
ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ МУЗЕОЛОГИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

УДК 069.8+543.422+620.179

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИЗ МУЗЕЙНЫХ КОЛЛЕКЦИЙ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА

Н.А. Громалова, П.А. Чехович¹

Показаны возможности инновационных неразрушающих экспресс-методов и средств исследования вещественного состава музейных предметов из геологических коллекций. С помощью портативного рентгенофлуоресцентного анализатора и настольного сканирующего микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором исследован материал из коллекций, экспонируемых в Музее землеведения МГУ, и вновь поступившие в фонды геологические образцы. Полученные результаты показали необходимость переатрибуции некоторых музейных предметов. Установлен вещественный состав и генетическая природа некоторых проблематичных образцов из новых поступлений в фонды Музея. Проведённые работы представляют пробный шаг на пути минералого-геохимического изучения музейных фондов. Дальнейшее продвижение в этом направлении потребует разработки детальной научной программы и широкой кооперации исследовательских коллективов, располагающих современными средствами аналитических исследований.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, портативные анализаторы, музейные фонды, раннедиагенетические конкреции, эпигенетическая амелистовая минерализация, диффузия в пористых средах.

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL INVESTIGATION OF MUSEUM SPECIMENS THROUGH NON-DESTRUCTIVE EXPRESS ANALYSIS

*N.A. Gromalova, PhD, P.A. Chekhovich, Dr.Sci. (Geol.-Mineral.)
Lomonosov Moscow State University (the Earth Science Museum)*

This paper presents potentialities of innovation non-destructive express techniques and instrumentation for testing of geological specimens from museum collections. Expositional material from Earth Science Museum at Moscow University and newly

¹ Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с., gromalnat@mail.ru; Чехович Пётр Андреевич – д.г.-м.н., зав. сектором минералогии и истории Земли Музея землеведения МГУ, p.chekhovich@gmail.com.

acquired specimens have been studied by application of handheld X-Ray fluorescence analyzer and desktop scanning electron microscope with energy dispersive X-ray microanalyzer as well. Resulting solutions generate a need for re-attribution of some museum objects. The composition and genesis of some problematic samples from recent acquisitions to museum fund have been identified. Performed measurements provide a test case for mineralogical and geochemical investigation of museum funds. Further advancement will require the development of detailed scientific program and greater collaboration of research groups, which had to be equipped with modern analytical techniques.

Keywords: *X-ray fluorescence spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, handheld analyzers, investigations of scientific collections, museum funds, early diagenetic nodules, epigenetic amethyst mineralization, diffusion in porous media.*

В фондах российских естественноисторических музеев хранится огромное количество уникальных геологических материалов, в которых запечатлены фундаментальные природные процессы, протекающие в земных оболочках. Ознакомление музейной аудитории с природой таких процессов составляет важную учебно-образовательную функцию музея как специфического исследовательского учреждения. Реализацию этой базовой коммуникативной функции невозможно осуществить без детального изучения вещественного состава экспонируемого коллекционного материала. Между тем значительная часть геологических музейных коллекций содержит предметы, имеющие не только научную, но и культурно-историческую ценность. Проблема состоит в том, что при исследовании таких музейных экспонатов многие виды материалов не могут безвозвратно изыматься из экспозиции. К тому же, ввиду их большой ценности нет возможности осуществлять диагностику с использованием традиционных аналитических методов, предполагающих опробование с разрушением образца.

В этом контексте чрезвычайно актуальным для музейного дела представляется использование богатого арсенала инновационных технологий, позволяющих изучать вещественный состав материала без специальной пробоподготовки. В последние десятилетия такие аналитические методики особенно широко применялись в практике историко-археологических и художественных музеев [3, 5–7]. К ним, прежде всего, относятся различные модификации спектрометрических методов – рентгенофлуоресцентная и инфракрасная спектроскопия, рентгеновская микротомография, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ. Эти технологии особенно эффективны, когда в них задействуются современные портативные анализаторы, обладающие высокой чувствительностью и надёжностью. Важным дополнительным преимуществом таких методов является короткое время анализа.

Аналитические методики. В исследовательской практике российских естественнонаучных музеев опыт аналитических экспресс-определений по экспозиционным геологическим образцам пока не слишком богат. В ходе изучения фондового материала Музея земледения из перечисленных аналитических методик нами использованы две: рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФА, XRF) и энергодисперсионная спектрометрия (ЭДС, EDS), функционирующая в комплексе с настольным сканирующим электронным микроскопом.

