

УДК 549.746.24

НАХОДКА ЛАНСФОРДИТА $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ – РЕДКОГО ПРИРОДНОГО КРИСТАЛЛОГИДРАТА

С.С. Потапов¹, Н.В. Паршина¹, О.Я. Червяцова², П.Ю. Якубсон³

¹ *Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, spot@ilmeny.ac.ru*

² *Заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru*

³ *Автономная некоммерческая организация «ИстКом», г. Самара, yacubson@gmail.com*

**THE FINDING OF THE RARE NATURAL CRYSTALLOHYDRATE LANSFORDITE $MgCO_3 \cdot 5H_2O$
S.S. Potapov¹, N.V. Parchina¹, O.Ya. Chervyatsova², P.Yu. Yakubson³**

¹ *Institute of Mineralogy UB RAS, Miass, spot@ilmeny.ac.ru*

² *State Nature Reserve «Shulgan-Tash», Irgyzly, kittary@yandex.ru*

³ *Autonomous Noncommercial Organization «HistCom», Samara, yacubson@gmail.com*

Описывается находка лансфордита $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, моноклинной природной β -модификации пентагидрата карбоната магния из горных выработок, сопряженных с карстовыми полостями массива известняков в Самарской области. С помощью температурной площадной съемки были определены микроклиматические условия образования лансфордита. Показано, что его формирование в горных выработках происходило в субаэральных условиях при температуре +4.3 °С.

Илл. 6. Табл. 1. Библ. 21.

Ключевые слова: лансфордит, кристаллогидрат, известняк, горные выработки, карст, Самара.

The paper reports the finding of lansfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, monoclinic natural β -modification of pentahydrate magnesium carbonate, associated with karst cavities in massif of limestone in the Samara region. With the temperature areal survey were determined microclimatic conditions the formation of lansfordite. It is shown that its formation in mines occurred in subaerial conditions at +4.3 °С.

Figures 6. Table 1. References 21.

Key words: lansfordite, crystallohydrate, limestone, mining, karst, Samara.

Введение

Кристаллогидраты – минералы, содержащие молекулы воды и образующиеся, если в кристаллической решетке катионы образуют более прочную связь с молекулами воды, чем связь между катионами и анионами в кристалле безводной соли. Недавно нами установлены минералы-кристаллогидраты роценит, старкиит и эпсомит в пещере-руднике Кон-и-Гут (Потапов и др., 2015). А в минералогических находках, выполненных О.Я. Червяцовой и П.Ю. Якубсоном в январе 2015 г. в штольнях по добыче известняка в Самарской об-

ласти, приспособленных под холодильник и сопряженных с естественными карстовыми полостями, нами достоверно и надежно установлен еще один кристаллогидрат лансфордит $MgCO_3 \cdot 5H_2O$, редкая природная моноклинная β -модификация пентагидрата карбоната магния.

История открытия, описания и изучения природного и синтезированного лансфордита

Лансфордит был открыт в 1888 г. химиком и минералогом Фридрихом Августом Генцем (Frederick Augustus Genth) (1820–1893 гг.) (Barker, 1901) в

виде сталактитов на угольных месторождениях Пенсильвании близ местечка Лансфорд (Lansford) в США (Genth, 1888; 1889; Genth, Penfield, 1890). Кроме того, позже лансфордит был обнаружен в гидромагнетитовых отложениях в Канаде, в продуктах выветривания ультрамафических горных пород в Норвегии, в минеральных осадках озер Центральной Азии совместно с доломитом и гидромагнетитом, а также кристаллизующимся при участии микроорганизмов в гниющих тканях гигантского кактуса вместе с другими гидрокарбонатами магния и кальция (цитирование по: Базарова, 2013).

Лансфордит синтезирован в лабораторных условиях из насыщенного раствора бикарбоната магния, полученного в автоклаве (Hill et al., 1982). Рост мелких призматических кристаллов лансфордита из раствора происходил при температуре 15 °С, при этом одновременно на поверхности раствора росли игольчатые кристаллы несквегонита. Когда температура раствора поддерживалась около 0 °С, лансфордит кристаллизовался один. Причем устойчивость лансфордита сохранялась до температуры 10 °С, а при повышении температуры лансфордит трансформировался в тригидрат карбоната магния – несквегонит $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Из эксперимента следует, что лансфордит кристаллизуется и устойчив при околонулевых температурах.

