ρ), g/cm^3
Pyrope	3.82
Almandine	3.96
Rhodolite (pyrope and rhodolite mixed)	3.94
Spessartine	4.10
Blue color change garnet (pyrope and spessartine mixed)	3.84
Uvarovitas	3.77
Grosularias	3.63
Colorless grossular (variety of grossular)	3.46
Hidrogrossular (variety of grossular)	3.52
green grossular (variety of grossular)	3.62
Dark green tsavorite (variety of grossular)	3.62
Medium green tsavorite (variety of grossular)	3.66
Light green tsavorite (variety of grossular)	3.61
Orange hessonite (variety of grossular)	3.71
Pink hessonite (variety of grossular)	3.74
Andradite	3.84
Demantoid (variety of andradite)	3.67
Topazolite (variety of andradite)	3.71
Rainbow garnet (variety of andradite)	3.74

According to the Table 3, the determined specific gravity of the investigated grossulars was in the range from 3.52 to 3.74 g/cm³. The specific gravity of the dark green, medium green and light green tsavorite is 3.62, 3.66 and 3.61 g/cm³, respectively. Probably, the different amounts of Mn(II), Cr(III) and V(III) (Table 2) determine the difference in the values of specific gravity. The specific gravity of the pink hessonite (3.74 g/cm³) is higher than that of orange hessonite (3.71 g/cm³) and can be accounted for the higher content of Fe³⁺ and Mn(II) in pink hessonite (Table 2). The highest value of the specific gravity was measured for uvarovite (3.77g/cm³), whereas the lowest value was obtained for hydrogrossular – 3.52 g/cm³.

3.3. Refractive indexes of garnets

Refractive index is one of the most important signatures of a gemstone. Measuring the refractive index is one of the first steps in identifying a gemstone, though some gems have similar refractive indices and additional tests are required for a definitive identification. Refractive index is the difference between the speed of light in a vacuum and the speed of light in the gemstone. As light passes through a gemstone, it slows down because a gemstone is denser than air. This causes the path of light to change. Refraction is the bending of light as it passes in or out of a gem. The angle of refraction in the stone determines its refractive index. Gemstones with a high refractive index are more brilliant than those with a low refractive.

It can be noted that the refractive indexes of silicate garnets range from 1.73 to 1.89 (Table 4).

Table 4. Refractive indexes of the investigated garnets.

Garnets	Refractive index
Pyrope	1.743
Rhodolite	1.775
Blue color change garnet	1.755
Grossular	1.734
Colorless grossular	1.721
Dark green tsavorite	1.740
Medium green tsavorite	1.740
Light green tsavorite	1.736
Orange hessonite	1.738
Pink hessonite	1.745
Cinnamon garnet	1.737
Hydrogrossular	1.725

When comparing the results obtained (Table 4) it is obvious, that that the highest value of the refractive index has rhodolite, whereas the lowest value was determined for grossular. Other garnets have comparable values of the refractive index. Notable, that due to the limitation of the experimental equipment (see Experimental part) we have had investigated only samples with refraction index lower than 1.81. For instance, uvarovite and demantoid have much higher refractive indexes, e. g. 1.865 and ca. 1.91, respectively. The refractive indexes of Almandine, Spessartine, Uvarovite, Andradite, Rainbow garnet, Demantoid, Topazolite were higher than 1.81 so it was not possible to measure it (see in the experimental part).

3.4. Cathodoluminescence investigations

Cathodoluminescence (CL) is an optical and electromagnetic phenomenon in which electrons impacting on a luminescent material and cause the emission of photons which may have wavelengths in the visible spectrum. The cathodoluminescence emission from a rock can provide insights into crystal growth, zonation, cementation, chemical replacement, deformation, provenance, trace elements, and defect structures. CL presents a valuable technique for fundamental sedimentary, metamorphic, and igneous rock studies but also for more applied studies on ores or precious gems [80-85].

When investigating cathodoluminescence of silicate garnets in the presented work, it was found that pyrope and rhodolite exhibit intense red luminescence, meanwhile dark green, medium green and light tsavorites yield also red, but less intense and darker luminescence (Fig. 16). The orange luminescence was observed in the case of orange hessonite. The behavior of grossular under the influence of cathode beam differs from other investigated garnets – it has a characteristic dark brownish-green luminescence. Generally is known, that red luminescence is incident to the presence of Fe(III), whereas the green luminescence is incident to the presence of Mn(II) [84].

When comparing the results obtained with the data on chemical composition of garnets (Table 1) it can be concluded, that intense red luminescence in the case of pyrope and rhodolite correlate well with the high content of Fe(III) – the have ca. 20 % of Fe₂O₃, as well as with the presence of small amounts of Mn(II), which can intensify the luminescence. The less intense red luminescence of all investigated tsavorites can be attributed to the absence of Fe(III), but to the presence of V(V) and Mn(II) in the samples (Table 2). The orange luminescence of the orange hessonite can be also connected with the presence of Fe(III) (ca. 10 times less than in the case of

pyrope and rhodolite) and Mn(II). The cause of brownish-green luminescence of grossular can be in the simultaneous presence of relatively small amounts of Fe(III), Cr(III), V(V) and, especially, Mn(II) (Table 2).

In addition, the cathodoluminescence images of tsavoriteites shows the seasonality of the garnet growing zone, which is prime in medium green tsavorite (Fig. 16).


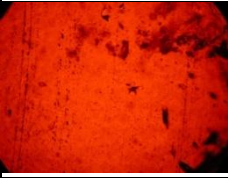

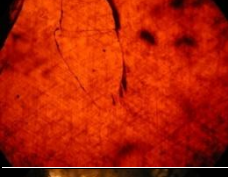
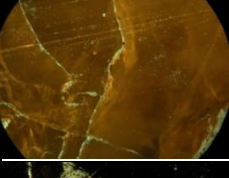



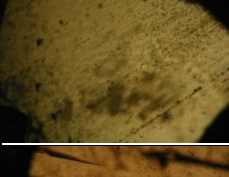


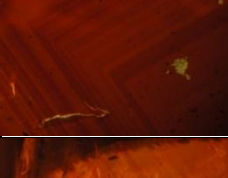
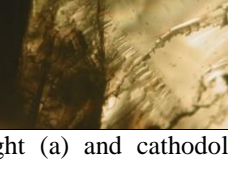
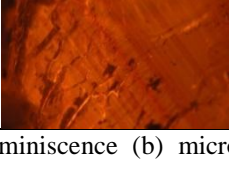
Garnets	a	b
Pyrope		
Rhodolite		
Grossular		
Orange hessonite		
Dark green tsavorite		
Medium green tsavorite		
Light green tsavorite		

Fig. 16. Polarized light (a) and cathodoluminescence (b) micrographs pairs of silicate garnets.

