

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ГАЛЛИЕВОГО ЭПИДОТА — АНАЛОГА ФАЗЫ $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Ga}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ ИЗ ТЫКОТЛОВСКОГО ЗОЛОТО-СУЛЬФИДНОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

© 2019 г. Т. Н. Ковальская^{a,*}, Д. А. Варламов^{a,**}, А. Р. Котельников^{a,***},
Н. В. Чуканов^{b,****}, Г. М. Калинин^{a,*****}

^a Институт экспериментальной минералогии им. академика Д. С. Коржинского РАН
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 4

^b Институт проблем химической физики РАН,
Россия, 142432 Московская область, Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1
e-mail: *tatiana76@iem.ac.ru; **dima@iem.ac.ru; ***kotelnik@iem.ac.ru;
****chukanov@icp.ac.ru *****garik@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 28.03.2019 г.

Принята к публикации 01.04.2019 г.

С целью реконструкции условий кристаллизации галлиевого аналога эпидота $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Ga}(\text{Si}_3\text{O}_{12})(\text{OH})$ из руд Тыкотловского золото-сульфидного рудопроявления на Полярном Урале был впервые осуществлен синтез ряда устойчивых при заданных P – T -условиях твердых растворов серии эпидот–«галлиевый эпидот». Для этих фаз рассчитаны параметры элементарной ячейки, получены ИК и Рамановские (КР) спектры. Сделан вывод о преимущественном вхождении галлия в позицию $M3$, что позволяет рассматривать «галлиевый эпидот» как самостоятельный минеральный вид. В качестве побочных продуктов синтеза получены устойчивые Ga-содержащие алюмосиликатные и силикатные фазы в системе Ca–Ga–Al–Fe–Si–O (аналоги гранатов серии гроссуляр–андрадит, кальциевых полевых шпатов).

Ключевые слова: эпидот, галлий, гидротермальные условия, синтез, ИК-спектроскопия, КР-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0016-752564101079-1090

ВВЕДЕНИЕ

Галлий благодаря изоморфизму с алюминием и близкому кристаллохимическому родству Ga^{3+} с Fe^{3+} является ультрадисперсным элементом, и при сравнительно высоком кларковом содержании (15 г/т) (Taylor, 1964) в официальном перечне Международной минералогической ассоциации числится всего пять собственных галлиевых минералов — галлит, цумгаллит, зёнгейт, галлобёдантит, галлоплюмбогуммит. Все они являются сульфидами или образовавшимися при изменении сульфидов галлия гидроксидами или солями. До недавнего времени не было известно природных галлиевых силикатных и алюмосиликатных фаз. В ходе полевых работ 2008–2010 гг. при минералогическом анализе руд из золото-сульфидного рудопроявления Тыкотлова (Полярный Урал, близ г. Народной) (рис. 1) были найдены зональные агрегаты, для которых были установлены высокие содержания галлия — до 19 мас.% Ga_2O_3 (Varlamov et al., 2010, 2011;

Майорова и др., 2017; табл. 1). На рис. 2 видно, что эти минеральные образования малы по размерам и имеют хорошо выраженную зональность, что не позволило напрямую определить кристаллохимические параметры галлиевого эпидота и представить его в качестве нового минерального вида. В связи с этим возникла задача провести синтез подобных фаз и уже для синтетических аналогов выполнить измерения физических параметров потенциально нового члена надгруппы эпидота.

Рудопроявление Тыкотлова расположено в раннеордовикских риолитах-риодацитах, подвергшихся метаморфизму зеленосланцевой фации (рис. 1). В нем среди изученных руд наиболее характерна сфалерит-пиритовая ассоциация с галенитовым цементом и подчиненным количеством халькопирита (также в малых количествах присутствуют Ag-содержащий борнит, блеклые руды, англезит, церуссит). Нерудные минералы представлены кварцем, ангидритом и подчиненными карбонатами (кальцит и Zn–Mn



Рис. 1. Геологическая схема рудопроявления Тыкотлова (Полярный Урал) (Мезенцев, 1974). В прямоугольник заключена зона опробования сульфидных руд.

карбонаты смешанного состава). Золото, как правило, представлено незональными включениями в пирите (редко — в арсенопирите) размером до 20 мкм и характеризуется составом Au-Ag с пробностью 650–770, в редких случаях встречаются межсульфидные микропрожилки электрума с пробностью 330–450.

Размеры зерен аксессуарных галлийсодержащих минералов надгруппы эпидота обычно составляют 20–50 мкм, редко достигая 200 мкм по длинной оси (обычно для низкогаллиевых разновидностей). Как правило, это включения в сульфидах (сфалерит и пирит), редко — в межзерновых зонах кварца. Все они характеризуются неоднородным составом и содержат от 3 до 5

Таблица 1. Типичные составы (мас.%) галлийсодержащих минералов надгруппы эпидота из Тыктоловского проявления. Кристаллохимические коэффициенты рассчитаны согласно формуле $A_2M_3[Si_2O_7][Si_4O_{10}(OH)]$ (Armbruster et al., 2006) на 8 катионов

Компонент, мас.%	Зона «А» – “галлиевый эпидот”				Зона «В» – Ga-содержащий алланит-(Ce)				Зона «С» – алланит-(Ce) с низким содержанием Ga				Зона «D» – Er-Al каймы с низкими содержаниями REE и Ga			
	34.76	34.84	37.12	36.29	31.67	34.80	32.02	33.91	33.78	35.46	36.79	35.39	38.84	37.51	37.68	37.14
SiO ₂	19.02	18.91	20.51	20.68	15.53	18.81	15.73	18.64	18.46	22.43	17.43	23.39	25.11	23.50	23.72	23.67
Al ₂ O ₃	20.50	20.98	22.46	21.78	13.10	17.01	13.15	15.36	15.70	17.05	11.61	17.77	22.52	21.58	22.25	21.64
FeO*	2.72	3.70	4.05	4.24	4.66	7.05	6.48	10.92	12.39	9.50	10.66	8.77	11.72	11.41	11.47	10.41
MgO	0.86	1.20	0.88	1.57	2.51	0.95	2.15	2.10	1.86	2.58	2.12	2.32	1.52	1.92	1.60	1.88
MnO	0.22	0.38	0.17	0.33	2.48	1.10	1.85	0.78	0.69	0.81	0.69	0.46	0.37	0.44	0.36	0.37
Ga2O3	19.02	18.06	13.79	11.59	12.64	10.20	8.07	4.48	2.14	1.08	0.08	0.00	0.85	0.54	0.12	0.00
ΣREE ₂ O ₃	0.16	0.11	0.04	0.10	13.69	9.60	17.02	9.87	11.81	7.53	17.19	8.59	0.00	2.31	0.60	1.46
Total	97.26	98.18	99.02	96.58	96.28	99.52	96.47	96.06	96.83	96.44	96.57	96.69	100.93	99.21	97.80	96.57