XRF-спектрометрия представляет собой экспрессный метод для определения элементного состава вещества. Современные XRF-анализаторы позволяют с высокой точностью и хорошей воспроизводимостью измерять концентрации элементов

от единиц г/т до 100 % практически во всём элементном диапазоне периодической таблицы – от бора (5) до урана (92) [4]. Метод широко используется для количественного анализа горных пород и минералов, особенно в условиях, когда отсутствует возможность осуществлять сложную и дорогостоящую пробоподготовку анализируемого материала. Эта особенность позволяет эффективно использовать рентгенофлуоресцентную спектрометрию для изучения труднодоступных объектов в ходе космических исследований, а также при экспертизах дорогостоящих материалов (ювелирная промышленность, искусствоведение, музейное дело), поскольку анализ может выполняться без разложения или разрушения образца.

Для исследования фондового материала Музея земледования использовался портативный рентгенофлуоресцентный анализатор X-MET 7500 производства Oxford Instruments (Финляндия-Великобритания, рис. 1), оснащённый рентгеновской трубкой с родиевым анодом и кремний-дрейфовым детектором (SDD) с высокой скоростью счёта. Прибор позволяет по спектрам рентгеновского излучения измерять концентрации элементов в диапазоне от магния (атомный номер 12) до урана (92). Для анализа использовалась оригинальная компьютерная программа, разработанная в лаборатории рентгенофлуоресцентного анализа ФГУП «ИМГРЭ» для определения концентраций 28 элементов (калибровка). Программа основана на использовании в качестве эталонов государственных стандартных образцов (ГСО) и отраслевых стандартных образцов (ОСО) горных пород различных типов, генезиса и состава. Продолжительность выполнения одного анализа составляла около 60 сек.

В качестве образцов использовались крупные фрагменты минерализованных стволов хвойных растений из знаменитого «Каменного леса» в Аризоне (национальный парк Petrified Forest, США). В результате проведённых исследований [2] в них впервые была выявлена аномально высокая концентрация редкоземельных элементов – церия и лантана. При пересчёте на нормативный состав выяснилось, что среди минералов, замещающих древесину, кроме кремнезёма (опал, халцедон, кварц) и кальцита присутствуют карбонаты и сульфаты бария и стронция – витерит, стронцианит, целестин, барит.

Энергодисперсионная спектрометрия. Другую перспективную возможность для исследований музейного геологического материала предоставляет новый класс аналитических устройств – настольные сканирующие электронные микроскопы (СЭМ). В 2015 г. на российском рынке появилась линейка универсальных моделей этого оборудования, производимого голландской компанией Phenom-World B.V. (рис. 2). Российская научно-производственная фирма ООО «Мелитэк», продвигающая новейшие исследовательские технологии, предложила заинтересованным организациям и лицам на практике ознакомиться



Рис. 1. Портативный рентгенофлуоресцентный спектрометр X-MET 7500, оборудованный рентгеновской трубкой с родиевым анодом, высокоразрешающим SSD-детектором и встроенным компьютером на базе ОС Linux®.

с характеристиками этого оборудования. Специалисты Музея земледования воспользовались такой возможностью. Одним из авторов этого сообщения было проведено исследование нескольких новых образцов из фондовых коллекций.



Рис. 2. Настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom ProX со встроенной системой энергодисперсионной спектроскопии (EDS) [13].

Благодаря своей уникальной конструкции настольные микроскопы семейства Phenom чрезвычайно просты в управлении. Это позволяет оператору уже в течение первых минут обучения получать изображения с высоким разрешением (до 30 нм). Система управления обеспечивает удобную и точную навигацию по образцу, а также полностью автоматизированное переключение в электронный режим с помощью нажатия всего одной кнопки. Время загрузки образца в такой режим не превышает 60 с; увеличение составляет до $\times 130\,000$. Управляемый компьютером моторизованный предметный столик даёт возможность исследовать образцы размером до 100×100 мм в плоскости XY, а по высоте – до 65 мм. Для исследования непроводящих материалов используются специализированные держатели, которые позволяют изучать топографию поверхности и отказаться от дорогостоящей процедуры напыления. В системе применён эффективный источник электронов на основе гексаборида церия (CeB_6). Анализ осуществляется с помощью интегрированной в СЭМ системы энергодисперсионной спектроскопии, позволяющей выполнять определения в диапазоне от углерода (12) до америция (95).