Изучение структуры синтезированного лансфордита выполнено китайскими специалистами: $a = 7.364 \text{ \AA}$, $b = 7.632 \text{ \AA}$, $c = 12.488 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 687.144 \text{ \AA}^3$, $D = 1.686 \text{ г/т}$, пространственная группа $P2_1/c$ (Liu et al., 1990). Кристаллическую структуру лансфордита можно посмотреть на интернет-ресурсе (<https://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlasbig.php?id=2130>).

Спектроскопические исследования (рамановская и инфракрасная спектроскопия) синтезированного лансфордита выполнены при низких температурах – ниже 0 °С английскими специалистами (Coleyshaw et al., 2003).

Что касается находок лансфордита в пещерах, то, как отмечают С. Hill & Р. Forti (1997), его находки единичны и не достоверны (доказательно не подтверждены). Этот минерал на основании рентгенофазового анализа был предположен в виде примеси в составе лунного молока – мондмилха в канадской пещере Кастельгард (Castleguard Cave) (Harmon et al., 1983) и в виде белой тонкозернистой массы в ассоциации с гидромагнетитом в пещере

Валя Ри (Valea Rea Cave) в Карпатах (Onac, 2003).

Е.П. Базарова указывала на находки лансфордита в составе криоминеральных образований в пещере Горомэ в Бурятии совместно с гипсом и в пещере Хрустальная совместно с икаитом (Базарова, 2011), а также совместно с моногидрокарбонатом в составе мелких кораллитов и кристалликов в пещере Большая Онетская (Базарова, Гутарева, 2011). Лансфордит установлен Е.П. Базаровой в Онетских пещерах (Базарова, 2013) по результатам рентгеновского анализа, выполненного З.Ф. Ущановской. Но, к сожалению, никаких диагностических признаков и фактурных данных лансфордита в статье не указывается.

Моделированием термодинамического равновесия, кинетики, активационных барьеров и механизмов химических реакций в карстовых ландшафтах занимался В.Б. Уайт, который показал положение лансфордита среди известных минералов в тройной системе $MgCO_3$ – $Mg(OH)_2$ – H_2O (White, 1997) (рис. 1).

Объект исследований

Объектом исследований являются подземные горизонтальные горные выработки по добыче известняка, расположенные в восточной части массива Тип-Тяв, на левом берегу реки Волги (Саратовское водохранилище) в 700 м ниже устья реки Сок. Морфологически подземные горные выработки представляют собой систему взаимно перпендикулярных подземных галерей – штолен и штреков

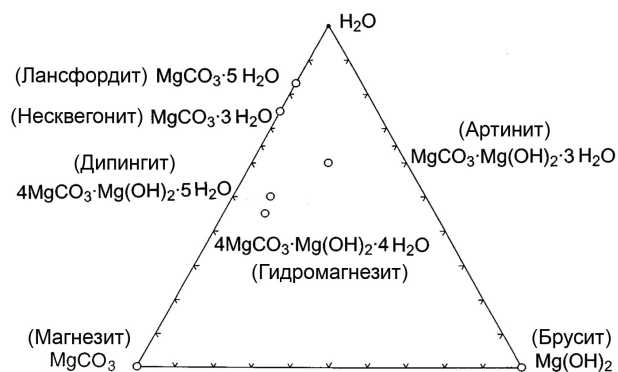


Рис. 1. Составы известных минералов в тройной системе $MgCO_3$ – $Mg(OH)_2$ – H_2O и положение в ней лансфордита по В.Б. Уайту (White, 1997).

Fig. 1. Composition of known minerals in the ternary system $MgCO_3$ – $Mg(OH)_2$ – H_2O and position of lansfordite on W.B. White (White, 1997).

