Уральский геологический журнал, 2015, № 2 (104), с.3 - 10

УДК 549.746.24

## © Д.чл. УАГН С.С. Потапов\*, Н.В. Паршина\*, О.Я. Червяцова\*\*, П.Ю. Якубсон\*\*\* ЛАНСФОРДИТ ИЗ ШТОЛЕН ПО ДОБЫЧЕ ИЗВЕСТНЯКА В САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ

\*Институт минералогии УрО РАН, г. Миасс, spot@ilmeny.ac.ru \*\*Заповедник «Шульган-Таш», д. Иргизлы, kittary@yandex.ru \*\*\*Автономная некоммерческая организация «ИстКом», г. Самара, vacubson@gmail.com

<u>Автореферат</u>. Описывается находка лансфордита MgCO<sub>3</sub>×5H<sub>2</sub>O, моноклинной природной в-модификации пентагидрата карбоната магния из горных выработок, сопряженных с карстовыми полостями массива известняков в Самарской области.

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

© Full Member of UAGS S.S. Potapov\*, N.V. Parchina\*, O.Ya. Chervyatsova\*\*, P.Yu. Yakubson\*\*\* LANSFORDITE OF LIMESTONE MINING IN THE SAMARA REGION

> \*Institute of Mineralogy UrB RAS, Miass, spot@ilmeny.ac.ru \*\* State Nature Reserve «Shulgan-Tash», Irgyzly, kittary@yandex.ru \*\*\*Autonomous Noncommercial Organization «IstCom», Samara, yacubson@gmail.com

<u>Abstract.</u> The paper reports the finding of lansfordite  $MgCO_3 \times 5H_2O$ , monoclinic natural  $\beta$ -modification of pentahydrate magnesium carbonate, associated with karst cavities in massif of limestone in the Samara region. <u>Key words:</u> lansfordite, limestone, mining, karst, Samara.

Кристаллогидраты – кристаллы, содержащие молекулы воды и образующиеся, если в кристаллической решётке катионы образуют более прочную связь с молекулами воды, чем связь между катионами и анионами в кристалле безводной соли. Недавно нами установлены минералыкристаллогидраты роценит, старкиит и эпсомит в пещере-руднике Кон-и-Гут (Потапов и др., 2015). А в минералогических сборах, выполненных О.Я. Червяцовой и П.Ю. Якубсоном в январе 2015 г. в штольнях по добыче известняка в Самарской области, приспособленных под холодильник и сопряженных с естественными карстовыми полостями, нами достоверно и надежно установлен еще один кристаллогидрат *лансфордит* MgCO<sub>3</sub>×5H<sub>2</sub>O, редкая природная моноклинная β–модификация пентагидрата карбоната магния.

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 представляет собой систему взаимно перпендикулярных подземных галерей – штолен и штреков сечением  $4 \times 5$  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 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 сохранилась практически в первозданном виде и не подвергалась искусственному охлаждению.

Лансфордит был открыт давно, еще 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 гидромагнезитовых отложениях в Канаде, в продуктах выветривания ультрамафических горных пород в Норвегии, в минеральных осадках озер Центральной Азии совместно с доломитом и гидромагнезитом, 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, Canterford, Moyle, 1982). Рост мелких призматических кристаллов лансфордита из раствора происходил при температуре 15 °C, при этом одновременно на поверхности раствора росли игольчатые кристаллы несквегонита. Когда температура раствора поддерживалась около ноля градусов, лансфордит кристаллизовался один. Причем устойчивость лансфордита сохранялась до темпаратуры 10 °C, а при повышении температуры лансфордит трансформировался в тригидрат карбоната магния – несквегонит MgCO<sub>3</sub>×3H<sub>2</sub>O. Из эксперимента следует, что лансфордит кристаллизуется и устойчив при около нулевых температурах.

Изучение синтезированного лансфордита структуры выполнено китайскими a=7.364, b=7.632, c=12.488, α=90, β=101.75, γ=90, V=687.144, D=1.686, специалистами: (Liu, Zhou, Cui, Tang, 1990). Кристаллическую структуру пространственная группа Р2 1/с 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, Crump, Griffith, 2003).

Что касается находок *лансфордита* в пещерах, то как отмечают С. Hill & P. Forti (1997), его находки единичны и не достоверны (доказательно не подтверждены). Этот минерал на основании рентгенофазового анализа был предположен (possibly) в виде примеси в составе лунного молока – мондмильха в канадской пещере Кастельгард (Castleguard Cave) (Harmon, Atkinson, Atkinson, 1983) и в виде белой тонкозернистой массы в ассоциации с гидромагнезитом 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, 2011а), а также совместно с моногидрокальцитом в составе мелких кораллитов и кристалликтитов в пещере Большая Онотская (Базарова, 2011б).

Методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, СиК<sub>а</sub>-излучение, аналитик З.Ф. Ущаповская, Институт земной коры СО РАН, г. Иркутск) лансфордит установлен Е.П. Базаровой в Онотских пещерах (Базарова, 2013). Но, к сожалению, никаких диагностических признаков и фактурных данных лансфордита в статье не указывается. Приводится лишь следующее описание: «По результатам анализа криоминеральные образования, взятые из Большой Онотской пещеры, сложены лансфордитом с примесью, возможно, анальцима и марганцовистого кальцита; лансфордитом, икаитом и кальцитом со следами гидромагнезита и, возможно, доломита. Под бинокулярным микроскопом обе пробы из п. Большая Онотская выглядят сходным образом и представлены микрозернистой мучнистой белой массой, сложенной древовидными и нитевидными слепками с шаровидными утолщениями. Образец из Малой Онотской пещеры... сложен икаитом и лансфордитом. Под бинокулярным микроскопом проба сложена белой мучнистой массой, подобной той, что наблюдается для проб из п. Большая Онотская (сростки, слепки, нитевидные кристаллы с шаровидными утолщениями) и бесцветными прозрачными таблитчатыми кристаллами со стеклянным блеском, иногда изогнутыми пластинчатыми кристаллами и их слепками и сростками, которые в отдельных случаях срастаются в подобие чаши, заполненной мучнистой массой» (Базарова, 2013).

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<sub>3</sub> – Mg(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O (White, 1997) (рис. 1).

Нами лансфордит был диагностирован рентгенографически (дифрактометр ДРОН 2.0, CuK<sub>α</sub>излучение, лаборатория Института минералогии УрО РАН, оператор Е.Д. Зенович) (табл. 1) в серии проб, отобранных О.Я. Червяцовой 13 января 2015 г. в бывших штольнях по добыче известняка, сопряженных с подземным холодильником (рис. 2). Некорректность расчета интенсивностей ряда линий на рентгенограмме связана с отражениями и частичным наложением линий примесей кальцита и кварца (рис. 3) (в табл. 1 они не показаны), от которых невозможно избавиться.



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).

Нативные образцы *лансфордита* из штолен представляют собой сферолитовые почковатые агрегаты совместно с кальцитом (рис. 4a); агрегаты скелетных кристаллов (рис. 4б), волокнистые шелковистые агрегаты с длиной волокон до 2-3 см (рис. 4в) и агрегаты типа антолитов из плотно прилегающих друг к другу субпараллельно изогнутых волокон (рис. 4г). *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. 4а, б). Лансфордит проб Хол 13.01.15/7 и Хол 13.01.15/8 сформировался на стене горной выработки (см. рис. 4в, г). Цвет *лансфордита* от бесцветного в тонких волокнах, белого в плотных агрегатах до рыжего и бурого, видимо, из-за неустановленных примесей, концентрирующихся на периферических частях агрегатов.

Отобранные образцы *лансфордита* изучены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6390LV, JEOL с напылением углеродом и энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) на аппаратуре INCA Energy 450 в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик Л.В. Леонова). Видно, что *лансфордит* образует агрегаты субпараллельних нитевидных нередко изогнутых кристаллов (рис. 5).



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



Рис. 3. Рентгенограмма лансфордита с примесями кальцита и кварца. Проба Хол 13.01.15/8.



Рис. 4. Лансфордит из штолен встречается в виде сферолитовых почковатых агрегатов совместно с кальцитом (Проба Хол 13.01.15/2 (а); агрегатов скелетных кристаллов (проба Хол 13.01.15/4) (б), волокнистых агрегатов (проба Холл 13.01.15/7) (в) и антолитов (проба Хол 13.01.15/8) (г).



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



Рис. 6. Энергодисперсионный спектр кристалла лансфордита. Проба Хол 13.01.15/8.

Энергодисперсионный спектр, полученный с отдельного кристалла, представленного на рис. 5 (внизу, справа), показывает наличие в нем следующих элементов: магния, кислорода, углерода с незначительным количеством меди и цинка (рис. 6).

Находки лансфордита в подземных горных выработках, сопряженных с «Красноглинским холодильником», пространственно тяготеют к крупным эллипсовидным кремневым конкрециям-септариям (рис. 7).



Рис. 7. Обильные новообразования лансфордита на крупной кремневой конкреции-септарии.

