
**МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ
КРИСТАЛЛОГРАФИЯ**

**РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ НОРТУПИТА
(ТИХИТ, МАНГАНОТИХИТ И ФЕРРОТИХИТ)**

© 2022 г. д. чл. М. Ю. Сидоров¹, *, д. чл. А. А. Компанченко¹,
Е. Н. Фомина¹, Е. Н. Козлов¹

¹Геологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия
*e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Поступила в редакцию 17.02.2022 г.

После доработки 17.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Рамановская спектроскопия тихита, манганотихита и ферротихита, входящих в группу нортупита, выявила существенные различия в положении доминирующих полос в их спектрах, особенно проявленные в полносимметричных ν_1 колебаниях анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$. Рамановские спектры манганотихита и ферротихита публикуются для этих минералов впервые. Применение данных, полученных в результате сравнительного анализа рамановских спектров, позволит отличить друг от друга тихит, манганотихит и ферротихит, что особенно актуально при исследовании микроскопических твердофазных включений, когда применение других методов затруднительно.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, тихит, манганотихит, ферротихит, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605522020046

Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния), основанная на неупругом рассеянии веществом монохроматического оптического излучения за счет взаимодействия фотонов с молекулами, ионами и кристаллической решеткой, в настоящее время широко применяется при исследовании природных минеральных образований (Щапова и др., 2012). Благодаря своему почти неразрушающему характеру и возможности проводить исследования микронных по размеру объектов *in situ*, рамановская спектроскопия позволяет решать различные задачи в кристаллографии (определение симметрии кристалла, состава, структурных параметров, природы дефектов и изоморфных замещений (Архипенко, 1975; Колесов, 2009), термобарометрии (Crespo et al., 2006; Гульбин, Васильев, 2015; Kirilova et al., 2018; Fomina et al., 2019), при диагностике флюидных и твердофазных включений в минералах (Frezzotti et al., 2012; Zeug et al., 2017; Grishina et al., 2020).

Применение рамановской спектроскопии вместе с другими методами дает возможность более полно охарактеризовать изучаемые минералы (Brooker et al., 1983; Tomić et al., 2010), при этом особенно интересные результаты получаются при комплексном исследовании минералов, для которых выявлен одинаковый мотив кристаллической структуры, состоящих из химически близких элементов и объединенных в одну группу (Mingsheng et al., 1994; Freeman et al., 2008; Wang et al., 2015; Dufresne et al., 2018; Kozlov et al., 2021). В нашем исследовании мы приводим сравнительные характеристики рамановских спектров минералов группы нортупита – тихита, манганотихита и ферротихита.

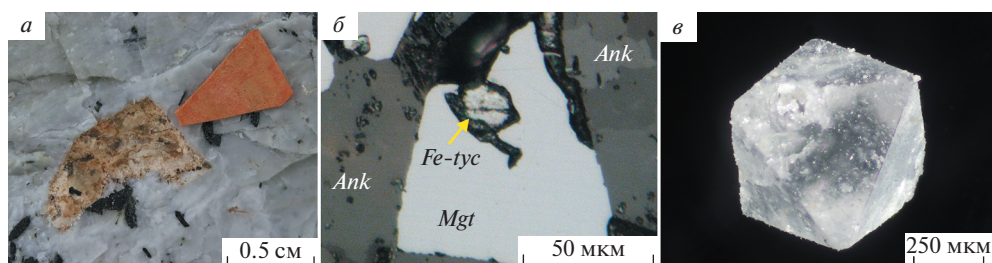


Рис. 1. Минералы группы нортупита. (а) – фотография образца манганотихита (ГИМ 6379); (б) – включение ферротихита в магнетите (Салл-50-186-1-1), изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE); (в) – фотография образца тихита (R060700). *Fe-tyc* – ферротихит, *Ank* – анкерит, *Mgt* – магнетит.

Fig. 1. Northupite group minerals: а – photograph of the manganotychite sample (GIM 6379); б – sample of the ferrotichite inclusion in magnetite (Sall-50-186-1-1), BSE image; в – photograph of tychite sample (R060700). *Fe-tyc* – ferrotichite, *Ank* – ankerite, *Mgt* – magnetite.

хита, причем для двух последних минералов, выявленных в массивах палеозойской Кольской щелочной провинции, подобные данные приводятся впервые.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образец манганотихита (ГИМ 6379, г. Аллуйв, Ловозерский массив, рис. 1, а) предоставлен Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН). Этот образец был передан в дар Музею в 2007 г. А.П. Хомяковым, первооткрывателем минерала (Хомяков и др., 1990). Несколько кристаллов манганотихита были залиты эпоксидной смолой и отполированы. Образец ферротихита обнаружен в виде единственного включения в кристалле магнетита из карбонатитовой взрывной брекчии массива Салланлатва (прозрачно-полированный шлиф Салл-50-186-1-1, рис. 1, б).