Таблица 1. Окончание

Компонент	Формульные коэффициенты															
	2.93	2.91	3.01	2.99	2.91	2.95	2.94	2.93	2.92	2.94	2.93	2.91	2.96	2.95	2.97	2.97
Si	0.07	0.09	0.00	0.01	0.09	0.05	0.06	0.07	0.08	0.06	0.07	0.09	0.05	0.05	0.03	0.03
⁶ Al	1.82	1.77	1.96	2.00	1.59	1.83	1.64	1.83	1.80	2.13	2.21	1.88	2.21	2.12	2.17	2.20
Ca	1.85	1.88	1.95	1.92	1.29	1.55	1.29	1.42	1.46	1.52	1.58	1.20	1.84	1.82	1.88	1.85
Fe ²⁺	0.04	0.00	0.00	0.00	0.28	0.25	0.34	0.25	0.24	0.16	0.16	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.11	0.15	0.11	0.19	0.34	0.12	0.29	0.27	0.24	0.32	0.29	0.50	0.17	0.23	0.19	0.22
Mn	0.02	0.03	0.01	0.02	0.19	0.08	0.14	0.06	0.05	0.06	0.03	0.06	0.02	0.03	0.02	0.02
Fe ³⁺	0.19	0.26	0.27	0.29	0.36	0.50	0.50	0.79	0.90	0.66	0.61	0.78	0.75	0.75	0.76	0.70
Ga	1.03	0.97	0.72	0.61	0.74	0.55	0.48	0.25	0.12	0.06	0.00	0.00	0.04	0.03	0.01	0.00
ΣREE	0.01	0.01	0.00	0.00	0.59	0.37	0.72	0.38	0.42	0.31	0.35	0.60	0.00	0.08	0.02	0.04

* – Все железо в микронзондовых анализах представлено как суммарное FeO. Расчет Fe²⁺ и Fe³⁺ производился по идеализированной кристаллохимической формуле.

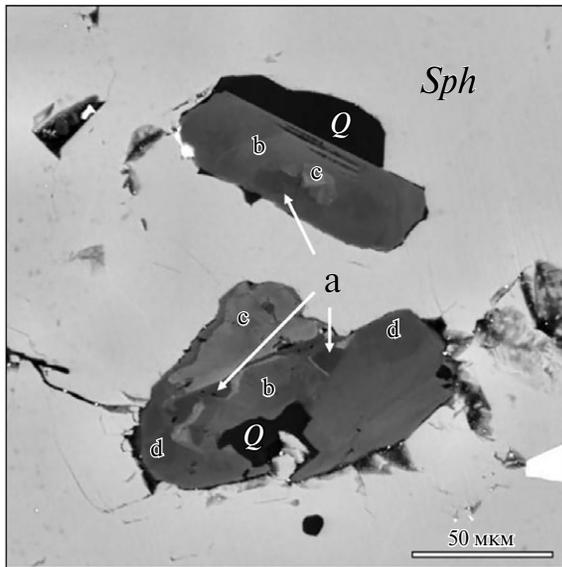


Рис. 2. Галлийсодержащие природные минералы надгруппы эпидота (Полярный Урал, рудопоявление Тыкотлова): «галлиевый эпидот» (а), высокогаллиевая разновидность алланита-(Се) (b, c), эпидот (d). Условные обозначения: Q — кварц, Sph — сфалерит.

ярко выраженных по химизму зон. Основная последовательность зон от центра: (1) высокое и ультравысокое содержание галлия (8–20 мас.% Ga_2O_3) при отсутствии редких земель; (2) средние и высокие содержания Ga (3–11 мас.% Ga_2O_3) и средние и высокие концентрации РЗЭ (3–20 мас.% REE_2O_3); (3) низкие содержания галлия (менее 2 мас.% Ga_2O_3) и средние и высокие концентрации РЗЭ (4–19 мас.% REE_2O_3); (4) эпидотовые каймы (часто отсутствуют) без Ga и с невысокими или практически нулевыми концентрациями РЗЭ (менее 3 мас.% REE_2O_3). Центральная зона (1) в сечениях зерен иногда отсутствует или представлена мелкими отдельными «пятнами» (Варламов и др., 2019). Во вмещающих сульфидах (в первую очередь в сфалерите) высоких примесей галлия электронно-зондовыми (WDS) методами не установлено (максимально 0.13 мас.% Ga). Наиболее вероятными представляются два механизма формирования столь экзотичных фаз: (1) разрушение первичных галлийсодержащих сульфидных фаз (например, сфалерита) и мобилизация галлия в формируемых в условиях зеленосланцевого метаморфизма эпидотах, а затем алланитах; (2) образование минералов надгруппы эпидота на магматической стадии с образованием ростовой зональности и их унаследованность в процессе рудообразования. Однако существующих данных явно недостаточно для однозначного выбора процесса генезиса. С целью определения

параметров кристаллической ячейки галлиевого эпидота и определения возможности вхождения галлия в структуры минералов были проведены серии экспериментов по синтезу галлийсодержащих силикатных фаз (Ковальская и др., 2014).

В 2006 г. Комиссия по новым минералам и названиям минералов ММА утвердила номенклатуру минералов группы эпидота, которая объединяет моноклинные (пр. гр. $P21/m$) орто-диоргосиликаты с общей формулой $A1A2M1M2M3(Si_2O_7)(SiO_4)O_4O_{10}$, где $A1 = Ca, Mn^{2+}$; $A2 = Ca, REE, Sr, Pb$; $M1 = Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}$; $M2 = Al, Fe^{3+}$; $M3 = Al, Fe^{3+}, V^{3+}, Mn^{3+}, Cr^{3+}, Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}$; $O_4 = O, F$; $O_{10} = OH$ (Armbruster et al., 2006). Впоследствии, в соответствии с новыми правилами стандартизации групп минералов (заявка 09-А-бис) группа эпидота была переименована в надгруппу эпидота (Mills et al., 2009), а подгруппы клиноцоизита (эпидота), алланита и долласеита — в соответствующие группы. Общие формулы членов этих групп следующие:

группа эпидота —
 $A1^{2+}A2^{2+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$;

группа алланита —
 $A1^{2+}A2^{3+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)O(OH)$;

группа долласеита —
 $A1^{2+}A2^{3+}M1^{2+}M2^{3+}M3^{2+}(Si_2O_7)(SiO_4)F(OH)$.

Открытый годом позже новый минерал надгруппы эпидота аскагенит-(Nd) (Чуканов и др., 2010) явился родоначальником новой группы, общая формула членов которой может быть записана в виде: $A1^{2+}A2^{3+}M1^{3+}M2^{3+}M3^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$.

В настоящее время группа эпидота объединяет 10 минеральных видов. Во всех этих минералах позиция $M2$ заселена алюминием, позиция $M3$ селективно заселяется более крупными, чем Al^{3+} , трехвалентными катионами переходных элементов ($Fe^{3+}, Mn^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}$). При избытке крупных октаэдрических катионов они входят также позицию $M1$. В минералах группы алланита, к которой относятся 15 минеральных видов, позиция $M2$ заселена алюминием, позиция $M3$ — двухвалентными катионами ($Mg^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$), а крупные трехвалентные катионы концентрируются в позиции $M1$ (Armbruster et al., 2006).