Результаты исследования. С использованием охарактеризованных методов – XRF-спектроскопии и микрозондирования на настольном СЭМ – нами было исследовано несколько образцов, поступивших в последние годы в фонды Музея земледования. Ниже представлены некоторые предварительные результаты.

1. Раннедиагенетическая кремнисто-железистая конкреция. Плейстоцен. Материал принят в фонды музея в марте 2016 г. от частного коллекционера Н.Г. Нестеренко и сотрудника Музея земледования Т.Б. Расщепляевой. Место отбора образца – песчаный карьер на правом берегу р. Медынь (Калужская область). Вмещающие отложения представлены ледниково-морскими песками и суглинками плейстоценового возраста. Особенность исследованного экспоната – исключительно правильная неуплощённая эллипсоидная форма и гладкая поверхность, лишённая малейших шероховатостей (рис. 3).



Рис. 3. Раннедиагенетическое стяжение (септария) кремнисто-железистого состава (образец из коллекции Музея земледования МГУ). В ядре видны радиальные прожилки, расширяющиеся к центру конкреции – результат синерезиса и последующей минерализации.

Подобную морфологию конкреционных образований обычно трактуют как результат диффузии вещества в однородной среде с образованием железистых гелевых сгустков вокруг ядра-затравки на ранней стадии диагенеза [1 и др.]. Высокая плотность конкреции (около $2,9 \text{ г/см}^3$) заставляет предполагать повышенное содержание тяжёлых минералов.

По данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФА X-MET 7500) и более детального исследования на настольном сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX в образце выявлены три различающиеся по составу области, в пределах которых выполнены определения в локальных зонах (рис. 4). Основная матрица (1) сложена тонкозернистым агрегатом кремнезёма (SiO_2). В ней равномерно распределены микровключения и прожилки с сульфидной минерализацией (FeS_2) и оксидами железа (3); в ядерной части стяжения (2) присутствуют расширяющиеся от периферии к центру радиальные прожилки кальцитового состава (CaCO_3). Морфология и характер минерального заполнения позволяют предположить, что их образование является результатом обезвоживания и усадки гелевой массы (синерезиса), а само стяжение представляет собой септарию – разновидность сферической конкреции, прошедшую самую раннюю стадию роста.

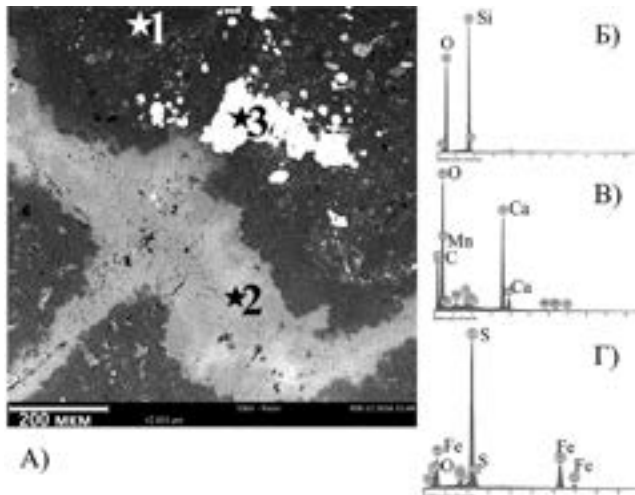


Рис. 4. Ядро кремнисто-железистой конкреции. А – фотография в отражённых электронах: 1–3 локальные зоны, в пределах которых выполнены определения состава; 1 – основная матрица, сложенная SiO_2 ; 2 – радиально ориентированные прожилки кальцита (CaCO_3); 3 – микровключения и прожилки пирита (FeS_2) и оксидов железа. Б–Г – энергодисперсионные спектры элементного состава в зонах 1–3 (соответственно). Изображение получено с помощью настольного СЭМ в техническом центре компании «ООО Мелитэк».

2. Тосканский ландшафтный мрамор (мел-эоценовый флиш, Северные Апеннины).

Приполированные пластины этой породы, известной также как «руинный мрамор», выделяются благодаря очень необычному и яркому текстурному рисунку, отчётливо видимому на поперечных срезах пластов карбонатной породы. Этот материал широко представлен в геологических коллекциях многих западноевропейских музеев, и именно на нём был впервые успешно апробирован метод XRF-спектromетрии [12].

В 2004 г. около десятка образцов руинного мрамора (рис. 5) были подарены Московскому университету известным меценатом и коллекционером, почётным профессором МГУ Примо Ровисом в составе большой геологической коллекции. В виде научно-экспозиционного комплекса, спроектированного и разработанного под руководством Т.К. Ивановой, она демонстрируется в залах Музея землеведения.