3.5. Visible spectra of garnets

Generally it is agreed, that certain elements cause the colors in certain garnets; likewise, the light absorption lines and bands in garnets are attributable to specific elements. It will be recalled that chromium is responsible for the colors of a number of red and green stones; e.g., the rare chrome-pyrope garnet. In combination with iron it is partly responsible for the colors of demantoid garnet. The absorption lines caused by chromium are mainly fine ones in the red, together with a broad band in the center of the spectrum in the yellow and green. The position, width and intensity of this band largely determines the precise hue of the stone. Iron is another important color-causing agent in gemstones. There are two categories of iron spectra: that caused by ferric iron (Fe(III)) and that caused by ferrous iron (FeII), e.g., demantoid garnet. In general, the fines and bands caused by iron are found in the blue and green part of the spectrum. Manganese is responsible for the color in rhodolite and spessartite garnet. Lines attributed to it in the spectra of these stones are centered in the blue, violet and even in the ultraviolet [95-99].

The visible spectra of light absorption of natural silicate garnets were investigated and discussed also in [100-108]. The light absorption spectra of investigated pyrope differs – the highest intensity is observed for spessartite and pyrope, whereas almandine and rhodolite exhibit lower intensity (Fig. 17). In the visible region spessartite has well expressed maximum at 430 nm. Later the absorbance values decreases continuously going to the side of longer waves. The absorption features of this garnet are due mostly Mn(II) and Fe(II) (Table 1) – the absorbance peak at 430 nm is related to Fe(II) [108] and absorbance in the region from 410 nm to 525 nm to Mn(II) [89,96,98]. The spectrum of pyrope is more complicated (Fig. 17). The comparatively broad maximum is seen in the region from 490 nm to 560 nm, the highest value being at 530 nm. This is peak related to the presence of both Mn(II) and Fe(II) [99,103], (Table 1). The less expressed peak is observed at 695-700 nm. Usually in this region of the spectrum absorbs Cr(III) [95-99], may be some amount of not detectable impurities of this element contains the garnet. The spectrum of almandine shows decrease in light absorbance going from 400 nm to the side of longer waves up to 635 nm, whereas from 640 nm begins weak increase. Small peak was found at 720 nm. In opposite to almandine, the increase in intensity of the spectrum of rhodolite is observed going to the side of longer waves beginning from 400 nm up to 560 nm, where the highest value of light absorbance was observed (Fig. 17). Later, going to the side of longer waves,

the values of the light absorbance slightly decrease. The spectra of almandine and rhodolite also have color-causing elements – Fe (II) and Mn(II) (Table 1). The higher content of Fe(II) is responsible for higher light absorbance values of almandine, comparing with rhodolite at at wavelength of 400-500 nm.

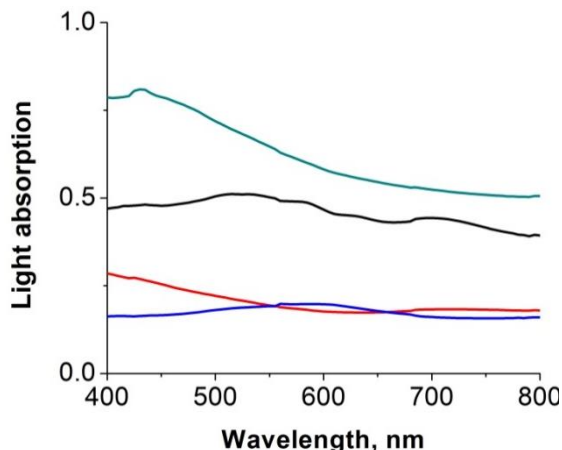


Fig. 17. Light absorption spectra of pyrospites. Black line – pyrope, red line – almandine, blue line – rhodolite, green line – spessartine

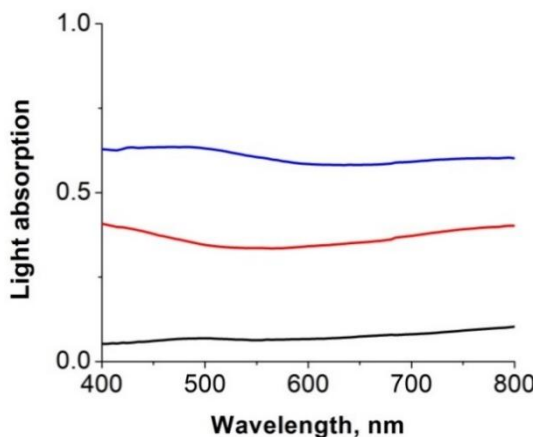


Fig. 18. Light absorption spectra of ugrandites. Black line – uvarovite, red line – grossular, blue line – andradite

When investigating spectrophotometric properties of ugrandites, it was found that the highest intensity in light absorbance has andradite (Fig. 18). Its spectrum has broad maximum in the region from 430 to 500 nm, the maximum being at 470 nm. Beginning from 470 nm to the side of longer waves the light absorbance slightly decreases up to 750 nm, whereas later slightly increases (Fig. 18). The garnet color is mainly due to Fe(II) [105,

106], (Table 2). The light absorption of grossular in the visible region decreases continuously from 400 to 565 nm with further increase up to 800 nm, no specific peaks were observed (Fig. 18). The first region of the spectra (decrease in absorbance) can be connected with presence of iron(II) and manganese(II) in the sample [104], whereas the second one – with presence of the same iron(II) together with Cr(III) [96] or iron(II) and manganese [95] (see Table 2). The values of the light absorbance of uvarovite are lowest from investigated ugrandites (Fig. 18). The broad maximum can be recognized in the region from 460 nm to 540 nm, the highest value being at 500 nm.