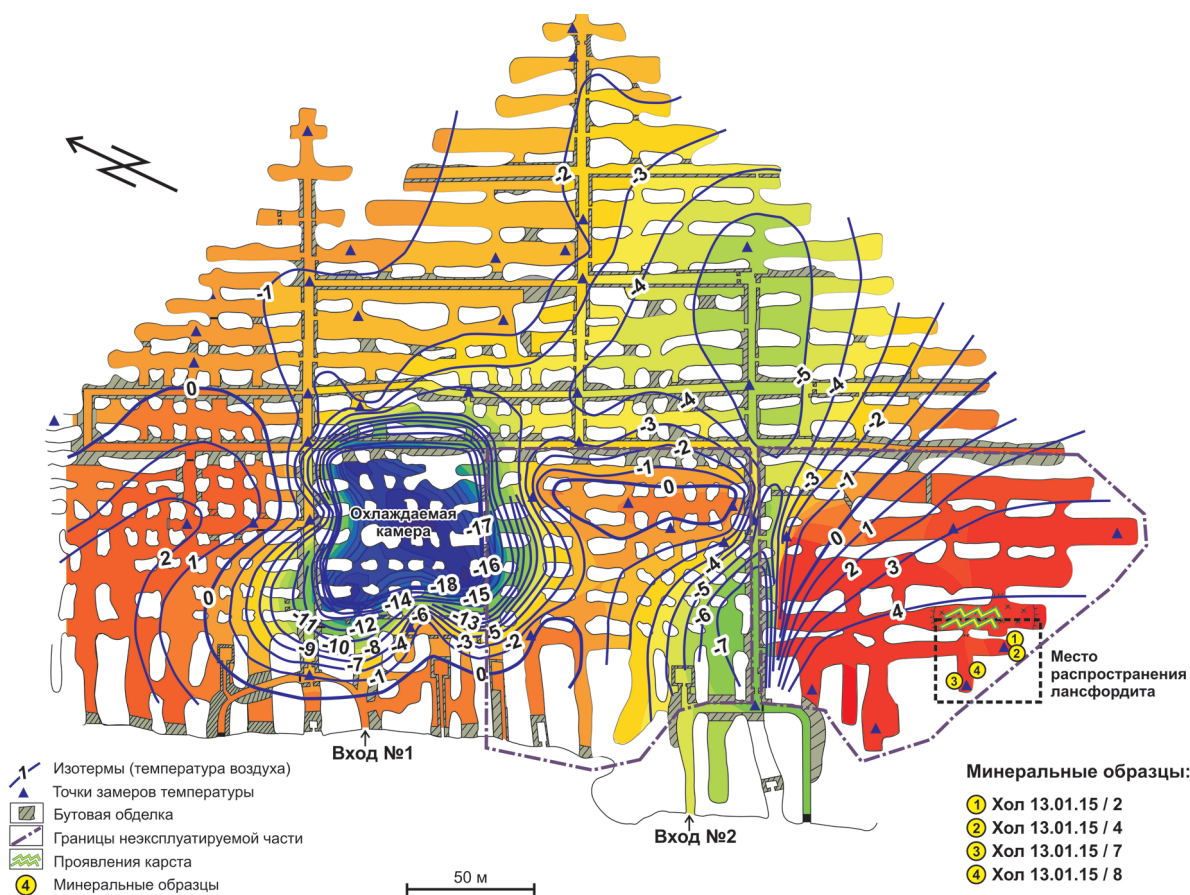


Рис. 2. План штолен по добыче известняка и холодильная камера (фиолетовое) с нанесенной схемой распределения температур воздуха на период январь 2015 года. Находки лансфордита тяготеют к «теплой» части горных выработок с температурой на момент отбора образцов +4.3 °С.

Fig. 2. The plan for the extraction of limestone tunnels and cold (purple) applied to the scheme of distribution of air temperatures for the period January 2015. Found lansfordite tend to «warm» part of the mine workings with the temperature at the time of sampling +4.3 °С.