В минералах группы эпидота из Тыкотловского проявления наблюдается очень высокая взаимная отрицательная корреляция $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$ ($r = -0.92$), что указывает на наи-

более вероятный вариант изоморфизма галлия по этой схеме. Она и стала в первую очередь объектом экспериментальных исследований. Синтезировались галлийсодержащие фазы переменного состава с шагом 25 ат.% по соотношению $100\text{Ga}:(\text{Ga}+\text{Fe})$. Проведенные ранее опыты по синтезу «эпидота-(Ga)» (Ковальская и др., 2013) показали также возможность вхождения Ga (при его избытке) по механизму $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^3$. Была сделана оценка возможности вхождения Ga в позиции M1 и M2, которые в большинстве минералов группы эпидота преимущественно заселены алюминием в условиях избыточного пересыщения системы галлием и недостатка алюминия. При этом наблюдалось образование эпидотоподобной фазы состава $\text{Ca}_2\text{Ga}_3[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$ [«супергаллиевого» эпидота с доминированием галлия во всех трех M-позициях].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исходные материалы. Для проведения экспериментов были приготовлены стехиометричные смеси оксидов с общим составом планируемого соединения со структурой эпидота (табл. 2), из которых затем при температуре 1500°C при атмосферном давлении в высокотемпературной печи СНОЛ12/16 получены гомогенные стекла того же состава. Были специально приготовлены и гелевые смеси, по составу соответствующие промежуточному члену системы «галлиевый эпидот» — эпидот. В шихту добавляли в качестве затравки природный эпидот (Верх-Нейвинское месторождение, Средний Урал, и Кительское оловорудное месторождение, Южная Карелия) в количестве 2 мас.% от массы навески.

Аппаратура. Все опыты проводили в установках высокого газового давления с внутренним нагревом УВД-10000 конструкции ИЭМ РАН. Точность регулирования температуры составляла $\pm 2^\circ\text{C}$; давления ± 50 бар.

Методика опытов. Исходные материалы (стекла и гели) загружали в платиновые ампулы $\text{O}5 \times 0.2 \times 50$ мм, добавляли необходимое количество дистиллированной воды, взвешивали и заваривали. Для предотвращения восстановления трехвалентного железа применяли кислородный буфер «гематит-магнетит». Снаряженные ампулы загружали в реакторы установок, вводили в режим и выдерживали при параметрах опытов 7–12 суток. Закалку проводили в изобарических условиях. Большинство опытов проводили при температуре $500\text{--}600^\circ\text{C}$ и давлении 4–5 кбар. Предварительные расчеты с помощью программы TWQ (Bergman, 2007) показали, что при температуре $\geq 650^\circ\text{C}$ происходит распад эпидота на плагиоклаз, гранат и магнетит. Нам было неизвестно влияние вхождения галлия на температурную устойчивость эпидота, поэтому планировалось проведение опытов в указанном выше интервале параметров. Как показали предыдущие исследования, продолжительности опытов (10–14 суток при 500°C и давлении воды 5 кбар) достаточно для достижения равновесия. Опыты с разными исходными реагентами (стеклами или гелями) давали сходные по фазовому и химическому составу продукты опытов. Это также свидетельствует о достижении равновесия. После опытов ампулы взвешивали для контроля герметичности. Продукты опытов изучали оптически и методом электронно-зондового анализа. Кроме того, синтетические образцы были охарактеризованы методами ИК- и КР-спектроскопии.

Методы анализа. Для определения составов экспериментальных образцов методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа использовали сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega II XMU (Tescan, Чехия), оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа INCA Energy 450 с энергодисперсионным (INCA Xsight) и кристалл-дифракционным (INCA wave 700) рентгеновскими спектрометрами (Oxford Instruments, Англия) и программной платформой INCA Energy+.

Таблица 2. Состав стартовых смесей (в граммах) из расчета на 2 г готовой смеси

Реактив	100% Эпидот (1)	Эпидот: Ga-эпидот = 75:25 (2)	Эпидот: Ga-эпидот = 50:50 (3)	Эпидот: Ga-эпидот = 25:75 (4)	100% Ga-эпидот (5)
SiO_2	0.51	0.52	0.51	0.51	0.52
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.4816	0.4816	0.4816	0.4816	0.4816
Fe_2O_3	0.2288	0.1716	0.1116	0.057	0
Ga_2O_3	0	0.065	0.1414	0.2016	0.2688
CaCO_3	0.5712	0.5712	0.5712	0.5712	0.5712

Условия анализа при использовании только энергодисперсионного спектрометра были следующие: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 0.3 нА, время анализа в точке 100 сек. При использовании кристалл-дифракционного спектрометра совместно с энергодисперсионным условия анализа были другими: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток поглощенных электронов на Co 20 нА, общее время анализа в точке 170 сек. Точность анализов (по главным элементам, с использованием ЭДС) составляла 2–3 отн.%.

Рентгеновское изучение твердых растворов галлийсодержащих эпидотов проводили на дифрактометрах HZG-4 и “Bruker-D8” в режиме постоянного сканирования. В качестве внутреннего стандарта применяли кремний спектральной чистоты ($a = 5.4307 \text{ \AA}$). Полученные результаты позволили рассчитать параметры элементарных ячеек твердых растворов эпидотов с содержанием галлия 0.5 ф.к. (формульные количества), 0.75 ф.к. и 1 ф.к. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили по 25–47 отражениям в интервале углов 7–39°(Θ). Расчет параметров выполняли с использованием программ LCC, PUDI (Бернем, 1991), REFLAT (Чичагов, 1994).

ИК-спектры порошков синтетического «галлиевого эпидота» и природного эпидота, запрессованных в таблетки с KBr, сняты в режиме поглощения на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 cm^{-1} при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr.

КР-спектры природных и синтетических образцов были получены в лаборатории физических методов исследования в ИЭМ РАН на спектрометре комбинационного рассеяния Renishaw (RM1000), оснащенный микроскопом Leica. Использовался ионный аргоновый лазер с длиной волны 514 нм и выходной мощностью 30 мВт; диаметр пучка составлял 5–10 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Опыты при 600°C и 4 кбар. В продуктах опытов диагностированы кристаллиты не только галлиевого эпидота различного состава, но и галлийсодержащие силикатные и алюмосиликатные фазы — анортит, гранат. Также в продуктах опытов диагностированы мелкие

кристаллы магнетита. Следовательно, в ходе опытов происходило частичное разложение эпидота на безводные минералы (гранат + анортит + магнетит), т.е. «галлиевый эпидот» при данных T – P -параметрах нестабилен. Вхождение в систему галлия понижает температурную устойчивость эпидота, что, по-видимому, и произошло в ряде опытов. Поэтому в дальнейшем опыты проводили при температуре 500°C и давлении 5 кбар. Повышение давления воды способствовало устойчивости эпидота как гидроксилсодержащей фазы.