The spectra of two other varieties of grossular – pink hessonite and orange hessonite – differ from that of grossular (Fig. 19). They are much more complicated and have many absorption peaks. The red hessonite exhibits peaks at 425-430 nm, 505 nm, 570 nm and 690 nm, whereas the orange hessonite displays peaks at 430 nm, 485 nm and 525 nm. According to the data of our chemical analysis, Fe(II) and Mn(II) are responsible for the light absorbance in both hessonites. The data of literature confirm our conclusion [96].

The light absorption spectra of the dark green and medium green tsavorite display two broad bands centered at about 435 and 610 nm, both bands are well defined. The 435 nm band is more intense than that at 610 nm, which is slightly broader (Fig. 19). These peaks become more intensive with increasing of V(III) and Mn(II) content [84-87] (see Table 2). The spectrum of light green tsavorite differs from other tsavorites (Fig. 19) – the general intensity is much lower. The broad band from 450 to 550 nm (centered at 510 nm) is observed. The possible origin could be not detectable impurities of Fe(II).

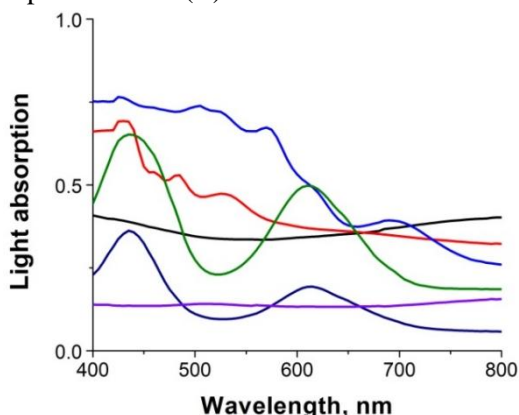


Fig. 19. Light absorption spectra of grossular and its varieties. Black line – grossular, red line – orange hessonite, blue line – pink hessonite, olive line is dark green tsavorite, navy line – medium green tsavorite, violet – light green tsavorite.

The spectra of andradite and its varieties rainbow garnet, demantoid, topazolite are seen in Fig. 20. The intensity of the spectrum of the rainbow garnet is lower than that of andradite (Fig. 20). Two maximum values are observed in the spectrum – at 425 nm and 580 nm. The values of the light absorption of investigated demantoid and topazolite are low, therefore it is difficult to identify specific peaks (Fig. 20). The highest intensity of light absorption for demantoid was determined at 400 nm, and not intense peak was found at 660 nm. In the case of topazolite not intense peak was observed at 500 nm. The main color-causing agent is Fe(III), probably together with Mn(II) (see Table 2).

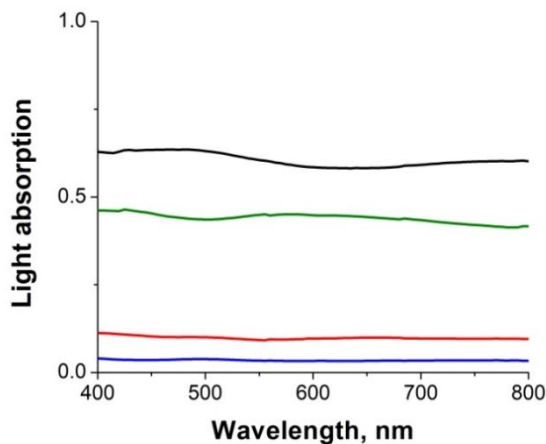


Fig. 20. Light absorption spectra of andradite and its varieties. Black line – andradite, red line – demantoid, blue line –topazolite, olive line – rainbow garnet.

3.6. Raman Spectroscopy

Raman spectroscopy provides insights into the molecular structure and short-range ordering of garnets [109-118]. Raman spectra of different garnets are displayed in Figures 21–24. Vibrational bands of studied compounds can be divided into several groups: (i) internal vibrations of SiO_4 tetrahedra (symmetric stretching, ν_1 ; asymmetric stretching, ν_3 ; symmetric bending, ν_2 ; and asymmetric bending, ν_4), (ii) translation of $(\text{SiO}_4)^4-$ tetrahedra, $T(\text{SiO}_4)^4-$, (iii) rotation of $(\text{SiO}_4)^4-$ tetrahedra, $R(\text{SiO}_4)^4-$, and (iv) translation of YO_6 octahedra ($Y=\text{Fe}^{3+}$, Cr^{3+} , and Al^{3+}), $T(\text{M})$ [113-116]. The symmetric stretching vibrational mode of $(\text{SiO}_4)^4-$ group (ν_1) appears as medium-intense band in frequency region $874\text{--}918\text{ cm}^{-1}$. The asymmetric stretching mode ν_3 appears as lower intensity band (several features) at slightly higher

frequencies. The deformation vibrational modes of $(\text{SiO}_4)^4$ tetrahedra ν_2 and ν_4 are visible in the spectral region $420\text{--}640\text{ cm}^{-1}$. It should be noted, that asymmetric bending mode ν_4 usually displays higher frequency bands [114]. The mode associated with rotation of SiO_4 tetrahedra $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ appears in the lower frequency region $350\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ [114]. Finally, translation modes $\text{T}(\text{SiO}_4)^4$ and $\text{T}(\text{M})$ usually can be observed at wavenumbers lower than 340 cm^{-1} [114,115,117].