сечением 4 × 5 м. Выработки заложены по простиранию карбонатных пород третьей зоны гжельского яруса верхнего карбона. По И.С. Муравьеву с соавторами (1983), в разрезе осадочной толщи встречаются органогенные фузулиновые известняки мощностью 1.5 м, мелкокристаллические доломиты мощностью 1 м, снова органогенные фузулиновые известняки – 7 м и, наконец, органогенные доломиты – 11 м. По химическому составу известняки относятся к категории химически чистых, однако, выделяются локальные участки доломитизации в виде неправильных блоков небольших размеров. Разработка месторождения велась с 1938 по 1940 гг. Часть горных выработок впоследствии была оснащена искусственной системой охлаждения и переоборудована под хладокомбинат «Красноглинский холодильник». Южная часть горных выработок с момента прекращения разработки со-

хранилась практически в первозданном виде и не подвергалась искусственному охлаждению.

Нативные образцы лансфордита в серии проб, отобранных О.Я. Червяцовой 13 января 2015 г. в бывших штольнях по добыче известняка, сопряженных с подземным холодильником (рис. 2), представляют собой сферолитовые почковатые агрегаты совместно с кальцитом (рис. 3а), агрегаты скелетных кристаллов (рис. 3б), волокнистые шелковистые агрегаты с длиной волокон до 2–3 см (рис. 3в) и агрегаты типа антолитов из плотно прилегающих друг к другу субпараллельно изогнутых волокон (рис. 3г). Лансфордит проб Хол 13.01.15/2 и Хол 13.01.15/4 образовался в закарстованной вертикальной трещине, вскрывающейся в забое горной выработки (см. рис. 3а, б). Лансфордит проб Хол 13.01.15/7 и Хол 13.01.15/8 сформировался на стене горной выработки (см. рис. 3в, г). Цвет ланс-

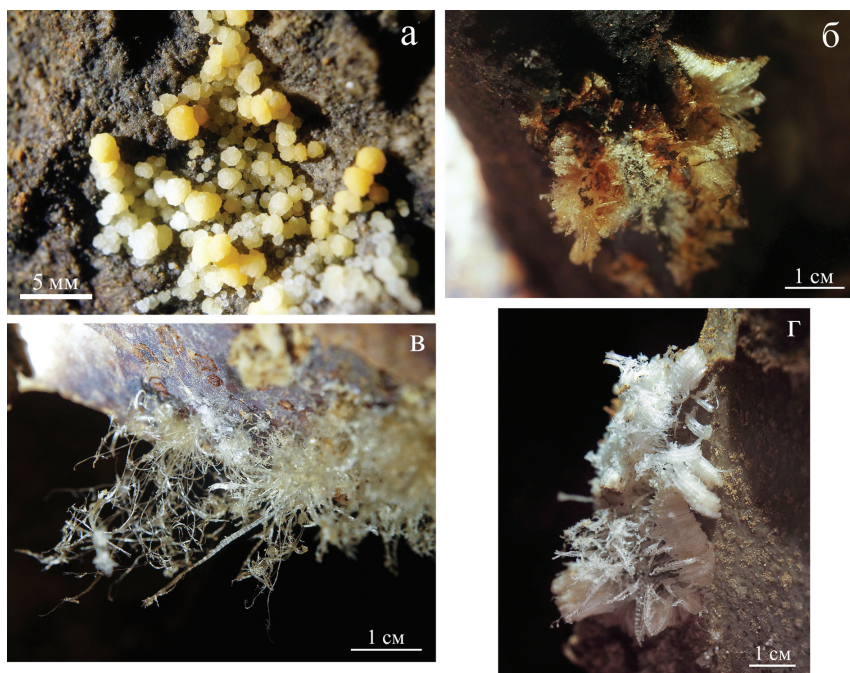


Рис. 3. Лансфордит из штолен: а – сферолитовые почковатые агрегаты совместно с кальцитом (проба Хол 13.01.15/2); б – агрегаты скелетных кристаллов (проба Хол 13.01.15/4); в – волокнистые агрегаты (проба Хол 13.01.15/7); г – антолиты (проба Хол 13.01.15/8).