Опыты при 500°C и 5 кбар. Подробно методика эксперимента описана в работе (Ковальская и др., 2014). В опытах с исходным содержанием галлия в стартовой навеске, которое соответствует 0.5 и 0.75 ф.к. Ga^{3+} в позиции $M3$, диагностированы кристаллы эпидотов с заданным содержанием галлия и с ядрами затравочного эпидота (рис. 3, 4). В опыте с содержанием галлия в стартовой навеске, соответствующим 0.25 ф.к. Ga^{3+} в позиции $M3$, составы полученных эпидотов сильно отличаются друг от друга (табл. 3, (a) и (b)). Для описания составов синтезированных ($\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$)-эпидотов в дальнейшем будем использовать величину мольной доли галлия в позиции $M3$, $X_{\text{Ga}^{3+}\text{Ep}}(M3) = \text{Ga}^{3+} / (\text{Fe}^{3+} + \text{Ga}^{3+})$.

Сосуществование двух разных по составу фаз эпидотов в продуктах одного опыта указывает на разрыв смешимости твердого раствора в интервале составов $X_{\text{Ga}^{3+}\text{Ep}}(M3) = 0.03$ –0.59. В любом случае требуется дальнейшее изучение синтеза твердого раствора эпидота в пре-

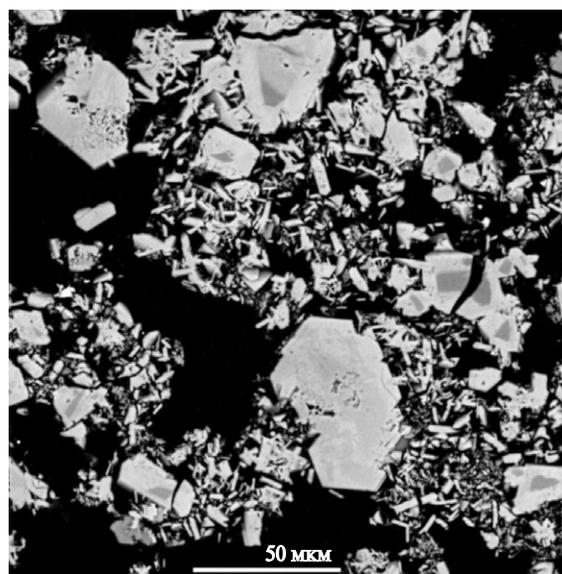


Рис. 3. Продукты опытов по синтезу эпидотоподобной фазы из стартовой смеси (3) (табл. 2).

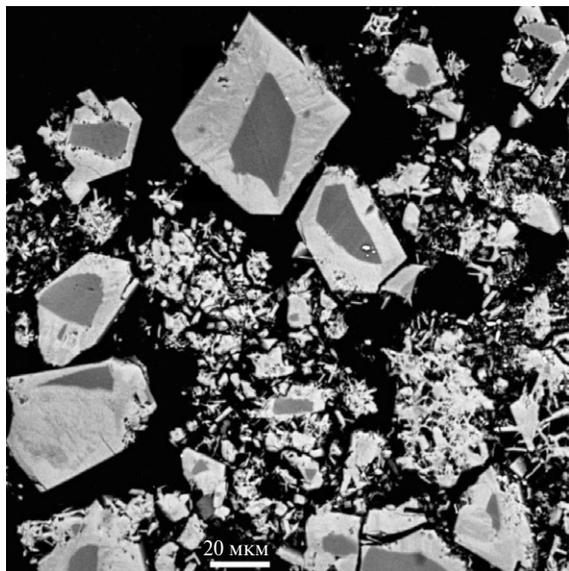


Рис. 4. Продукты опытов по синтезу эпидотоподобной фазы из стартовой смеси (4) (табл. 2).

делах этого интервала составов. На основе «чисто галлиевой» системы ранее были получены однородные кристаллы от 5–10 до 50–60 мкм (редко — с ядрами затравочного эпидота), с составами, полностью отвечающими идеализированной формуле «галлиевого эпидота». Для части опытов были использованы затравки эпидота ювелирного качества (Средний Урал, Карелия) состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Al}_{0.23-0.27}\text{Fe}_{0.77-0.73})[\text{Si}_3\text{O}_{12}](\text{OH})$ для облегчения роста кристаллических фаз.

Помимо галлийсодержащих эпидотов (табл. 4), в ходе экспериментов были также получены другие стабильные галлиевые

фазы, в которых наблюдался изоморфизм $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$ и $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Ga}^{3+}$. В продуктах опытов были определены Ga-плагиоклазы, довольно однородные по составу и отвечающие формуле $\text{Ca}_{1.1}\text{Al}_{0.93}\text{Fe}_{0.01}\text{Ga}_{0.98}\text{Si}_{1.92}\text{O}_8$ (впервые галлиевые полевые шпаты были получены Пентингаусом (Pentingham, 1980), и Ga-гранат $\text{Ca}_{3.01}\text{Ga}_{1.96}\text{Si}_{3.02}\text{O}_{12}$. Отметим, что гранат синтезировался чисто галлиевым, в то время как в плагиоклазе галлий замещал только половину атомов алюминия. В некоторых опытах был диагностирован магнетит. Близость составов плагиоклазов и гранатов из опытов с разным содержанием галлия свидетельствует в пользу устойчивости галлийсодержащих силикатных фаз.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Как и следовало ожидать исходя из близости кристаллохимических характеристик ионов Ga^{3+} и Fe^{3+} , ИК-спектр «галлиевого эпидота» близок к спектру природного эпидота (рис. 5). Различия заключаются в небольших сдвигах полос поглощения.

Из данных ИК-спектроскопии можно сделать некоторые выводы о кристаллохимических особенностях «галлиевого эпидота». Подобие спектров «галлиевого эпидота» и эпидота свидетельствует об их изоструктурности. В структуре минералов группы эпидота ОН-группы координируют позицию M_2 , которая в этих минералах заселена алюминием. Таким образом, положение полосы О–Н-валентных колебаний (в области $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$) определяется не природой

Таблица 3. Составы (мас.%) синтетических галлийсодержащих соединений со структурой эпидота

Компонент, мас.%	$X_{\text{Ga}}^{3+\text{Ep}}(M_3)$						
	0	0.59 (a)	0.03 (b)	0.60	0.73	1	1
SiO_2	38.01	37.66	36.51	38.41	38.07	36.93	37.12
Al_2O_3	21.50	23.67	24.55	22.84	21.58	20.89	-
CaO	23.15	21.15	23.6	21.72	22.47	22.98	21.18
Fe_2O_3	15.84	7.26	14.17	7.38	4.15	0.12	-
Ga_2O_3	-	8.86	0.65	8.66	12.98	19.00	41.23
Сумма	98.50	99.60	99.00	99.00	99.25	99.92	99.53
	Формульные коэффициенты						
Si	3.01	2.91	2.88	3.01	3.04	3.001	3.39
^{14}Al		0.09	0.12	-	-	-	-
^{16}Al	1.99	2.12	2.16	2.14	2.04	2.001	-
Ca	1.99	1.78	1.99	1.85	1.94	2.00	2.07
Fe^{2+}	-	0.12	0.01	0.15	-	-	-
Fe^{3+}	1.00	0.31	0.83	0.29	0.25	0.01	-
Ga	-	0.45	0.03	0.44	0.67	0.99	2.42