Raman spectra of pyrope and almandine are very similar (Figures 21 A and B). The most intense band located at $915\text{--}918\text{ cm}^{-1}$ belongs to ν_1 mode of stretching vibration of $(\text{SiO}_4)^4$ group. The second strong band peaked at $348\text{--}353\text{ cm}^{-1}$ is associated with $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ vibrational mode [116]. The considered compounds slightly differ in their composition; relative amount of Fe/Mg ions increases going from pyrope to almandine (Table 1). Because Raman bands are well-defined the following correlation can be recognized based on analysis of shifts of two major Raman bands; increase in relative amount of Fe/Mg ions results in decrease of ν_1 mode frequency and increase in $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ mode frequency (Figures 21 A and B). This is related with slight changes in lattice constant and local structure of compounds. Similar spectra changes was observed in the series of pyrope-garnet compounds [116]. Replacement of Mg^{2+} ions by Ca^{2+} ions resulted in decrease in ν_1 and increase in $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ mode frequencies.

Figures 22 A and B compares Raman spectra of andradite and demantoid. The samples differ in the ratio of Fe/Al ions (Table 2). One can see that increase in Fe/Al ratio results in clear decrease in ν_4 mode associated with asymmetric deformation vibration of $(\text{SiO}_4)^4$ group frequency from 536 to 516 cm^{-1} . In addition, the andradite Raman bands ν_1 (878 cm^{-1}), $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ (375 and 364 cm^{-1}), and ν_4 are broader comparing with similar demantoid bands. This observation indicates that lower Fe/Al ratio results in slight disordering of crystalline structure.

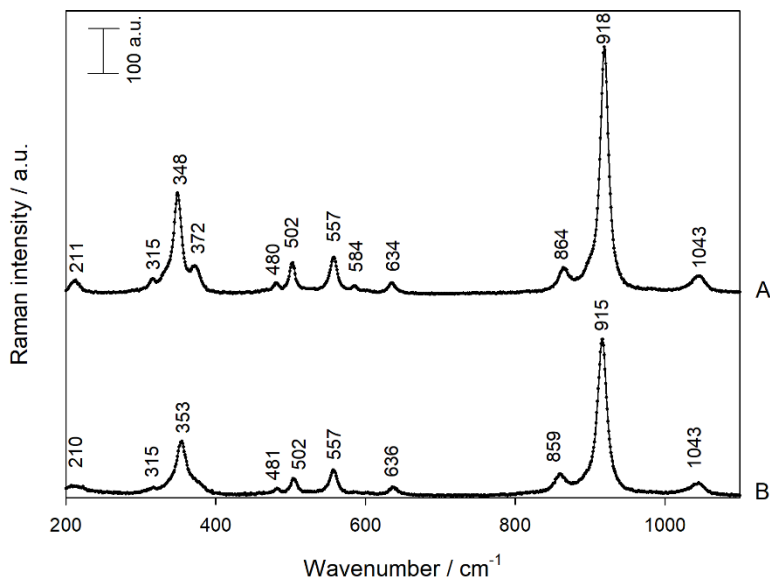


Fig. 21. Raman spectra of pyrope (A) and of almandine (B).

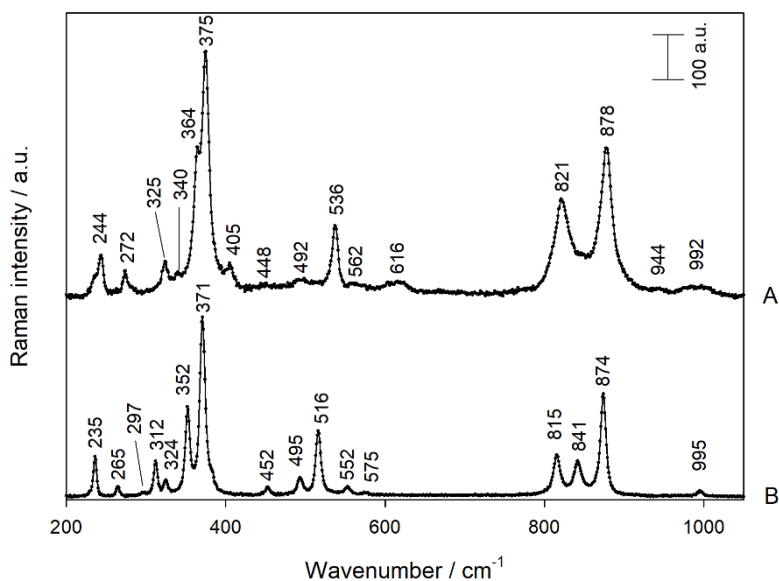


Fig. 22. Raman spectra of andradite (A) and of demantoid (B).

Figures 23 A, B and C compares Raman spectra of grossular, cinnamon hessonite, and orange hessonite, respectively. One can see that cinnamon hessonite exhibits narrow bands in the broad spectral region, indicating high crystalline structure of studied compound. In contrast, grossular exhibits broadened bands; especially considering the $R(\text{SiO}_4)^4$, and ν_4 modes located

at 350 and 524 cm^{-1} , respectively. In addition, this compound shows considerably suppressed ν_1 band intensity. This might be related with presence of small amount of different cations (Mg^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+}) (Table 2) which may induce structural disordering and presence of defects in the lattice. The appearance of broad features at 595 and 378 cm^{-1} along with the relatively narrow bands at 908 and 354 cm^{-1} in the case of orange hessonite points on the presence of both amorphous-like and crystalline phases.

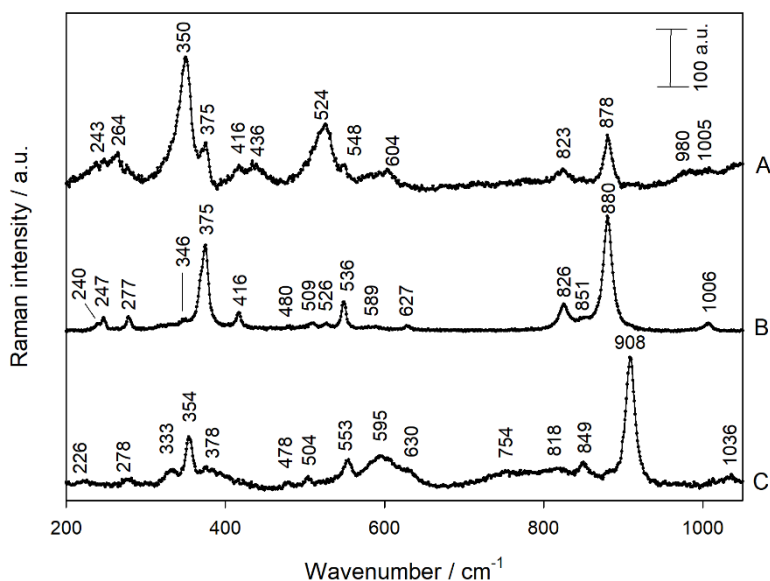


Fig. 23. Raman spectra of grossular (A), of cinnamon hessonite (B) and of orange hessonite (C).