Fig. 3. Lansfordite of tunnels found in the form spherulitic kidney units together with calcite (sample Хол 13.01.15/2) (а); units of skeletal crystals (sample Хол 13.01.15/4) (б); fibrous aggregates (sample Хол 13.01.15/7) (в); and antholites (sample Hole 13.01.15/8) (г).



Рис. 4. Обильные новообразования лансфордита на крупной кремневой конкреции-септарии.

Fig. 4. Abundant new formations of lansfordite on large flint nodules-septariya.

фордита от бесцветного в тонких волокнах, белого в плотных агрегатах до рыжего и бурого, видимо, из-за неустановленных примесей, концентрирующихся на периферических частях агрегатов.

Находки лансфордита в подземных горных выработках, сопряженных с «Красноглинским холодильником», пространственно тяготеют к крупным эллипсоидным кремневым конкрециям-септариям (рис. 4).

Методы исследований

Образцы лансфордита были изучены методом рентгенографии (дифрактометр ДРОН 2.0, Си К α -излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, оператор Е.Д. Зенович); методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6390LV JEOL с напылением углеродом и энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС) на аппаратуре INCA Energy 450 в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Л.В. Леонова).

Для увязки минералообразования с микроклиматическими особенностями подземного пространства на момент отбора минеральных образцов с лансфордитом в январе 2015 г. была проведена площадная температурная съемка воздуха с использованием ртутного психрометрического термометра в режиме праца. Измерения проводились в турбулентном пограничном слое воздуха на высотах 1.5–2.0 м над полом выработок. По результатам измерений в программе Surfer 11 (метод построения сетки – крининг) построена температурная карта (см. рис. 2). Попутно проводились качественные наблюдения за направлением воздушных потоков.

Результаты исследований

Диагностика лансфордита выполнена рентгенографически (табл.). Некорректность расчета интенсивностей ряда линий на рентгенограмме связана с

Таблица
Рентгенограммы лансфордита пробы Хол 13.01.15/8 из штолен по добыче известняка (1) и эталонного синтетического лансфордита $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ (2)

Table
Radiographs of samples lansfordite Хол 13.01.15/8 from the extraction of limestone tunnels (1) and reference synthetic lansfordite $MgCO_3 \cdot 5H_2O$ (2)

1		2 (JCPDS*)		
d, Å	I	d, Å	I	hkl
7.227	21	7.20969	19.70	100
6.136	15	6.11316	26.20	002
5.248	41	5.24096	30.30	110
5.102	51	5.09808	45.10	11
4.784	11	4.77127	13.20	012
4.580	100	4.57789	100.00	111
4.310	23	4.30633	22.00	11 $\bar{2}$
3.236	39	3.23709	50.40	022
3.041	15	3.04584	12.80	10 $\bar{4}$
2.836	68	2.84083	79.70	122
2.785	14	2.78553	21.70	023
2.546	18	2.54904	25.20	22 $\bar{2}$
2.163	4	2.16458	13.80	124
2.092	7	2.09599	21.40	302
2.009	7	2.00878	12.50	133
1.909	5	1.90800	11.20	040
1.773	4	1.77362	15.70	13 $\bar{5}$

Примечание. * – Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Объединенный комитет по стандартам порошковой дифракции.

отражениями и частичным наложением линий примесей кальцита и кварца (в табл. они не показаны), от которых невозможно избавиться.

Отобранные образцы лансфордита изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Видно, что лансфордит образует агрегаты субпараллельных нитевидных нередко изогнутых кристаллов (рис. 5).

Энергодисперсионный спектр, полученный с отдельного кристалла, представленного на рис. 5г, показывает наличие в нем следующих элементов: магния, кислорода, углерода с незначительным количеством меди и цинка.

По результатам площадной температурной съемки воздуха в штольнях предварительно было выделено несколько специфичных температурных

зон, обусловленных особенностями искусственной отрицательной геотемпературной аномалии, а также естественными процессами теплопереноса:

1) Зона современного искусственного охлаждения и приконтактная с ней подзона включает две изолированные бутовыми перемычками подземные камеры общей площадью 2060 м², в которых благодаря работе системы охлаждения, смонтированной в 2010 г., поддерживается температура воздуха –18 °С (автоматически включается при повышении температуры).