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) синтетических галлиевых эпидотов, полученных в опытах при 500°C

ПЭЯ	$X_{\text{Ga}}^{3+\text{Ep}}(M3)^1$			
	0	0.6	0.73	1
a, [Å]	8.890(2)	8.894(7)	8.894(2)	8.904(2)
b, [Å]	5.636(6)	5.664(8)	5.663(6)	5.571(2)
c, [Å]	10.1600	10.200(4)	10.197(8)	10.240(6)
β , [°]	115.4000	115.544(3)	115.568(9)	116.117(8)
V, [Å ³]	459.79(1)	463.72(9)	463.38(9)	456.11(3)

Примечания. 1) $X_{\text{Ga}}^{3+\text{Ep}(M3)} = \text{Ga}^{3+}/(\text{Fe}^{3+} + \text{Ga}^{3+})$.

$M2$ -катиона, а расстоянием между атомом кислорода ОН-группы и кислородом-акцептором водородной связи: чем больше это расстояние, тем слабее водородная связь и тем выше частота О–Н-валентных колебаний. Следовательно, в «галлиевом эпидоте» это расстояние больше, чем в эпидоте. Акцептором водородной связи в структуре эпидота является атом О4, одновременно координирующий позиции $M1$ и $M3$. Таким образом, катион, находящийся в позиции $M3$ (галлий или железо), влияет на прочность водородной связи косвенно, через положение координирующего эту позицию атома О4.

Дублет в области 1080–1120 cm^{-1} относится к антисимметричным Si–O-валентным колебаниям фрагмента Si–O–Si; расщепление этой полосы имеет резонансную природу. Известно (Chukanov, 2014), что частота этих колебаний

тем выше, чем больше величина угла Si–O–Si. Отсюда можно сделать вывод о том, что в структуре «галлиевого эпидота» величина угла Si–O–Si больше, чем в структуре эпидота.

Согласно данным квантовохимических расчетов (Kaindl et al., 2010), полосу в интервале 630–650 cm^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям угла Si–O–Si. Это отнесение подтверждается существенным сдвигом этой полосы в ИК-спектре «галлиевого эпидота» в низкочастотную область по сравнению с аналогичной полосой в спектре эпидота, характеризующегося меньшей величиной угла Si–O–Si.

В области валентных колебаний связей Al–O и $M3$ –O (диапазоны 500–600 и 420–480 cm^{-1} соответственно) ИК-спектры «галлиевого эпидота» и эпидота почти совпадают (несколько более низкое значение частоты полосы $M3$ –O-валентных колебаний «галлиевого эпидота», скорее всего, связано с тем, что масса катиона Ga^{3+} больше, чем масса Fe^{3+}). Важно отметить, что вхождение галлия в структуру эпидота не приводит к понижению частоты колебаний в области 500–600 cm^{-1} . Это говорит о том, что галлий не замещает алюминий в позициях $M1$ и $M2$, а селективно заселяет позицию $M3$.

КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

КР-спектры синтетического «галлиевого эпидота» и природного галлийсодержащего эпидота

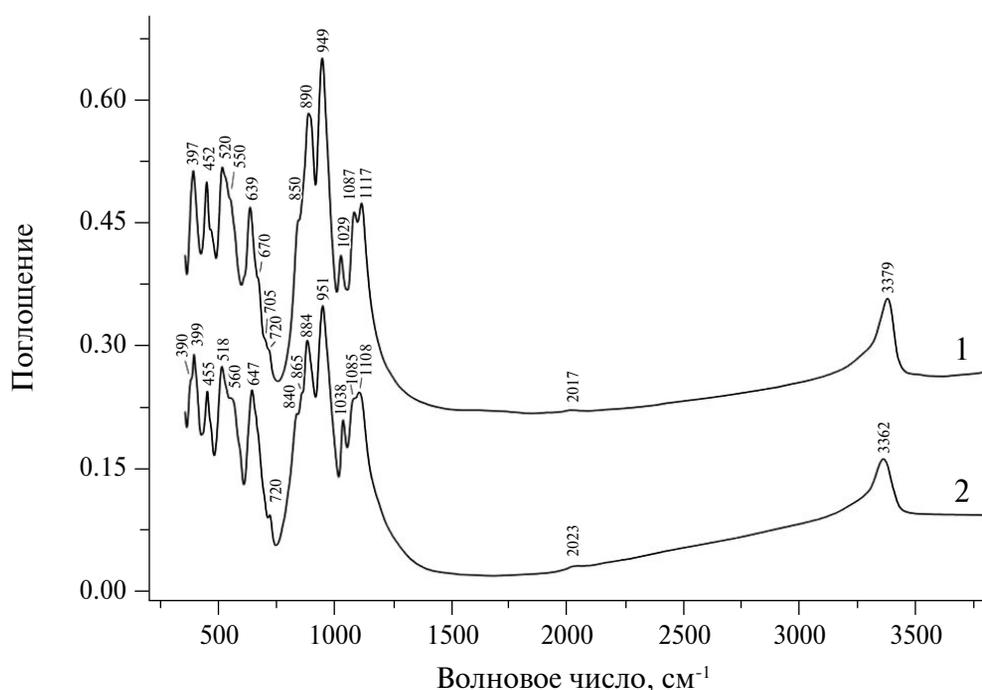


Рис. 5. ИК-спектр для галлиевого эпидота. 1 — синтезированный галлиевый эпидот, 2 — природный эпидот.