Литологически руинный мрамор представляет собой типичный микритовый известняк с некоторой примесью тонкого глинистого материала. Эти породы являются характерным элементом в мел-эоценовой флишевой последовательности Северных Апеннин, широко представлены в поясе Пенинских клипов в Западных Карпатах и во многих других звеньях Альпийской цепи. Своеобразный облик породы обусловлен густой сетью тонких трещин, пронизывающих пласты известняка и ориентированных поперёк к слоистости. В процессе постседиментационных преобразований трещины заполнились кристаллическим кальцитом, благодаря чему весь объём мелкопористой слоистой толщи оказался разделённым на множество разобшённых полузамкнутых пространств. В результате проницаемость толщи оказалась резко анизотропной. Именно это и явилось причиной неравномерного окрашивания, когда развивающаяся вдоль трещиноватости диффузия железосодержащих растворов привела к образованию ритмически перемежающихся цветных полос. Такой процесс обычно происходит в гелевых средах и сопровождается периодическим осаждением соединений с меняющимся содержанием железа [9, 12].

Эта генетическая модель в общих чертах подтвердилась в ходе проведённого нами исследования музейных образцов (рис. 6). При пересчёте замеров, выполненных рентгенофлуоресцентным анализатором, установлено, что зелёноокрашенные области характеризуются содержаниями примеси железа от 2,76 до 3,53 мас. %, тогда как на жёлтоокрашенных участках эти содержания повышаются до 3,82–3,92 мас. % (в некоторых образцах до 5,33 мас. %).

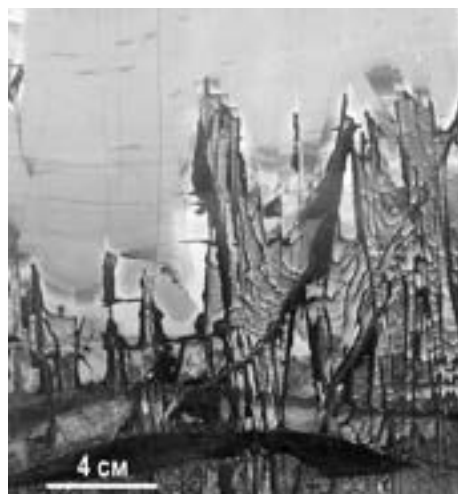


Рис. 5. Тосканский ландшафтный мрамор – микритовый известняк из мел-эоценового флиша Северных Апеннин (р. Арно, Италия; фрагмент образца из коллекции Музея землеведения МГУ). На приполированном срезе хорошо видно, что густая сеть минерализованных трещин не нарушает элементы слоистости, но формирует резкую анизотропию проницаемости в тонкопористой среде осадка. На более поздней стадии диагенеза при диффузии железосодержащих растворов это приводит к неравномерному окрашиванию породы.



Рис. 6. Один из образцов ландшафтного мрамора, по которому в локальных зонах 1–7 выполнялись экспресс-определения элементного состава.

3. Эпигенетическая друза аметиста из раннемеловых базальтов Сьерра-Жераль (Бразилия).

Друза интенсивно окрашенных фиолетовых кристаллов аметиста, покрытая белым мелкокристаллическим агрегатом («рубашкой») (рис. 7А) происходит из широко известного местонахождения в вулканической провинции Парана (Бразилия, шт. Аметисто-до-Сул). Образец был подарен Музею земледования Примо Ровисом в составе вышеназванной коллекции в 2004 г.

Исследованиями, проводившимися в течение последнего десятилетия [8, 10, 11], убедительно показано, что аметистовая минерализация в раннемеловых базальтах группы Сьерра-Жераль (возраст излияния ~135 млн лет) – результат значительно более поздней низкотемпературной (не выше 150°C) гидротермальной переработки лавовых потоков. Эти базальты вмещают большое количество крупных пустот (протожод), которые формировались при застывании излившихся пород, насыщенных газовой фазой (преимущественно двуокисью углерода). Возраст аметистовой минерализации по данным аргон-аргоновых датировок включений селадонита составляет 65–70 млн лет [8].

Хорошо известно, что наиболее поздние минеральные фазы в жеодах Аметисто-до-Сул часто представлены карбонатами и сульфатами (кальцит, гипс), и это обстоятельство, возможно, послужило основанием для первоначальной ошибочной диагностики коллекционных образцов.