Figures 24 A, B and C compares Raman spectra of dark green tsavorite, medium green tsavorite, and light green tsavorite, respectively. The peak positions of main bands are very similar, while relative intensities of the bands differ considerably. The peak positions of ν_1 , $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$, and ν_4 modes are visible in the narrow frequency regions 881–883, 349–350/375 (two bands), and 525/549 (two bands) cm^{-1} , respectively. Considerable decrease in relative intensity of ν_1 band for medium green tsavorite might be related with presence of Cr^{3+} ions (Table 2) [106]. In addition, the widths of the ν_1 and $\text{R}(\text{SiO}_4)^4$ bands was found to be highest for this sample indicating crystalline structure disordering for this sample. The broad low intensity bands visible at 603–605 and 437–439 cm^{-1} in all three samples might be related with presence of TiO_2 rutile phase [119]. Finally, the broad band near 525 cm^{-1} may have contribution from the V_2O_3 phase [120].

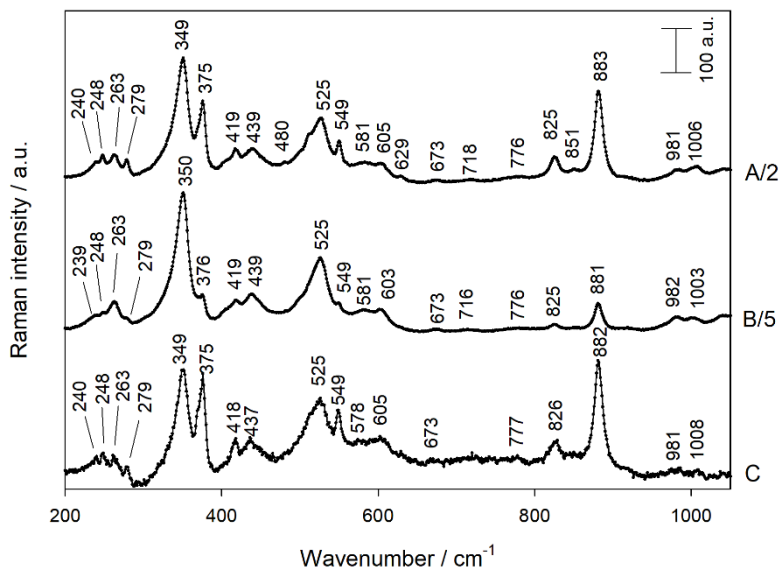


Fig. 24. Raman spectra of light green tsavorite (A), of medium green tsavorite(B) and of dark green tsavorite (C).

CONCLUSIONS

1. After investigation of two kinds of natural garnets from known origin countries – pyrospites: pyrope (Russia), almandine (India), rhodolite (India), spessartine (India), blue colour-change garnet (Sri Lanka) and ugrandites: andradite (Russia), demantoid (Russia), topazolite (Russia), rainbow garnet (Japan), grossular (Kenya-Tanzania), colourless grossular (India), light orange grossular (India), dark green tsavorite (Tanzania), medium green tsavorite (Kenya), light green tsavorite (Kenya), orange hessonite (Sri Lanka), pink hessonite (Sri Lanka), cinnamon hessonite (India) and uvarovite (Russia) – by means of Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopic detector, it was found that:

- a) all investigated pyrospites contain from 12.63 to 22.79 mass % of Si(IV), from 37.86 to 52.32 mass % of O(II), from 11.23 to 31.43 mass % of Al(III), from 0.26 to 2.58 mass % of Ca(II), 2.32 to 9.18 mass % of Mg, 0.53 to 27.10 mass % of Fe(II/III), 0.03 to 27.97 mass % of Mn(II);
- b) all investigated ugrandites contain from 14.36 to 26.36 mass % of Si(IV), from 35.90 to 57.91 mass % of O(II), from 0.52 to 15.95 mass % of Al(III), from 2.34 to 26.37 mass % of Ca(II). The most of investigated ugrandites contain up to 7.18 mass % of Mg(II), up to 21.54 mass % of Fe(II/III), up to 9.30 mass % of Cr(III). Several ugrandites contain small amounts of V(III) – up to 0.75 mass%, Mn(II) – up to 1.20 mass %, Ti(IV) – up to 1.26 mass %;
- c) the presence of chromophore Fe(II/III) was determined in all garnets, except all investigated tsavorites;
- d) the presence of other color-causing chemical elements – e. g. Mn(II), and/or Cr(III), and/or V(III) was determined in practically all investigated garnets, except andradite, demantoid and cinnamon hessonite.

2. After measurements of the values of the specific gravity of pyrope, almandine, rhodolite, spessaertine, blue color change garnet, uvarovite, andradite, demantoid, topazolite, rainbow garnet, grossular, colorless grossular, hydrogrossular, dark, medium and light green tsavorites, and orange, pink and hessonites, it was found that the highest value of the specific gravity was measured for spessartine (4.10 g/cm^3), whereas the lowest value was obtained for hydrogrossular – 3.52 g/cm^3 .

3. After the measurements of the refractive indexes of garnets, having the refractive indexes lower than 1.81 (pyrope, rhodolite, blue color change garnet, grossular, colorless grossular, hydrogrossular, dark medium and light

tsavorites and orange, pink and cinnamon hessonites), it was determined that the highest value of the refractive index has rhodolite (1.775), whereas the lowest value was determined for grossular (1.734).

4. The investigation of the cathodoluminescence of the garnets indicated, that intense red luminescence correlate well with the high content of Fe(II/III), as well as with the presence of small amounts of Mn(II), which can intensify the luminescence.