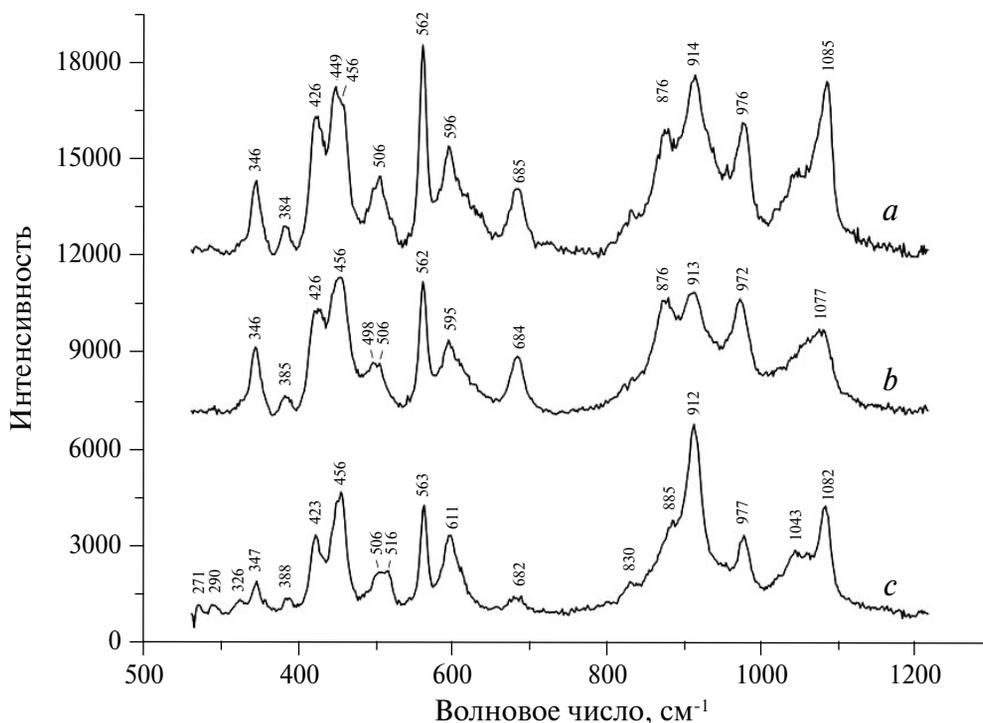


Рис. 6. КР-спектры синтетического «галлиевого эпидота» (a), природного галлийсодержащего эпидота (b) и природного эпидота (c) из Графтон Каунти, штат Нью-Гэмпшир, США, состава $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{SiO}_4)\text{O}(\text{OH})$, RRUFF R040089.

близки, но при этом существенно отличаются от КР-спектра эпидота (рис. 6). Уширение полосы при 1077 см^{-1} в спектре природного образца, скорее всего, объясняется вкладом зон с различными содержаниями лантаноидов: согласно данным работы (Варламов и др., 2019), даже небольшие примеси редкоземельных элементов приводят к существенным сдвигам полосы в области $1020\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Характеристическими полосами в КР-спектре «галлиевого эпидота» являются полосы при 876 и 596 см^{-1} .

РЕНТГЕНОВСКОЕ ДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЭПИДОТОВ

Для синтетических твердых растворов эпидотов состава $X_{\text{Ga}^{3+}}^{\text{Ep}}(M3)=0.6, 0.73$ и 1 были проведены рентгенографические исследования. Порошковой дифрактометрией с внутренним стандартом (Si) проведено уточнение параметров элементарных ячеек (табл. 3). Из приведенных данных видно, что вхождение в структуру эпидота галлия меняет параметры элементарной ячейки весьма незначительно, что связано с близостью радиусов ионов Fe^{3+} и Ga^{3+} . Расчет параметров элементарной ячейки выполнялся для пространственной группы $P2_1/m$. Для описания концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек применяли полиномы 3-й степени:

$$a = 8.890 + 0.0561 \cdot X - 0.14346 \cdot X^2 + 0.101753 \cdot X^3 \quad (\pm 0.001) [\text{Å}], \quad (1)$$

$$b = 5.536 - 0.23504 \cdot X + 0.92535 \cdot X^2 - 0.758412 \cdot X^3 \quad (\pm 0.002) [\text{Å}], \quad (2)$$

$$c = 10.160 + 0.39091 \cdot X - 0.88818 \cdot X^2 + 0.578912 \cdot X^3 \quad (\pm 0.001) [\text{Å}], \quad (3)$$

$$\beta = 115.40 + 2.18193 \cdot X - 5.96462 \cdot X^2 + 4.52066 \cdot X^3 \quad (\pm 0.013) [^\circ], \quad (4)$$

$$V = 459.80 - 7.62284 \cdot X + 53.4644 \cdot X^2 - 49.7774 \cdot X^3 \quad (\pm 0.17) [\text{Å}]^3, \quad (5)$$

где X — мольная доля галлия; $X = \text{Ga}^{3+} / (\text{Ga}^{3+} + \text{Fe}^{3+})$.

Расчеты ПЭЯ показали, что твердый раствор $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+})$ -эпидотов отличается достаточно высокими значениями избыточного объема. Значения избыточного объема синтетических эпидотов хорошо описываются в рамках двухпараметрической модели Маргулеса: $V^e = X \times (1 - X) \times [X \times W1 + (1 - X) \times W2]$. Расчетные значения параметров модели для твердого раствора $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+})$ -эпидотов соответственно равны: $W1 = 13.55(10)$ и $W2 = 1.07(4)\text{ см}^3/\text{моль}$. Эти довольно высокие значения избыточного объема смешения косвенно свидетельствуют о значительном отклонении твердого раствора от идеального. Сравнение с другими минеральными

Таблица 5. Значения параметров Маргулеса для избыточных объемов смешения и интегрированные величины объема смешения твердых растворов различных полевых шпатов, скаполита и галлиевого эпидота

Твердый раствор	W1, см ³ /моль	W2, см ³ /моль	V ^e int, см ³ /моль	Пространственная группа	Наличие сольвуса ¹⁾
(Fe ³⁺ ,Ga ³⁺)-эпидот	13.58(10)	-1.07(4)	1.042	<i>P</i> ₂ / <i>m</i>	+
(Na,Ca)-плагиоклаз	0.91	2.09	0.25	<i>C</i> -1 – <i>I</i> -1	–
(Na,Ca)-скаполит	1.02	-3.04	-0.17	<i>I</i> 4/ <i>m</i> – <i>P</i> 4 ₂ / <i>n</i>	–
(Na,K)-полевой шпат	3.52	2.96	0.54	<i>C</i> -1 – <i>C</i> 2/ <i>m</i>	+
(Na,Sr)-полевой шпат	3.30	5.15	0.70	<i>C</i> -1 – <i>C</i> 2/ <i>m</i>	–
(Na,Ba)-полевой шпат	10.84	6.44	1.44	<i>C</i> -1 – <i>C</i> 2/ <i>m</i>	+

Примечания. 1) Наличие распада твердого раствора.

твердыми растворами удобно проводить, используя интегрированную величину объема смешения: $V^{e\text{int}} = \int V^e dX$, интегрирование проводится от 0 до 1 для значений X , где X — мольная доля i -го элемента в бинарном твердом растворе (Котельников, 1995). В табл. 5 приведены величины $W1$ и $W2$ для твердых растворов полевых шпатов и фельдшпатоидов, а также расчетные величины $V^{e\text{int}}$ (Котельников, 1995).