Для увязки минералообразования с микроклиматическими особенностями подземного пространства на момент отбора минеральных образцов с лансфордитом в январе 2015 г. с использованием ртутного психрометрического термометра в режиме праща была проведена площадная температурная съемка воздуха. 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. По результатам съемки предварительно было выделены несколько специфичных температурных зон, обусловленных особенностями искусственной отрицательной геотемпературной аномалии, а так же естественными процессами тепломассопереноса:

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

2) Зона остаточного охлаждения распространена в северной и северо-восточной части выработок и в ряде камер в юго-западной части. Температуры воздуха от -0.3 до -3 °C. 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  $\mathbb{N}$  2 и на прилегающих участках. Как следствие, вдоль штольни наблюдались достаточно низкие температуры воздуха до -7-8 °C 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 °C. Вторая теплая зона располагается в юго-западной части выработок с характерной температурой +0.4-0.8 °C. Третья наиболее крупная теплая часть

(неэксплуатируемая) расположена в южной части выработок. Здесь наблюдаются наиболее высокие температуры воздуха для подземных пространств до +4.5 °C.



Рис. 8. Проявления карста, вскрытые подземной горной выработкой: разветвленные губчатые каналы на упавшей глыбе известняка – «анастомозы» (а, б); полости, оканчивающиеся слепыми потолочными куполами (в, г); полости, оканчивающиеся куполами с вертикальными каналами разгрузки на потолке обвального купола (д, е).

В третьей теплой части горных выработок обнаружены проявления карста (рис. 8). 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 дробления, оперяющим тектонические нарушения. По горизонтальным межпластовым трещинам развиты горизонтальные каналы округлого сечения диаметром  $\approx 0.2$ -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.

Таким образом, наши находки редкого природного кристаллогидрата *лансфордита*, формирующегося в настоящее время в подземных горных выработках в субаэральных условиях при температуре +4.3 °C, приурочены к зоне проявления карста (см. рис. 2, рис. 8) и пространственно тяготеют к эллипсовидным кремневым конкрециям-септариям (см. рис. 7).

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

## Литература

1. Базарова Е.П. Криоминеральные образования пещеры Хрустальной в Прибайкалье (Иркутская область) // Спелеология и спелестология. Сборник материалов II международной научно-практической конференции. Набережные Челны: НИСПТР, 2011а. С. 49-52.

2. Базарова Е.П., Гутарева О.С. Новые данные о минералогии пещер Иркутской области // Строение литосферы и геодинамика: Материалы XXIV Всероссийской молодежной конференции. Иркутск, 19-24 апреля 2011 г. Иркутск: Институт земной коры СО РАН, 2011б. С. 62-63.

3. Базарова Е.П. О криогенной минерализации в Онотских пещерах (Иркутская область) // Минералогия техногенеза-2013. Миасс: ИМин УрО РАН, 2013. С. 140-149.

4. Климчук А.Б. Гипогенный спелеогенез, его гидрогеологическое значение и роль в эволюции карста. Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. 180 с.

5. Муравьев И.С., Ермошкин Н.В., Шуликов Е.С. Верхнекаменноугольные и нижнепермские отложения Самарской Луки. Казань, 1983. 127 с.

6. Потапов С.С., Паршина 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.

7. Barker G.F. Memoir of Frederick Augustus Genth. 1820-1893. Read before the National Academy. 1901. November 12. P. 201-231.

8. Bögli A. Karsthydrographie und physische Spelaologie. Berlin, Heidelberg, New York, 1978. 287 s.

9. Coleyshaw E.E., Crump G., Griffith W.P. Vibrational spectra of the hydrated carbonate minerals ikaite, monohydrocalcite, lansfordite and nesquehonite // Spectrochimica Acta. Part A 59. 2003. P. 2231-2239.

10. Genth F.A. On Lansfordite, a new mineral // Groth's Zeitschrift. 1888.

11. Genth F.A. Z. Kristallogr. Mineral. 1888. № 14. S. 255.

12. Genth F.A. Z. Kristallogr. Mineral. 1889. № 17. S. 561.

13. Genth F.A., Penfield S.L. On Lansfordite, Nesquehonite, and Pseudomorphs of Nesquehonite, after Lansfordite // Am. Jour. Sci. 1890. February. XXXIX. Pp. 121-137.

14. 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.

15. Hill C., Forti P. Cave minerals of the world. Huntsville. USA. 1997. 463 p.

16. Hill R.J., Canterford J.H., Moyle F.J. New data for lansfordite // Mineralogical magazine. 1982. V. 46. P. 453-457.

17. Liu B.N., Zhou X.T., Cui X.S., Tang J.G. Synthesis of lansfordite MgCO<sub>3</sub>×5H<sub>2</sub>O and its crystal structure investigation // Science in China. 1990. B33. P. 1350-1356.

18. **Onac B.P.** Minerals of the Carpathians: first update // Acta Mineralogica-Petrographica. Abstract Series 1. Szeged. 2003. P. 79.

19. 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.

20. http://database.iem.ac.ru/mincryst // WWW-МИНКРИСТ, Лансфордит-7020 // WWW-МИНКРИСТ (2015). Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов.

21. https://www.mineralienatlas.de/jmol/jsmol/matlasbig.php?id=2130 // Кристаллическая структура лансфордита.

Статья получена 22 марта 2015г