

**ТРУДЫ  
ВСЕРОССИЙСКОГО  
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ,  
ПЕТРОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ  
(ВЕСЭМПГ-2015)**



**Москва, 21–22 апреля 2015 г.**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ**

**Российская академия наук  
Отделение наук о Земле**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции  
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского  
(ГЕОХИ РАН)**

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт экспериментальной минералогии  
(ИЭМ РАН)**

**Российский фонд фундаментальных исследований**

**ТРУДЫ  
ВСЕРОССИЙСКОГО  
ЕЖЕГОДНОГО СЕМИНАРА  
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ  
МИНЕРАЛОГИИ, ПЕТРОЛОГИИ  
И ГЕОХИМИИ  
(ВЕСЭМПГ-2015)**

**Москва, 21–22 апреля 2015 г.**



Москва

**FEDERAL AGENCY FOR SCIENTIFIC ORGANIZATIONS**

**Russian Academy of Sciences  
Branch of Earth Sciences**

**Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry  
of the Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS)**

**Institute of Experimental Mineralogy (IEM RAS)**

**Russian Foundation for Basic Research**

**PROCEEDINGS  
OF RUSSIAN ANNUAL SEMINAR  
ON EXPERIMENTAL MINERALOGY,  
PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY  
(RASEMPG - 2015)**

**Moscow, 21–22 April 2015**



Moscow

УДК 550.4:550.4.02:550.426:550.3:552.6:523.3:502.1  
ББК 26.30 26.31  
Т782

**Ответственный редактор**  
проф. дгмн А.А.Кадик

**Заместитель  
ответственного редактора**  
проф. дгмн А.В. Бобров

**Ответственный секретарь**  
Т.И.Цехоня

---

**Редакционная коллегия**

академик Л.Н.Когарко  
чл.-корр. дхн О.Л.Кусков  
чл.-корр. дгмн Ю.Б.Шаповалов  
проф., дгмн А.А.Арискин  
дгмн А.Р. Котельников  
проф. дхн Ю.А.Литвин

дгмн О.А.Луканин  
дхн Е.Г.Осадчий  
дгмн Ю.Н.Пальянов  
дхн Б.Н.Рыженко  
дгмн.О.Г.Сафонов  
кгмн О.И.Яковлев

---

Труды Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии. Москва, 21–22 апреля 2015 года. /Отв. редактор А.А.Кадик, - М: ГЕОХИ РАН, 2015, 426 с. ISBN 978-5-905049-11-8.

Представлены краткие статьи по материалам докладов Всероссийского ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2015 года с описанием результатов оригинальных научных исследований, новых методов и идей, ориентированных на практическое решение широкого спектра проблем современной экспериментальной геохимии.

**Editor-in-Chief**  
prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.A.Kadik

**Deputy  
Editor-in-Chief**  
Prof. Dr of Geol.-Min. Sci. A.V. Bobrov

**Executive  
Secretary**  
T.I.Tsekhonya

---

**Editorial Board**

Academician, Dr of Geol.-Min.Sci. L.N. Kogarko  
Corr.memb, Dr of Chem.Sci. O.L. Kuskov  
Corr.memb, Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.B.Shapovalov  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.A.Ariskin  
Prof., Dr of Geol.-Min.Sci. A.R.Kotel'nikov  
Prof., Dr of Chem.Sci. Yu.A.Litvin  
Dr of Geol.-Min.Sci. O.A.Lukanin

Dr of Chem.Sci. Eu.G.Osadchii  
Dr of Geol.-Min.Sci. Yu.N.Pal'yanov  
Dr of Chem.Sci. B.N.Ryzhenko  
Dr of Geol.-Min.Sci. O.G.Safonov  
Cand.of Geol.-Min.Sci. O.I.Yakovlev

---

Proceedings of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Moscow, 2015 April 21–22. / Ed. A.A.Kadik, M.: GEOKHI RAS, 2015, 426 p. ISBN 978-5-905049-11-8.

The results of original research, new methods and idea focused on practicable decides of wide spectra of problems of modern experimental geochemistry are presented in short papers on materials of Russian Annual Seminar on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry 2015.