5. The spectrophotometric measurements confirm, that the main color-causing elements – Fe(II/III), Mn(II), Cr(III) and V(III) – determine the spectral properties of the natural garnets investigated. In the case of pyrospites, the highest intensity of the light absorption spectra was observed for spessartine and pyrope, whereas the spectra of almandine and rhodolite are less intensive. In the case of ugrandites, andradite demonstrated the highest intensity of the light absorption spectra, whereas uvarovite showed the lowest intensity.

6. Raman spectroscopy measurements revealed suitability of the method for characterization of structure and composition of natural garnets. It was found that three prominent Raman bands located near 350, 550, and 900 cm^{-1} are related with rotation $R(\text{SiO}_4)^{4-}$, asymmetric Si–O deformation, and symmetric Si–O stretching vibrational modes, respectively. Exact location of these bands and relative intensity is related with chemical composition of the garnets. Increase in the ratio of Fe/Mg ions results in decrease of symmetric stretching vibration frequency and increase in rotation of $(\text{SiO}_4)^{4-}$ group frequency. It was demonstrated that narrowing of main vibrational bands indicates formation of more ordered and less defective crystalline structures.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Vardas	Irena
Pavardė	Balčiūnaitė
Gimimo data ir vieta	1989 03 29, Lietuva
El. paštas	irena.balciunaite@ftmc.lt

Išsilavinimas

1995-2007	Vištyčio P. Kriaučiūno vidurinė mokykla
2007-2011	Geologijos bakalauro laipsnis, Vilniaus universitetas
2011-2013	Geologijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas
2013-2020	Doktorantūros studijos, Fizinių ir technologijos mokslų centras

Darbo patirtis

2013-2019	Inžinierė, Katalizės skyrius, Fizinių ir technologijos mokslų centras
Nuo 2019 iki dabar	Jaunesnioji mokslo darbuotoja, Katalizės skyrius, Fizinių ir technologijos mokslų centras

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. M. Kabailienė, 2003, Kristalografija, Vilnius, 147 p
2. А. В. Шубников, Е. Е. Флинт, Г. Б. Бокий, 1940, Основы кристаллографии. Москва. Ленинград 487 с.
3. www.mokslai.lt
4. J. F. Shackelford, R. H. Doremu, 2008, Ceramic and Glass Materials, 209p.
5. G. Menzer, 1929, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 69, (300 – 396).
6. <https://www.britannica.com/science/garnet/Origin-and-occurrence>
7. R. Mudėnienė, S. Čižauskaitė, R. Lazauskienė, R. Liutkevičienė, D. Ignatjeva, G. Viselgienė, A Broga, L. Gelčiūtė, A. Karnišauskas, G. Klimavičius, L. Maižiešytė, S. Norbutaitė, D. Šimkūnas, R. Sližytė, S. Urbonienė, E. Volkienė, 2015, Chemijos enciklopedija, 817 p.
8. А. Г. Бетехтин, 1956, Курс минералогии, Москва, 557 p.
9. J. Paškevičius, V. Kemėšis, A. Linčius, 2009, Gemologijos žodynas, Vilnius. 645 p.
10. <https://cdn1.strike-dip.com/visualizations/20200324181007/garnets-1920x1920-cc-by-nc-lina-jakaite-strike-dip-com.jpg>
11. К. Фрея, 1985, Минералогическая энциклопедия, Ленинград, Недра. 512 с.
12. А. L. Perchuk, M. Burchard, W.V. Maresch, H. Schertl, 2008, Lithos, Melting of hydrous and carbonate mineral inclusions in garnet host, 288p.
13. R. V. Karanth 2000, Gems and Gem Industry in India. The Geological Society of India 405 p.
14. Н. Корнилов, Ю. П. Солодова, 1983, Ювелирные камни, Москва, 238 с.
15. <https://www.gemselect.com/gem-info/rhodolite-garnet/rhodolite-garnet-info.php>
16. <https://www.moregems.com/blogs/news/my-first-color-changing-alexandrite-like-garnets>
17. A. Kartavičius, A. Žiedelis, 1986, Mineralų paslaptys, Vilnius, 222 p.
18. http://www.classicgems.net/gem_hydrogrossular.htm
19. http://iliuzion.ucoz.com/load/akmenu_aprasymai/granatas/1-1-0-27
20. <https://www.mindat.org/min-7836.html>
21. http://classicgems.net/gem_hessonite.htm
22. <http://www.mindat.org/min-223.html>
23. http://classicgems.net/gem_demantoid.htm
24. <https://www.mindat.org/min-7535.html>

25. http://classicgems.net/gem_garnet-andradite-rainbow.htm
26. <https://www.mindat.org/min-2209.html>
27. <https://www.mindat.org/min-39563.html>
28. <https://www.mindat.org/min-1723.html>
29. <http://rruff.geo.arizona.edu>
30. <https://www.mindat.org/min-2784.html>
31. <https://www.mindat.org/min-3579.html>
32. <https://www.mindat.org/min-864.html>
33. <https://www.mindat.org/min-1898.html>
34. <https://www.mindat.org/min-2167.html>
35. <https://www.mindat.org/min-2229.html>
36. <https://www.mindat.org/min-2546.html>
37. V. Ruokis, 1966, Kristalografija ir optinė uolienu mineralogija, Vilnius 284p.
38. J. Harding, 2007, Kristalai, Kinija, 320 p.
39. <http://www.mindat.org/min-3321.html>
40. <https://www.gemdat.org/gem-6719.html>
41. <http://www.mindat.org/min-8591.html>
42. <https://www.ajsgem.com/articles/color-change-garnet-bekily-madagascar.html>
43. <http://www.mindat.org/min-4125.html>
44. <http://www.mindat.org/min-1974.html>
45. C. Bridges, 2007, *In Color*, 22 – 25 psl.
46. <https://www.gempundit.com/blog/hessonite-properties-treatments>
47. В. Буканов, 2001, Цветные камни, Геммологический словарь. Санкт – Петербург, 206 p.
48. <http://www.mindat.org/min-1258.html>
49. <https://www.gem-pro.com/en/259-topazolite-garnet>
50. <https://nationalgemlab.in/rainbow-garnet/>
51. <https://www.britannica.com/science/garnet/Origin-and-occurrence>
52. <https://www.indiamart.com/proddetail/garnet-abrasive-2642940962.html>
53. <https://multicamcanada.wordpress.com/2011/11/28/nozzle-components/>
54. <https://www.riversands.com.au/application/water-filtration-media/>
55. R. Skaudžius, A. Selskis, J. Pinkas, A. Kareiva, 2007, Physics Conference Series 93 012003.
56. N. D. Bahar, S. Marimuthu, W. J. Yahya, 2016, Materials Science and Engineering 152 012056.
57. J. Crowe, 2007, „Brangakmenių žinynas“ 176 p.