Из табл. 5 видно, что (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидот имеет сравнительно высокие значения избыточного объема смешения по сравнению с твердыми растворами полевых шпатов и фельдшпатоидов. Твердый раствор (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидотов существует при мольной доле $X_{\text{Ga}^{\text{Ep}}}(M3) > 0.59$. При этом распад происходит в рамках одной и той же пространственной группы $P2_1/m$. Это достаточно редкий случай феномена распада твердого раствора, и, возможно, уточнение кристаллических структур галлиевых эпидотов позволит более уверенно судить о его причинах.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведение данного экспериментального исследования было обусловлено находками Ga-содержащего эпидота в зоне сульфидной минерализации рудопроявления Тыкотлова (Полярный Урал) (Varlamov et al., 2010, 2011; Майорова и др., 2017). Сульфидная минерализация представлена ассоциациями пирит + сфалерит + галенит, изредка встречается халькопирит. Вероятно, что первичным минералом — концентратором галлия (из группы сульфидов) является сфалерит. Если считать, что сульфидные минералы находятся в равновесии с эпидотами, то можно заключить, что галлий обогащает силикат (эпидот) относительно сульфида. При этом коэффициенты межфазового распределения галлия ($K_{\text{Ga}} = C_{\text{Ga}^{\text{Ep}}}/C_{\text{Ga}^{\text{Sph}}} \geq 350 \div 600$, что позволяет считать эпидот весьма эффективной фазой-концентратором галлия. Кроме того, образование

эпидотов требует повышенного давления воды ($P_{\text{H}_2\text{O}} > 3-4$ кбар) при относительно невысоких температурах ($T < 550^\circ\text{C}$). К сожалению, у нас нет данных, позволяющих провести хотя бы приблизительные оценки P - T -параметров минералогенеза данного рудопроявления и вмещающих пород. Также интересно было бы оценить величины потенциала кислорода в процессе образования (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидотов в присутствии сульфидного минерального окружения. В табл. 1 приведены составы галлийсодержащих эпидотов. Анализы 1–4 (из зоны высокогаллиевых эпидотов) практически не содержат редкоземельных элементов (максимальное содержание REE_2O_3 не превышает 0.16 мас.%). Пересчет анализов показывает, что только в эпидотах, содержащих значительное количество редкоземельных элементов ($\Sigma REE > 7.5$ мас.%), встречаются замещения $Fe^{3+} \leftrightarrow Ga^{3+}$ ($M3$) с мольной долей галлия $X_{\text{Ga}} < 0.60$.

По-видимому, вхождение редкоземельных элементов, в основном церия (Варламов и др., 2019), стабилизирует эпидоты состава $X_{\text{Ga}^{\text{Ep}}}(M3) = 0.06 \div 0.52$. При синтезе галлийсодержащих эпидотов мы получили область распада твердых растворов при значениях мольной доли галлия $X_{\text{Ga}^{\text{Ep}}}(M3) = Ga^{3+}/(Ga^{3+}+Fe^{3+})$ равных 0.03–0.59. По составам сосуществующих эпидотов были рассчитаны избыточные энергии смешения твердых растворов (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидотов. Методика расчета подробно описана в работах (Перчук, Рябчиков, 1976; Котельников, 1995). Для этого были использованы параметры модели Маргулеса $G^{\text{ex}} = X \times (1-X) \times [X \times W1 + (1-X) \times W2]$, где X — мольная доля галлия $X_{\text{Ga}^{\text{Ep}}}(M3) = Ga^{3+}/(Ga^{3+}+Fe^{3+})$. Рассчитанные параметры следующие: $W1 = 3.85(75)$ и $W2 = 20.44(72)$ см³/моль. Для описания общей величины отклонения от идеальности была использована величина интегрированной избыточной энергии смешения: $G^{\text{exint}} = \int G^{\text{ex}} dX$, интегрирование проводится от 0 до 1 для значений X , где X — мольная доля i -го

Таблица 6. Величины параметров Маргулеса ($W1$, $W2$) и интегрированной избыточной энергии смешения (G^{int}) для твердых растворов полевых шпатов и фельдшпатоидов

Система	Изоморфн. элементы	$W1$, кДж/моль	$W2$, кДж/моль	G^{int} , кДж/моль	Наличие сольвуса	Тип структуры
(Fe ³⁺ ,Ga)- <i>Ep</i>	Fe ³⁺ ,Ga	-3.85	20.44	1.38	+	$P2_1/m$
(Na,Ca)- <i>Fsp</i>	Na, Ca	6.5	2.9	0.78	-	$C-1 \rightarrow I-1$
(Na,Sr)- <i>Fsp</i>	Na, Sr	7.9	4.7	1.05	-	$C-1 \rightarrow C2/m$
(Na,Ba)- <i>Fsp</i>	Na, Ba	12.5	16.5	2.39	+	$C-1 \rightarrow C2/m$
(K,Ca)- <i>Fsp</i>	K, Ca	24.4	16.5	3.47	+	$C2/m \rightarrow I-1$
(Na,K)- <i>Fsp</i>	Na, K	7.2	22.3	2.46	+	$C-1 \rightarrow C2/m$
(Na,Rb)- <i>Fsp</i>	Na, Rb	26.2	39.5	5.47	+	$C-1 \rightarrow C2/m$
Na(B,Al)- <i>Fsp</i>	B, Al	23.9	16.6	3.37	+	$C-1$
(Na,K) - <i>Ne</i>	Na, K	22.8	11.4	2.85	+	$P6_3$
(Na,K)- <i>Le</i>	Na, K	11.2	17.7	2.41	+	$I4_1/a$

элемента в бинарном твердом растворе (Котельников, 1995). Для сравнения в таблице приведены значения параметров модели Маргулеса ($W1$, $W2$) и величины интегрированной избыточной энергии смешения (G^{int}) для изучаемых (Fe³⁺,Ga)-эпидотов и ряда твердых растворов полевых шпатов и фельдшпатоидов.

Из табл. 6 следует, что наличие области распада проявляется при значениях G^{int} большей, чем 2.4 кДж/моль. Для изученных твердых растворов эпидотов этот параметр ниже ~1.4 кДж/моль. Возможно, это связано с большей устойчивостью к появлению несмесимости твердых растворов каркасных алюмосиликатов (к которым относится большинство полевых шпатов и фельдшпатоидов) по сравнению с эпидотами, которые относятся к твердым растворам ортодиортоосиликатов. Из сравнения избыточных объемов смешения получается, что (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидоты представляют собой нестабильную структуру с большими эффектами смешения. Сольвус резко асимметричен и характерен для твердых растворов с изменением типа пространственной группы. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. При температуре 500°C и давлении воды 5 кбар синтезированы эпидоты с изоморфными замещениями Fe³⁺ ↔ Ga³⁺ в структурной позиции $M3$.

2. На основе исследования природных и синтетических галлийсодержащих эпидотов изучен механизм вхождения галлия в их структуру. Показано, что галлий входит в октаэдрическую позицию $M3$, замещая атомы трехвалентного железа. При избытке галлия и недостатке алюминия в исходной навеске был синтезиро-

ван «супергаллиевый эпидот». В этом эпидоте все октаэдрические позиции ($M1$, $M2$ и $M3$) заняты ионами Ga³⁺.