**ISBN 978-5-905049-11-8**

© Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И.Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 2015

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ И ФЛЮИДОВ

УДК 549.057: 549.618:546.681

### О возможности вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов в системе Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O

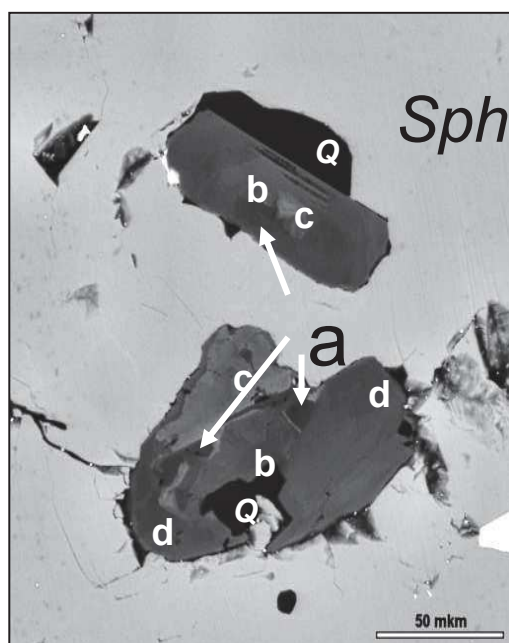
Т.Н. Ковальская, Д.А. Варламов, А.Р. Котельников, Г.М.Калинин

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Московская область*

**Аннотация.** Работа посвящена проблеме вхождения галлия в структуры силикатов и алюмосиликатов и способности галлия образовывать устойчивые силикатные фазы. В ходе синтеза минерала – «эпидот-Ga», который в малых количествах был найден на Полярном Урале, получены устойчивые Ga-содержащие силикатные фазы в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O (аналоги гроссуляра-андрадита, анортита и т.п.). Был проведен синтез ряда твердых растворов серии эпидот – «эпидот-Ga» с шагом содержания Ga в 0,25 ф.е. в позиции M2, рассчитаны параметры элементарной ячейки.

*Ключевые слова:* галлий, твердый раствор, синтез, эпидот, алюмосиликаты.

Галлий, как известно, является рассеянным элементом, и в настоящее время в официальном перечне IMA числится всего пять галлиевых минералов – цумгалит, зёнгейт, галлит, галлобедантит, крейселит. Все они являются гидроокислами, сульфидами или солями, т.е. неизвестно природных галлиевых силикатных и алюмосиликатных фаз. В ходе полевых сезонов 2008-2010 гг. в рудопроявлении Тыкатлова (Полярный Урал) [Varlamov et. al, 2010, 2011] встречены сростания эпидота с алланитом, в которых определены высокие содержания галлия (табл. 1). Однако из рисунка 1 видно, что эти образования малы по размерам и имеют явную зональность, что не позволяет определить кристаллохимические параметры галлиевого эпидота.



**Рис. 1.** Галлий-содержащие природные силикаты (Полярный Урал, рудопроявление Тыкатлова)

(a) Эпидот-(Ga) и (b, c) Алланит-(Ga).

Таблица 1. Типовые составы галлийсодержащих природных фаз

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO*	MgO	MnO	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΣREE
Зона «А» «Эпидот- (Ga)»	34.76	19.02	20.5	2.72	0.86	0.22	19.02	0.16
	34.84	18.91	20.98	3.70	1.20	0.38	18.06	0.11
	37.12	20.51	22.46	4.05	0.88	0.17	13.79	0.04
	36.29	20.68	21.78	4.24	1.57	0.33	11.59	0.10
Зона «В» Ga алланит-(Ce)	31.67	15.53	13.10	4.66	2.51	2.48	12.64	13.69
	34.80	18.81	17.01	7.05	0.95	1.10	10.20	9.60
	32.02	15.73	13.15	6.48	2.15	1.85	8.07	17.02
	33.91	18.64	15.36	10.92	2.10	0.78	4.48	9.87
Зона «С» алланит-(Ce) с низким Ga	33.78	18.46	15.70	12.39	1.86	0.69	2.14	11.81
	35.46	22.43	17.05	9.50	2.58	0.81	1.08	7.53
	36.79	17.43	11.61	10.66	2.12	0.69	0.08	17.19
	35.39	23.39	17.77	8.77	2.32	0.46	н.о.	8.59

С целью определения параметров ячейки галлиевого эпидота и определения возможности вхождения галлия в структуры минералов были проведены серии экспериментов по синтезу галлийсодержащих фаз [Ковальская и др., 2014]. Помимо этого в экспериментах изучались два типа изоморфизма в эпидотах: (а) отвечающий природным наблюдениям вариант  $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$  (составы с шагом 25 ат. %); и (б) одновременное замещение  $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$  и  $Al^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$  в различных позициях в условиях пересыщения системы галлием для оценки возможности вхождения Ga в позицию M3 на место  $Al^{3+}$  с образованием дважды замещенной галлием эпидотоподобной фазы состава  $Ca_2Ga_2Ga[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$ . Второй механизм изучался ввиду того, что проведенные ранее опыты по синтезу «эпидота-(Ga)» показали возможность вхождения Ga (при его избытке) также в позицию  $Al^{3+}$ .