2) Зона остаточного охлаждения распространена в северной и северо-восточной частях выработок и в ряде камер в юго-западной части. Температуры воздуха от –0.3 до –3 °С. Отрицательные температуры в этой части связаны с остаточным охлаждением теплообменного слоя горных пород, сохраняющимся со времени работы первого варианта системы охлаждения (1961–1999 гг.).

3) Зона ветровой адвекции (находится в суперпозиции с зоной остаточного охлаждения). При наблюдениях выявлено влияние вынужденной конвекции, создаваемой ветровым напором в штольне № 2 и на прилегающих участках. Как следствие, вдоль штольни наблюдались достаточно низкие температуры воздуха до –7...–8 °С и горизонтальное движение воздушных масс (адвекция).

4) Зоны положительных температур. В настоящее время занимают примерно 30–40 % площади горных выработок и расположены в ближней к поверхности части. В первой теплой северо-западной зоне температура воздуха составляет +1...+2 °С. Вторая теплая зона располагается в юго-западной части выработок с характерной температурой +0.4...+0.8 °С. Третья наиболее крупная теплая часть (неэксплуатируемая) расположена в южной части выработок. Здесь наблюдаются наиболее высокие температуры воздуха для подземных пространств до +4.3 °С.

В третьей теплой части горных выработок обнаружены проявления карста (рис. 6). Это небольшие карстовые полости, вскрытые на потолке обвального купола в южной приконтурной части (обозначены специальным знаком на рис. 2). Они развиты на пересечениях горизонтальных межпластовых и вертикальных тектонических трещин. Для закарстованного блока характерны многократно разветвляющиеся, связанные между собой губчатые каналы диаметром 1–7 см, «анастомозы» по Бёгли (Bögli, 1978), проработанные по трещинам дробле-

Рис. 5. СЭМ фото агрегатов и нитевидных кристаллов лансфордита. Проба Хол 13.01.15/8.

Fig. 5. SEM pictures of units and whiskers lansfordite. Sample Хол 13.01.15/8.