Рамановские спектры, фотографии (рис. 1, в) и рентгеноспектральные анализы тихита были взяты из международной базы данных RRUFF (Lafuente et al., 2015; URL: <https://rruff.info/Tychite/R060700>). Рамановские спектры манганотихита и ферротихита регистрировались на рамановском спектрометре EnSpectr R532 (производство ООО “Спектр-М”, ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты). Мощность лазера (с длиной волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение – $5\text{--}8\text{ см}^{-1}$, объектив микроскопа – $20\times$ (NA 0.4), время экспозиции – 500 миллисекунд, число повторений – 20, точность определения волновых чисел не превышала $\pm 1\text{ см}^{-1}$, диаметр лазерного луча около 2 мкм. Для диагностики ферротихита и определения его количественного химического состава применялся метод рентгеноспектрального анализа, который проводился в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета “Геомодель” на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС-приставкой AzTec Energy 350 (аналитик Н.С. Власенко). При обработке рамановских спектров (приведение к базовой линии, нормализация, сглаживание и поиск максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

Таблица 1. Химические составы тихита, ферротихита и манганотихита
Table 1. Chemical compositions of tychite, ferrotychite, and manganotychite

	Тихит*	Ферротихит	Манганотихит***
Na ₂ O	35.80	26.05**	32.21
MgO	15.45	3.95	1.98
FeO	0.01	16.62	6.00
MnO	0.03	2.09	15.00
CaO	0.21	–	–
SO ₃	15.30	13.91	14.13
Сумма	66.81	61.53	69.32
Коэффициенты в формулах (расчет на 4 аниона [CO ₃] ²⁻ и 4 атома O)			
Na	6.01	5.17	5.99
Mg	1.99	0.63	0.28
Fe ²⁺	–	1.42	0.48
Mn	–	0.18	1.22
Ca	0.02	–	–
S	0.99	1.08	1.02
Сумма	9.01	8.48	8.99

* Химический состав тихита взят из базы данных RRUFF (URL: <https://ruff.info/Tychite/R060700>). ** – меньшее содержание Na в составе ферротихита по сравнению с тихитом и манганотихитом объясняется “выгоранием” этого элемента при рентгеноспектральном анализе (Nielsen, Sigurdsson, 1981). *** – химический состав манганотихита взят из работы А.П. Хомякова (1990).

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ НОРТУПИТА

Минералы группы нортупита – тихит (Na₆Mg₂[CO₃]₄[SO₄]), ферротихит (Na₆Fe₂[CO₃]₄[SO₄]) и манганотихит (Na₆Mn₂[CO₃]₄[SO₄]) – относятся к классу карбонатов и включены в подкласс безводных карбонатов с добавочными анионами. Минералы этой группы характеризуются кубической сингонией и точечной группой симметрии $m\bar{3}$. В их кристаллической структуре шесть искаженных NaO₆ октаэдров, у которых общие ребра с [SO₄]-тетраэдрами связаны вершинами с треугольными группами [CO₃], которые, в свою очередь, имеют общие ребра с октаэдрами FeO₆ (ферротихит), MgO₆ (тихит) или MnO₆ (манганотихит) (Strunz, Nickel, 2002). Все минералы группы нортупита растворяются в холодной воде. Химические составы тихита, ферротихита и манганотихита приведены в табл. 1.

Тихит вместе с нортупитом, гейлюсситом, тенардитом, шайреритом и пирссонитом встречается в эвапоритовых отложениях содовых озер Невады (США) и Уганды (Keester et al., 1969), а также в мантийных ксенолитах из кимберлитов (Sharygin et al., 2016). Ферротихит обнаружен в юго-восточной части Хибинского массива в зоне щелочно-карбонатного метасоматоза по рисчорритам и ийолит-уртитам в тесной ассоциации с шортитом и бонштедтитом (Хомяков, Малиновский, 1981), а также в виде твердофазных включений в минералах из пород карбонатитовых комплексов. Манганотихит выявлен в северо-западной части Ловозерского массива (г. Аллуайв) в пегматитах и гидротермалитах агпаитового типа вместе с виллиомитом, криолитом, когаркоитом, троней, сидоренкином и шортитом (Хомяков и др., 1990).