Для проведения экспериментов сперва были подготовлены стехиометричные смеси эпидотового состава, из которых затем при температуре 1500 °С при атмосферном давлении в высокотемпературной печи СНОЛ12/16 получены гомогенные стекла эпидотового состава. Затем полученные стекла раскristализованы при температуре 500 и 600 °С и давлении 5 и 4 кбар соответственно.

**Опыты при 600 °С и 4 кбар.** В продуктах опытов диагностированы кристаллиты не только галлиевого эпидота различного состава, но и галлий-содержащие силикатные и алюмосиликатные фазы – анортит, гранат. Так же в продуктах опытов диагностированы мелкие кристаллы магнетита. Проведенные расчеты с помощью программы TWQ [Berman, 2007] показали, что при температуре 650 °С происходит распад эпидота на плагиоклаз, гранат и магнетит. Вхождение в систему галлия понижает температуру этого распада, что, по-видимому, и произошло в ряде опытов. Было принято решение провести другую серию опытов при других параметрах, в которых галлиевая система будет более устойчивой.

**Опыты при 500 °С и 5 кбар.** Подробно методика эксперимента описана в работе Ковальской и др., 2014 г. В результате опытов с содержанием галлия 0.5 и 0.75 ф.е. диагностированы кристаллы эпидотов с заданным содержанием галлия и с ядрами затравочного эпидота (рис. 2,3). В опыте с содержанием галлия 0.25 ф.е. составы полученных эпидотов сильно отличаются друг от друга (табл. 3, составы 0.25 ф.е. а) и б)). Возможно, это связано с отсутствием смесимости в этих пределах составов. В любом случае, требуется дальнейшее изучение этого интервала. На основе «чисто галлиевой» системы ранее были получены однородные кристаллиты от 5-10 до 50-60 мкм (редко – с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «эпидота-(Ga)». Для части опытов были использованы затравки эпидота ювелирного качества (Средний Урал) состава  $Ca_2Al(Al_{0.23-0.27}Fe_{0.77-0.73})[Si_2O_7][SiO_4]O(OH)$  для облегчения роста кристаллических фаз.

Для эпидотов состава 0.5 и 0.75 ф.е. галлия были проведены рентгенографические исследования. Порошковой дифрактометрией определены параметры кристаллической

решетки определены параметры элементарных ячеек (табл. 2). Из приведенных данных видно, что вхождение в структуру эпидота галлия изменяет параметры элементарной ячейки.

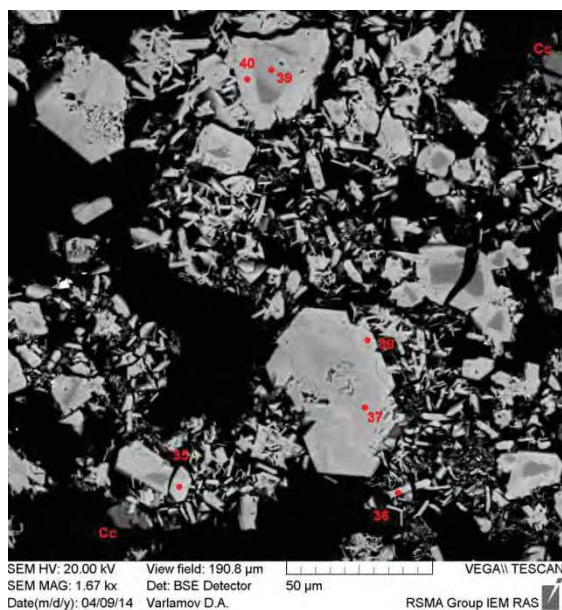


Рис. 2. Продукты опытов по синтезу эпидота с 0.5 ф.е.галлия.