58. <https://www.ga.gov.au/education/classroom-resources/minerals-energy/australian-mineral-facts/garnet>
59. fs.usda.gov/recarea/ipnf/recarea/?recid=6927
60. <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/garnet/>
61. <https://ourpastimes.com/free-online-jigsaw-puzzles.html>
62. <https://www.gia.edu/gem-synthetic>
63. Dr. O. Stutzer, 1935, Die Lagerstätten der Edelsteine und Schmucksteine“, Berlin, 567 p.
64. S. V. J. Lakshman, B. J. Reddy, 1974, Physica, 71 (197 – 203psl.).
65. F. A. Hummel, 1950, American mineralogist, 35 (324 – 327 psl.).
66. S. Geller, C. E. Miller, 1959, American Mineralogist, 44 (445 – 446 psl.).
67. A. B. Fursenko, 1981, Mineral, 108. Novosibirsk, (418 – 422 psl.).
68. J. Carda, G. Monros, P. Escribano, J. Alacon, 1989, The American Ceramic Society, 72, (160 – 162 psl.).
69. A. Leleckaitė, A. Kareiva, 2004, Optical Materials 26 (123 – 128 psl.).
70. M. Holden, 1999, The encyclopedia of gemstones and minerals, China, 303 p.
71. S. Spear Frank, 1993, Mineralogical Society of America, Washington. 102p.
72. P. Ambroza, L. Kavaliauskienė, 2012, Medžiagų sandaros ir savybių tyrimas. Technologija, Kaunas, (81-84).
73. R. Makuška, 2011, *Polimerų tyrimo metodai, metodinė priemonė*. UAB TEV, www.chgf.vu.lt/files/doc/konspektai_polimeru_tyrimo_metodai.pdf
74. <https://www.quorumtech.com/sc7620/>
75. https://www.etas.com/en/products/inca_software_products.php
76. <http://www.edlin.cz/fei/21quanta.htm>
77. <https://www.armgate.lv/en/products/equipment-for-science-and-research/Electron%20microscopy/tabletop-electron-microscopy/product-temporary-link-26014.html>
78. <https://lt.julinse.com/matuokite-kuno-riebalus-su-hidrostatine-povandenine-sverimu>
79. <https://www.indiamart.com/proddetail/gem-refractometer-with-built-in-led-light-source-13622805188.html>
80. D. J. Marshall, 1988, Cathodoluminescence of Geological Materials, Unwin Hyman, Boston, 146 p.
81. M. Pagel, V. Barbin, P. Blanc, D. Ohnenstatter, 2000, Cathodoluminescence in Geosciences, Springer-Verlag, Berlin, 501 p.

82. S. Boggs, D. Krinsley, 2006, Application of Cathodoluminescence Imaging to the Study of Sedimentary Rocks, University Press, New York, Cambridge, 165 p.
83. A. Gucsik (ed.), 2009, Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 160 p.
84. J. Götze, 2012, Microscopy and Microanalysis, 18, (1270-1284 psl.).
85. P. Gadas, M. Novak, D. Talla, M. V. Galiova, 2013, Mineralogy and Petrology, 107, (311 – 316 psl.).
86. <https://www.rm-business-services.de/en/Perkin+Elmer+Lambda+35+UV-VIS+Spectrophotometer.htm>
87. http://medic-labor.com/brochures/Raman%20-%20BRO_RamanFlex400.pdf
88. V. V. Bukanov, 2006, Russian Gemstones Encyclopedia, Granit, Praha, 472 p.
89. <https://www.ajsgem.com/articles/gemstone-density-definitive-guide.html>
90. N. N. Kornilov, 1983, Yu. P. Solodova, Jewel Gemstones, Nedra, Moscow, 239 p. (in Russian).
91. R. Newman, 2005, Gemstone Buying Guide, Los Angeles, 153p.
92. https://www.engineeringtoolbox.com/mineral-density-d_1555.html
93. K. M. Stockton, D. V. Manson, 1985, Gems & Gemology, 21, (205 – 2018 psl).
94. <https://www.ajsgem.com/articles/gemstone-refractive-index-definitive-guide.html>
95. P. G. Manning, 1973, Canada Mineralogist, 11, (971 – 977 psl).
96. G. A. Slack, R. M. Chrenko, 1971, Optical Society of America, 61, (1325 – 1329 psl.).
97. C. M. Stockton, D. V. Manson, 1985, Gems & Gemology, 21, (205 – 218 psl.).
98. J. Feneyrol, G. Giuliani, D. Ohnenstetter, B. Rondeau, E. Fritsch, A.E. Fallick, D. Ichang'I, E. Omito, M. Rakotondrazafy, M. Ranatsenho, F. Lallier, 2014, Eur. Mineralogy, 26, (293 – 308 psl.).
99. Z. Sun, A. C. Palke, N. Renfro, 2015, Gems & Gemology, 51, (348 – 369 psl.).
100. B. M. Laurs, K. Knox, 2001, Gems & Gemology, 37, (278 – 295 psl.).
101. C. H. Liu, C. Y. Chen, T. Shao, Z. B. Li, A.H. Shen, 2020, Spectroscopy and spectral analysis, 44, (2148 – 2152 psl.).
102. K. Schmetzer, H. J. Bernhardt, G. Bosshart, T. Hainschwang, 2009, Gemology, 31, (235 – 282 psl.).