3. На основе уточнения параметров элементарных ячеек рассчитаны избыточные объемы смешения твердых растворов (Fe³⁺,Ga³⁺)-эпидотов. Проведено сравнение величин объема смешения с рядом твердых растворов полевых шпатов и фельдшпатоидов.

4. Показан разрыв смесимости твердых растворов в интервале составов $X_{Ga^{3+}Ep}(M3) = 0.03 \div 0.59$. На основе составов сосуществующих эпидотов (границ области распада) проведен расчет избыточной энергии смешения твердого раствора Fe³⁺,Ga³⁺-эпидотов. Расчетные значения G^{int} показаны в сравнении с аналогичными величинами для твердых растворов полевых шпатов и фельдшпатоидов.

5. ИК- и КР-спектроскопия доказывают вхождение Ga³⁺ в экспериментальных и природных образцах галлиевого эпидота в позицию $M3$ в его структуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Варламов Д.А., Ермолаева В.Н., Чуканов Н.В., Янчев С., Вигасина М.Ф., Плечов П.Ю. (2019) Новые данные о химическом составе и КР-спектрах минералов надгруппы эпидота. *ЗРМО*, 1, 79–99.
- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. (2013) Эксперименты по кристаллизации минералов серии твердых растворов эпидот–«Ga-эпидот» В сб. *Всеросс. ежегод. семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии*, М., ГЕОХИ, 44.
- Ковальская Т.Н., Варламов Д.А., Котельников А.Р., Калинин Г.М. (2014) Синтез галлиевых аналогов природных минералов в системе Ca-Ga-Al-Fe-Si-O. *Экспериментальная геохимия* 2, (4), 380–383.

- Котельников А.Р. (1995) Изоморфизм в каркасных алюмосиликатах. Дисс. ... д-ра г.-м. наук, Москва, МГУ, 528 с.
- Майорова Т.П., Варламов Д.А., Соболева А.А. (2017) Минералогия и геохимия Тыкотловского золоторудного проявления с галлиевой минерализацией (Приполярный Урал) В сб. «Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты». Всероссийская конференция, посвященная 120-летию со дня рождения выдающегося российского ученого академика А.Г. Бетехтина, 99–103.
- Мезенцев М.П. (1974). Материалы поисково-съёмочных работ 1971–1973 гг., проведенных Северо-Уральской поисково-съёмочной партией (материалы отчета по работам Северо-Уральской поисково-съёмочной партии за 1971–1973 г.г.
- Перчук Л.Л., Рябчиков И.Д. (1976) Фазовое соответствие в минеральных системах. М., Недра, 287 с.
- Чуканов Н.В., Гёттликер Й., Мёккель Ш., Софер З., Белаковский Д.И. (2010) Аскагенит-(Nd), $Mn^{2+}NdAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$ — новый минерал надгруппы эпидота. *Новые данные о минералах*, 45, 17–22.
- Chukanov N.V., Göttlicher J., Möckel S., Sofer Z., Belakovskiy D.I. (2010) Åskagenite-(Nd), $Mn^{2+}NdAl_2Fe^{3+}(Si_2O_7)(SiO_4)O_2$, a new mineral of the epidote supergroup. *New Data on Minerals*, 45, 17–22.
- Armbruster T., Bonazzi P., Akasaka M., Bermanec V., Chopin C., Gieré R., Heuss-Assbichler S., Liebscher A., Menchetti S., Pan Y. (2006) Pasero Recommended nomenclature of epidote-group minerals *Eur. J. Mineral.* 18, 551–567.
- Berman, R.G. (2007) WinTWQ (version 2.3): a software package for performing internally consistent thermobarometric calculations *Geological Survey of Canada, Open File* 5462, (ed. 2.32), 41 p.
- Chukanov N.V. (2014) Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London. 1716 p.
- Kaindl R., Töbrens D.M., Kahlenberg V. (2010) DFT-aided interpretation of the Raman spectra of the polymorphic forms of $Y_2Si_2O_7$. *J. Raman Spectrosc.* DOI: 10.1002/jrs.2657.
- Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. (2009) The standardization of mineral group hierarchies: application to recent nomenclature proposals. *Eur. J. Mineral.* 21, 1073–1080.
- Pentlinghaus H. (1980). Polymorphie in den feldspatbildenden systemen: alkali- und erdalkali, bor-, aluminium-, gallium-, eisen-silikate und germanate. Munster, 209 p.
- Taylor S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 28 (8), 1273–1285.
- Varlamov D., Soboleva A., Mayorova T. (2010). Galloepidote — New end-member in epidote group. *In IMA-2010, 20th General Meeting of the Int. Miner. Assoc.*, Budapest, Hungary, 489 p.
- Varlamov D., Soboleva A., Mayorova T., Kotelnikov A., Kovalskaya T. (2011) New data for Epidote-(Ga): composition, properties and synthesis *In Abstr. of VI Int. symposium «Mineral diversity — research and preservation»*, Sofia, Bulgaria, Earth and Man National Museum, 22.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF GALLIUM EPIDOTE— ANALOGUE PHASES $Ca_2Al_2Ga(Si_3O_{12})(OH)$ FROM TYKOTLOVA GOLD-SULFIDE OCCURENCE

© 2019 T. N. Kovalskaya^{a,*}, D. A. Varlamov^{a,**}, A. R. Kotelnikov^{a,***},
N. V. Chukanov^{b,****}, G. M. Kalinin^{a,*****}

^a*D.S. Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy
of Russian Academy of Sciences*

142432 Chernogolovka, Academician Osipian str., 4

^b*Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Sciences
Russia, 142432 Chernogolovka, Academician Semenov Ave., 1*

*e-mail: *tatiana76@iem.ac.ru; **dima@iem.ac.ru; ***kotelnik@iem.ac.ru;
****chukanov@icp.ac.ru, *****garik@iem.ac.ru*

In order to reconstruct the crystallization conditions of the gallium epidote analogue $Ca_2Al_2Ga(Si_3O_{12})(OH)$ from the Tykotlova gold-sulphide ore occurrence in the Polar Urals, for the first time, a series of epidote-gallium epidote solid solutions were synthesized. The parameters of the unit cell were calculated for these phases, and IR and Raman spectra were obtained. It was concluded that gallium is predominantly in position M3, which allows us to consider the “gallium epidote” as an independent mineral specie. Stable Ga-containing aluminosilicate and silicate phases in the Ca-Ga-Al-Fe-Si-O system were obtained as by-products of the synthesis (analogs of the grossular-andradite garnet and calcium feldspar).

Keywords: epidote, gallium, hydrothermal conditions, synthesis, IR spectroscopy, Raman spectroscopy
(**For citation:** Kovalskaya T.N., Varlamov D.A., Kotelnikov A.R., Chukanov N.V., Kalinin G.M. Hydrothermal Synthesis of Gallium Epidote — Analogue Phases $Ca_2Al_2Ga(Si_3O_{12})(OH)$ from Tykotlova Gold-Sulfide Occurrence. *Geokhimiya*. 2019;64(10):1079–1090. DOI: 10.31857/S0016-752564101079-1090)