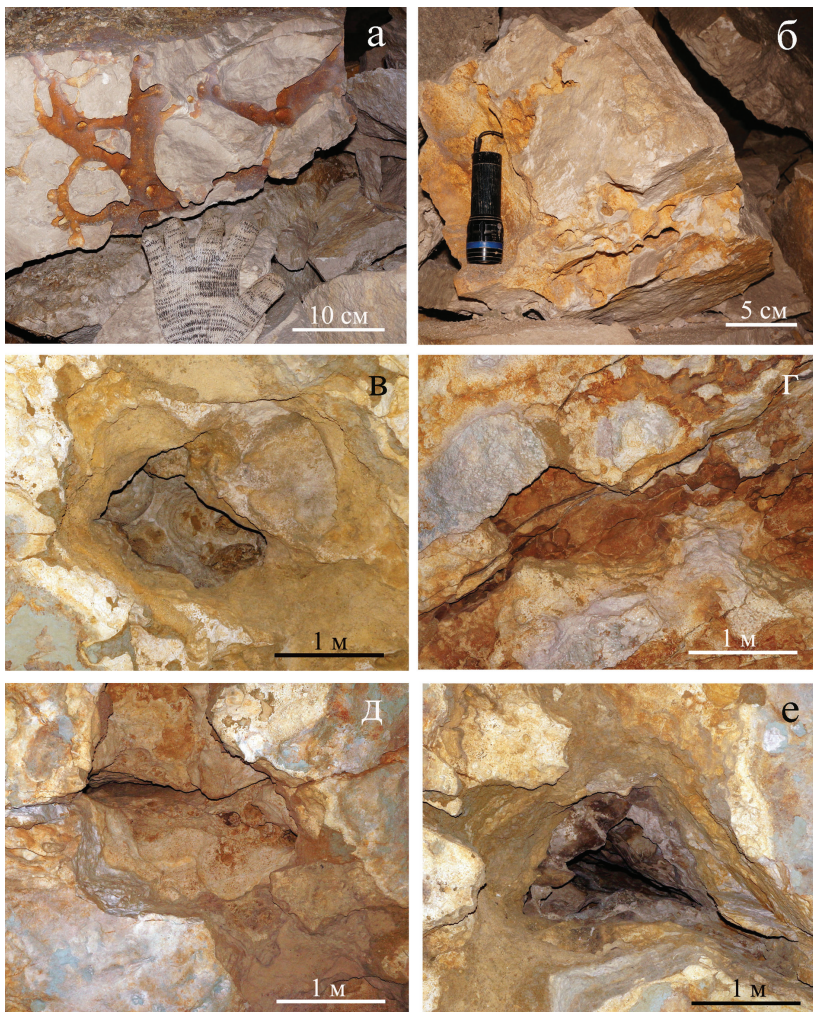
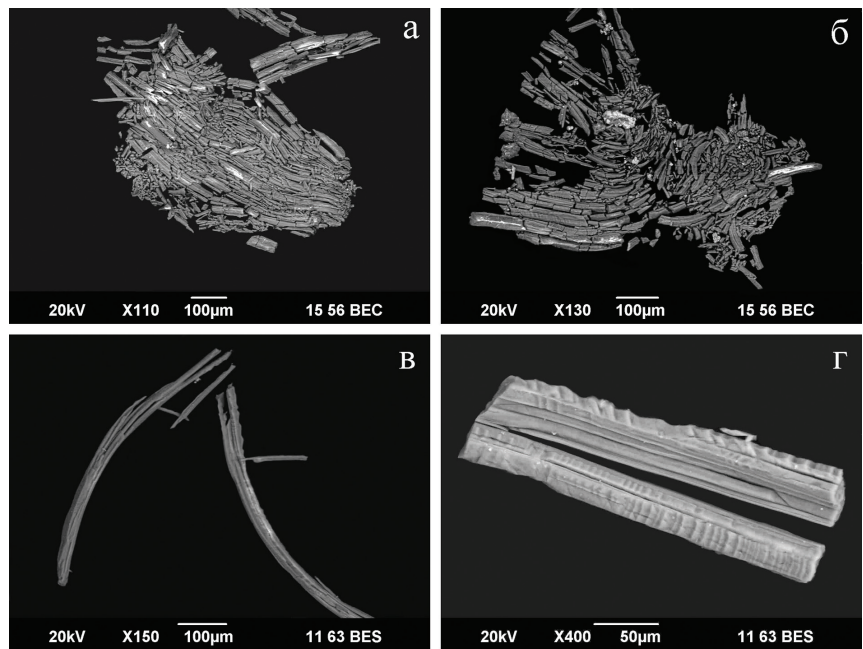


Рис. 6. Проявления карста, вскрытые подземной горной выработкой: а, б – разветвленные губчатые каналы на упавшей глыбе известняка – «анастомозы»; в, г – полости, оканчивающиеся слепыми потолочными куполами; д, е – полости, оканчивающиеся куполами с вертикальными каналами разгрузки на потолке обвального купола.

Fig. 6. Karst, opened underground mines: а, б – spongy branched channels on a fallen block of limestone – «anastomoses»; в, г – cavity ending blind ceiling domes; д, е – cavity ending domes with vertical discharge channels on the ceiling dome landslide.

ния, оперяющим тектонические нарушения. По горизонтальным межпластовым трещинам развиты горизонтальные каналы округлого сечения диаметром $\approx 0.2\text{--}0.7$ м. На пересечениях с вертикальными трещинами они усложнены изометричными слепыми куполами, наложенными друг на друга, и куполами с каналами трещинной разгрузки. Выявленные морфологические особенности указывают на формирование полостей под растворяющим действием восходящих вод в напорной системе в условиях гипогенного (или артезианского) спелеогенеза (Климчук, 2013). Причиной относительной гидродинамической изоляции выступили плохо растворимые горные породы – органогенные доломиты, перекрывающие пласт химически чистого фузулинового известняка.