Первоначально состав «рубашки», плотно покрывающей аметистовую друзу, был идентифицирован как кальцитовый. Это отражено в сопроводительных документах и зафиксировано в каталоге музейных поступлений. В дальнейшем, при бо-

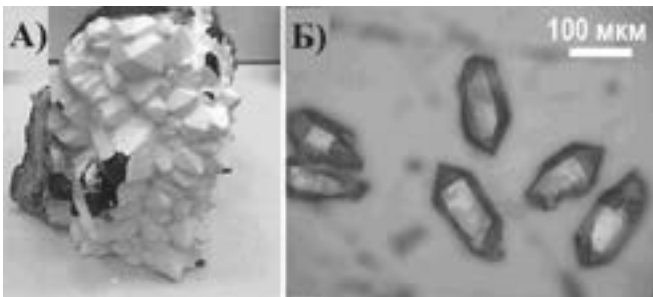


Рис. 7. Друза эпигенетического аметиста, покрытого «рубашкой» молочно-белого мелкокристаллического агрегата. Образец из коллекции Музея земледования. Отобран из раннемеловых базальтов группы Сьерра-Жераль, Бразилия. А – общий вид образца (высота 15 см). Б – мелкокристаллический кварц, образующий основную массу тончайшей плёнки на аметисте. Изображение получено с помощью оптического микроскопа Axio Scope A1, Carl Zeiss.

лее детальном осмотре образцов в ходе научной паспортизации основного фонда, возникли серьезные сомнения в правильности такого заключения, что и послужило поводом для проведения дополнительных аналитических определений экспонируемого материала.

По данным оптической микроскопии (Axio Scope A1, Carl Zeiss) в ходе настоящего исследования микрзернистая масса оказалась сложенной хорошо огранёнными прозрачными кристаллами кварца с размером до 150 мкм (рис. 7Б). Такой минеральный состав подтверждается данными XRF-анализа. Согласно проведённым замерам и их пересчёту в оксидную форму, содержание SiO_2 составляет от 87,08 до 94,52 мас. %; количество примеси оксидов железа в исследованном агрегате колеблется в пределах 0,87–0,93 мас. %.

Заключение. Подытоживая изложенный материал, следует отметить, что проведённые исследования показали большие возможности инновационных методов и средств изучения геологических коллекций. Выполненные работы следует рассматривать как вступительный пробный шаг на принципиально новом пути минералого-геохимического изучения музейных фондов. Дальнейшие исследования потребуют разработки детальной всесторонне продуманной научной программы, привлечения стабильного финансирования и широкой кооперации исследовательских коллективов, располагающих современными средствами аналитических исследований. Один из возможных путей для организации аналитической поддержки минералого-геохимического изучения музейных материалов – создание в системе вузовских учреждений новых ресурсных центров, располагающих квалифицированным персоналом и совершенной приборной базой для реализации таких исследований.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за сотрудничество и помощь в аналитических исследованиях О.А. Набелкину, заведующему лабораторией рентгено-спектрального флуоресцентного анализа ФГУП «ИМГРЭ» и разработчику оригинального программного обеспечения для калибровки портативного рентгеноспектрального анализатора, а также Т.К. Ивановой, заместителю директора Музея истории МГУ. Мы также признательны руководству компании ООО «Мелитэк» за предоставленную возможность проведения исследований на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атлас конкреций / Под ред. А.В. Македонова, Н.Н. Предтеченского. Л.: Недра, 1988. 323 с. (Всесоюз. научно-исследовательский геологический институт. Труды, новая серия, т. 340).
2. Громалова Н.А., Набелкин О.А., Чехович П.А., Иванова Т.К. Рентгенофлуоресцентная спектromетрия в практике естественнонаучного музея. Первые результаты // Матер. IX междунаучно-практ. конф. «История техники и музейное дело». Москва, 2015. С. 25–26.
3. Рындина Н.В., Ениосова Н.В., Сингх В.К. Естественнонаучные методы изучения древних металлических изделий в лабораториях кафедры археологии МГУ: достижения и перспективы // Исторические исследования. 2015. № 3. С. 292–315 (<http://www.historystudies.msu.ru/ojs2/index.php/ISIS/article/view/52>).
4. Черноруков Н.Г., Нипрук О.В. Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа. Электронное учебно-методическое пособие. Нижегородский Государственный университет, 2012. 57 с.
5. Adriaens A. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research // Spectrochimica Acta. Part B. 2005. V. 60. Pp. 1503–1516.
6. Barbera G., Barone G., Crupi V., Longo F., Majolino D., Mazzoleni P., Venuti V. Nondestructive analyses of carbonate rocks: applications and potentiality for museum materials // X-Ray Spectrometry.