103. T. Chen, Y. G. Liu, Z. W. Yin, N. Liu, 2013, *Spectroscopy and spectral analysis*, 33, (2964 – 2967 psl.).
104. J. M. Yauri, N. F. Cano, S. Watanabe, 2008, *Radiation Measurements*, 43, (1331 – 1336 psl.).
105. C. Lin, 1981, *Bulletin de Mineralogie*, 104, (218 – 222 psl.).
106. I. Adamo, G. D. Gatta, N. Rotiroti, V. Diella, A. Pavese, 2011, *Mineralogy*, 23, (91 – 100 psl.).
107. Y. Qiu, Y. Guo, 2021, *Minerals*, 11, (865 – 880 psl.).
108. E. Gubelin, K. Schmetzer, 1982, *Gems & Gemology*, 18, (197 – 203 psl.).
109. A. M. Hofmeister, A. Chopelas, 1991, *Physics and Chemistry of Minerals*, 17, (503 – 526 psl.).
110. B. A. Kolesov, C.A. Geiger, 1998, *Physics and Chemistry of Minerals*, 25, (142 – 151 psl.).
111. D. Bersani, P.P. Lottici, 2010, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 397, (2631 – 2646 psl.).
112. D. Bersani, S. Andó, P. Vignola, G. Moltifiori, I.-G. Marino, P.P. Lottici, V. Diella, 2009, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 73, (484 – 491 psl.).
113. V. Diella, R. Bocchio, N. Marinoni, F. Caucia, M.I. Spalia, I. Adamo, A. Langone, L. Mancini, 2019, *Minerals*, 9, (728 – 746).
114. P. Makreski, T. Runčevski, G. Jovanovski, 2011, *Raman Spectroscopy*, 42, (72 – 77 psl.).
115. P. Mingsheng, H. K. Mao, L. Dien, E.C.T. Chao, 1994, *Chinese Journal of Geochemistry*, 13, 176 – 183 psl.).
116. W. Du, B. Han, S.M. Clark, Y. Wang, X. Liu, 2018, *Physics and Chemistry of Minerals*, 45, (197 – 209 psl.).
117. J. Štubňa, P. Bačík, J. Fridrichova, R. Hanus, L. Illášova, S. Milovska, R. Škoda, T. Vaculovič, S. Čerňanský, 2019, *Minerals*, 9, 164 – 176 psl.).
118. J. Zuo, C. Xu, B. Hou, C. Wang, Y. Xie, Y. Qian, 1996, *Raman Spectroscopy*, 27, 921 .
119. O. Frank, M. Zupalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, L. Kavan, 2012, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, (14567 – 14572 psl.).
120. X.-B. Chen, M.-H. Kong, J.-Y. Choi, H.-T. Kim, 2016, *Phys D. Appl. Phys.* 49, 465304.
121. K. Schmetzer, H.-J. Bernhardt, 1999, *Gems & Gemology*, 35, (196 – 201 psl.).

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju mokslinio darbo vadovui prof. habil. dr. E. Norkui už skirtą laiką, patarimus, žinias ir visapusišką pagalbą atliekant tyrimus, bei rašant disertaciją.

Už mineralus tyrimams dėkoju A. Kleišmantui, P. Kijauskui, T. Jukniui, E. Rudnickaitei ir G. Motuzai Motuzevičiui.

Už pagalbą atliekant tyrimus dėkoju: G. Žalūdienei, R. Petrošiui, D. Kaminskui, I. Ignatjev, A. Balčiūnaitei, G. Niaurai, A. Jagminienei, I. Stankevičienei.

Taip pat dėkoju visiems FTMC Katalizės skyriaus darbuotojams.

PUBLIKACIJOS SUSIJUSIOS SU DISERTACIJA

STRAIPSNIAI

1. I. Balčiūnaitė, A. Kleišmantas, E. Norkus. „*Chemical composition and gemological peculiarities of rare garnets*“. Chemija (2015) 18-24. ISSN:0235-7216. <http://mokslozurnalai.lmaleidykla.lt/publ/0235-7216/2015/1/18%E2%80%937216.pdf>.
2. I. Balčiūnaitė, I. Ignatjev, D. Kaminskas, G. Niaura, E. Norkus. „Characterization of natural silicate garnet by means of non-destructive testing methods“. Chemija (2021) ISSN 0235-7216.

KONFERENCIJOS PRANEŠIMŲ TEZĖS

1. I. Balčiūnaitė, A. Kleišmantas „*Chemical composition and gemology peculiarities of garnet groups rare minerals*“. 15-th International Conference-School Advanced Materials and technologies: Palanga, Lithuania (2013) P7, 39. ISSN 1822-7759.
2. I. Balčiūnaitė, A. Kleišmantas. „*Impact of chemical elements on physical characteristics of garnet group minerals*“. 11-th International Conference of Lithuania's Chemists „Chemistry 2013“: Vilnius (2013) P11. ISBN 978-609-95511.
3. I. Balčiūnaitė, A. Kleišmantas, E. Norkus. „*Influence of chemical elements on properties of rare garnets minerals*“International Conference of Lithuanian Chemical Society „Chemistry and Chemical Technology 2015“: Vilnius (2015),234-235. ISBN 978-609-459-461-8.
4. I. Balčiūnaitė, A. Katelnikovas, E. Norkus, A. Kareiva, A.Kleišmantas. „*Analysis of Rare Garnets by Means of Luminescence Spectroscopy*“. 17-th International Conference-School Advanced Materials and technologies: Palanga, Lithuania (2015) P2, 24. ISSN 1822-7759.
5. I. Balčiūnaitė. „*Retųjų granatų cheminė sudėtis, jų spalvos ir gemologiniai ypatumai*“. Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „FizTech“2015: Vilnius (2015)
6. I. Balčiūnaitė, R. Skaudžius, E. Norkus. „*Synthesis of uvarovite garnet using different synthesis routes*“. APMAS: Ölüdeniz, Turkey, (2019).

Užrašams

Užrašams

Užrašams

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt

Tiražas 20 egz.

124