Заключение

Таким образом, наши находки редкого природного кристаллогидрата лансфордита, формирующегося в настоящее время в подземных горных выработках в субэвральном условиях при температуре $+4.3$ °С, приурочены к зоне проявления карста (см. рис. 2, рис. 6) и пространственно тяготеют к эллипсоидным кремневым конкрециям-септариям (см. рис. 4).

Авторы благодарны Е.Д. Зенович за оперативную съемку рентгенограмм и Л.В. Леоновой за работу на сканирующем электронном микроскопе.

Литература

- Базарова Е.П. Криоминеральные образования пещеры Хрустальной в Прибайкалье (Иркутская область) // Спелеология и спелестология. Сборник материалов II международной научно-практической конференции. Набережные Челны: НИСПТР, 2011. С. 49–52.
- Базарова Е.П., Гутарева О.С. Новые данные о минералогии пещер Иркутской области // Строевые литосферы и геодинамика: Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции. Иркутск, 19–24 апреля 2011 г. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2011. С. 62–63.
- Базарова Е.П. О криогенной минерализации в Оротских пещерах (Иркутская область) // Минералогия техногенеза–2013. Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 140–149.
- Климчук А.Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. 180 с.
- Муравьев И.С., Ермошкин Н.В., Шуликов Е.С. Верхнекаменноугольные и нижнепермские отложения Самарской Луки. Казань: Изд-во Казанского университета, 1983. 127 с.
- Потапов С.С., Паришина Н.В., Базарова Е.П., Максимович Н.Г. Находка кристаллогидратов сульфатов железа и магния – роценита, старкиита и эпсомита в пещере-руднике Кон-и-Гут (Азиатская Патагония) // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П.Н. Чирвинского. Вып. 18. Пермь: ПГУ, 2015. С. 95–101.
- Barker G.F. Memoir of Frederick Augustus Genth. 1820–1893. Read before the National Academy. 1901. November 12. P. 201–231.
- Bögli A. Karsthydrographie und physische spelaologie. Berlin, Heidelberg, New York, 1978. 287 s.
- Coleyshaw E.E., Crump G., Griffith W.P. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite // Spectrochimica Acta. 2003. Part A 59. P. 2231–2239.
- Genth F.A. On Lansfordite, a new mineral // Groth's Zeitschrift. 1888.
- Genth F.A. Z. Kristallogr. Mineral. 1888. № 14. S. 255.
- Genth F.A. Z. Kristallogr. Mineral. 1889. № 17. S. 561.
- Genth F.A., Penfield S.L. On lansfordite, nesquehonite, and pseudomorphs of nesquehonite, after lansfordite // American Journal of Science. 1890. February. XXXIX. P. 121–137.
- Harmon R.S., Atkinson T.C., Atkinson J.L. The mineralogy of Castleguard Cave, Columbia icefield, Alberta, Canada // Arctic and Alpine Research. V. 15. № 4. 1983. P. 503–516.
- Hill R.J., Canterford J.H., Moyle F.J. New data for lansfordite // Mineralogical Magazine. 1982. V. 46. P. 453–457.
- Hill C., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville. USA, 1997. 463 p.
- Liu B.N., Zhou X.T., Cui X.S., Tang J.G. Synthesis of lansfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and its crystal structure investigation // Science in China. 1990. B. 33. P. 1350–1356.
- Onac B.P. Minerals of the Carpathians: first update // Acta Mineralogica–Petrographica. Abstract Series 1. Szeged. 2003. P. 79.

White W.B. Thermodynamic equilibrium, kinetics, activation barriers, and reaction mechanisms for chemical reactions in Karst Terrains // *Environmental Geology*. 30 (1/2) March. 1997. № 7. P. 46–58.

<http://database.iem.ac.ru/mincryst> // WWW-МИНКРИСТ, Лансфордит-7020 // WWW-МИНКРИСТ (2015). Кристаллографическая и кристаллохимиче-

ская База данных для минералов и их структурных аналогов.

<https://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlas-big.php?id=2130> // Кристаллическая структура лансфордита.

Поступила в редакцию 12 апреля 2015 г.