2013. V. 42. Pp. 8–15.

7. Forster N., Grave P. Non-destructive PXRF analysis of museum-curated obsidian from the Near East // *J. of Archaeological Science*. 2012. V. 39. Pp. 728–736.

8. Gilg H.A., Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gatter I., Strieder A.J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite // *Mineralium Deposita*. 2003. V. 38. Pp. 1009–1025.

9. Marko F., Pivko D., Hurai V. Ruin marble: a record of fracture-controlled fluid flow and precipitation // *Geol. Quart.*, 2003. V. 47. No. 3. Pp. 241–252.

10. Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gilg H.A. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study // *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundschau)*. 2010. V. 99. Pp. 927–947.

11. Proust D., Fontaine C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities // *Geol. Magazine*. 2007. V. 144. Pp. 53–65.

12. Serra M., Borghi A., Gallo L.M., Hovorik R., Vaggelli G. Petrographic features, genesis and provenance of Pietra Paesina collections of the Regional Museum of Natural Sciences of Turin, Italy // *Period. Mineral*. 2010. Special Issue. Pp. 95–111.

13. Научно-производственная фирма ООО «Мелитэк» ([https:// www.melytec.ru](https://www.melytec.ru))

REFERENCES

1. Makedonov A.V., Predtechensky N.N. (eds.). *Atlas of nodules*. 323 p. (Leningrad: Nedra, 1988) [Vsesoyuz. nauch.-issled. geol. institut. *Trudy, novaya seriya*. 340] (in Russian).

2. Gromalova N.F., Nabelkin O.A., Chekhovich P.A., Ivanova T.K. X-ray spectrometry in natural history museum practice. Initial results. *Proceedings of the Ninth International Scientific Conference «History of technology and museum experience»*. Moscow, IIET RAN. 25–26 (2015) (in Russian).

3. Ryndina N.V., Eniosova N.V., Singh V.K. Scientific methods of a study of the metal objects at the laboratories of the Archaeological Department of the Moscow State University: achievements and future trends. *History Studies*. 3. 292–315 (2015) (<http://www.historystudies.msu.ru/ojs2/index.php/ISIS/article/view/52>) (in Russian).

4. Chernorukov N.G., Nipruk O.V. *Theory and practice of X-ray fluorescence analysis. Online manual*. 57 p. (Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 2012) (in Russian).

5. Adriaens A. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. *Spectrochimica Acta*. Part B. 60. 1503–1516 (2005).

6. Barbera G., Barone G., Crupi V., Longo F., Majolino D., Mazzoleni P., Venuti V. Nondestructive analyses of carbonate rocks: applications and potentiality for museum materials. *X-Ray Spectrometry*. V. 42. 8–15 (2013).

7. Forster N., Grave P. Non-destructive PXRF analysis of museum-curated obsidian from the Near East. *J. of Arch. Sci.* 39. 728–736 (2012).

8. Gilg H.A., Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gatter I., Strieder A.J. Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. *Mineralium Deposita*. 38. 1009–1025 (2003).

9. Marko F., Pivko D., Hurai V. Ruin marble: a record of fracture-controlled fluid flow and precipitation. *Geol. Quart.* 47 (3). 241–252 (2003).

10. Morteani G., Kostitsyn Y., Preinfalk C., Gilg H.A. The genesis of the amethyst geodes at Artigas (Uruguay) and the paleohydrology of the Guaraní aquifer: structural, geochemical, oxygen, carbon, strontium isotope and fluid inclusion study. *Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundschau)*. 99. 927–947 (2010).

11. Proust D., Fontaine C. Amethyst-bearing lava flows in the Paraná basin (Rio Grande do Sul, Brazil): cooling, vesiculation and formation of the geodic cavities. *Geol. Magazine*. 144. 53–65 (2007).

12. Serra M., Borghi A., Gallo L.M., Hovorik R., Vaggelli G. Petrographic features, genesis and provenance of Pietra Paesina collections of the Regional Museum of Natural Sciences of Turin, Italy. *Period. Mineral*. Special Issue. 95–111 (2010).

13. Scientific and Production Company Ltd. «Melitek» ([https:// www.melytec.ru](https://www.melytec.ru)).