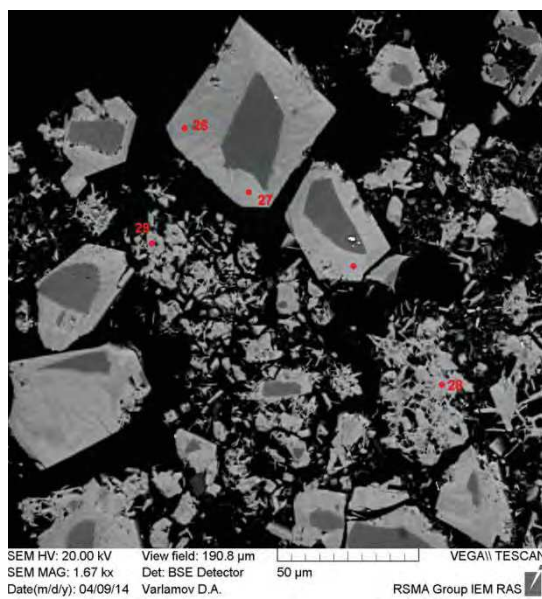


Рис. 3. Продукты опыта по синтезу эпидота с 0.75 ф.е.галлия.

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки для синтетических галлиевых эпидотов

	без Ga - Ep	0.5 ф.е. Ga	0.75 ф.е. Ga	1 ф.е. Ga
$\beta$ (°)	115.4000	115.5443	115.5689	116.1178
a (Å)	8.8902	8.8947	8.8942	8.9042
b (Å)	5.6366	5.6648	5.6636	5.571
c (Å)	10.1600	10.2004	10.1978	10.2406
$V(\text{Å}^3)$	459.79	463.729	463.389	456.113

Таблица 3. Составы синтетических галлийсодержащих эпидотов различного состава

	0.25 ф .е. Ga(a)	0.25 ф .е. Ga (b)	0.5 ф .е. Ga	0.75 ф .е. Ga	1 ф .е. Ga
SiO <sub>2</sub>	37.66	36.51	38.41	39.17	36.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24.67	25.55	23.84	21.58	20.89
CaO	21.15	22.6	20.72	21.37	22.98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.26	14.17	7.38	4.85	0.12
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.86	0.65	8.66	12.28	19.00
Сумма	99.60	99.00	99.00	99.25	99.92

### Выводы

1. Проведенные серии экспериментов показали возможность вхождения галлия в структуру силикатов и алюмосиликатов, таких как галлиевый эпидот, анортит и гранат. Получены галлийсодержащие эпидоты в широком диапазоне составов.

2. Определены параметры элементарной ячейки и физические свойства для эпидотов с содержанием галлия 0.5, 0.75 и 1.00 ф.е.

### Литература

- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. Синтез галлиевых аналогов природных минералов в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O // *Экспериментальная геохимия*. 2014, т.2, №4, с. 380-383.
- Berman, R.G. WinTWQ (version 2.3): a software package for performing internally-consistent thermobarometric calculations // Geological Survey of Canada, Open File 5462, (ed. 2.32) 2007, 41 pages.
- Dmitry Varlamov, A. Soboleva, T. Mayorova, A. Kotelnikov, T. Kovalskaya. New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis // *Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity – research and preservation»*, Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 7-10 October, 2011. P. 22.
- Varlamov D., Soboleva A. & Mayorova T. Galloepidote – New End-Member In Epidote Group // *IMA-2010, 20th General Meeting of the Int.Mineral.Assoc.*, 21–27 August, 2010, Budapest, Hungary, p.489

## The possibility of entering of gallium into the silicates and aluminosilicates structures in Ga-Ca-Fe-Al-Si-O-H<sub>2</sub>O system

**T.N. Kovalskaya, D.A. Varlamov, A.R. Kotelnikov, G.M. Kalinin**  
*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka Moscow district*

**Abstract.** The work is devoted to the occurrence of gallium in the structure of silicates and aluminum silicates and the ability to form stable gallium silicate phases. During synthesis of the mineral - "epidote-Ga», which in small quantities has been found in the Polar Urals, to obtain a stable Ga-containing silicate phase in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O (analogues grossularite-andradite, anorthite, etc. etc.). It was a synthesis of a number of solid solutions series epidote - "epidote-Ga» Ga content in increments of 0.25 fu at position M2 calculated cell parameters.

*Keywords:* gallium, solid solution synthesis, epidote, aluminosilicates.

### Сведения об авторах

**Ковальская Татьяна Николаевна** к.г.-м.н. снс ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857, tatiana76@iem.ac.ru

**Варламов Дмитрий Анатольевич** б/с, снс ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-22786, dima@iem.ac.ru

**Котельников Алексей Рэдович** д.г.-м.н. ИЭМ РАН зав. лаб., 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857, kotelnik@iem.ac.ru

**Калинин Георгий Михайлович** б/с инженер-исследователь ИЭМ РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Ак. Осипьяна, д.4, 8-49652-25857