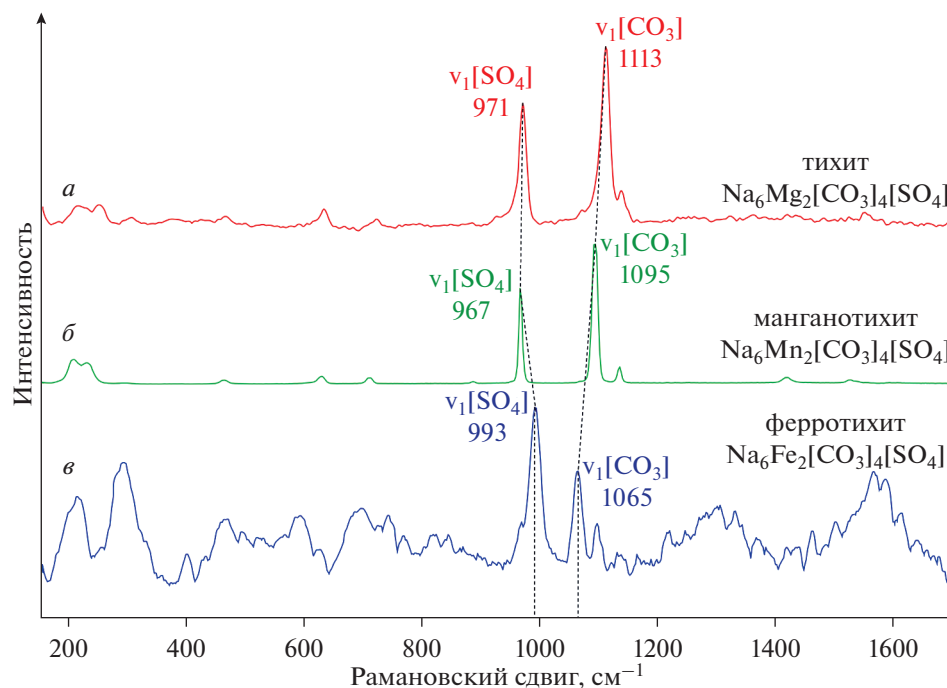


Рис. 2. Рамановские спектры минералов группы нортупита. (а) – тихит (R060700); (б) – манганотихит (ГИМ 6379); (в) – ферротихит (Салл-50-186-1-1).

Fig. 2. Raman spectra of northupite group minerals: а – tychite (R060700); б – manganotychite (GIM 6379); в – ferrotychite (Sall-50-186-1-1).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольшее количество (более 10) рамановских полос проявлено в спектрах тихита (рис. 2, а) и манганотихита (рис. 2, б), в то время как для ферротихита (рис. 2, в) были зарегистрированы только четыре основные полосы из-за того, что его включение в магнетите было выжжено лазерным лучом во время эксперимента. Выполненное нами распределение рамановских полос по видам колебаний в кристаллических решетках тихита, манганотихита и ферротихита (табл. 2) в целом совпадает с данными, приведенными для рамановских полос тихита (Schmidt et al., 2006). На спектрах тихита, манганотихита и ферротихита доминирующими являются полосы, характеризующие собственные колебания групп $[\text{CO}_3]^{2-}$ и $[\text{SO}_4]^{2-}$. Группа внутренних колебаний $[\text{CO}_3]^{2-}$ представлена полносимметричными ν_1 колебаниями в интервале $1065\text{--}1113\text{ см}^{-1}$, деформационными колебаниями ν_4 в интервале $711\text{--}722\text{ см}^{-1}$, а антисимметричные колебания ν_3 проявились только в спектре манганотихита (1419 см^{-1}) (Dufresne et al., 2018).

Области внутренних колебаний тетраэдрического аниона $[\text{SO}_4]^{2-}$ представлены полносимметричными ν_1 колебаниями в интервале $966\text{--}993\text{ см}^{-1}$, антисимметричные валентные колебания ν_3 – в интервалах $1197\text{--}1065\text{ см}^{-1}$, деформационные колебания ν_2 и ν_4 – в интервалах $455\text{--}467$ и $614\text{--}634\text{ см}^{-1}$ соответственно. Для решеточных колебаний (собственных колебаний кристаллической решетки), обусловленных колебани-

Таблица 2. Рамановские полосы для тихита, манганотихита и ферротихита (cm^{-1})
Table 2. Raman bands for tychite, manganotychite, and ferrotychite (cm^{-1})

Вид колебаний	Тихит	Манганотихит	Ферротихит
Решеточные колебания	217	209	
	233	233	
	253		
$\nu_2 [\text{SO}_4]^{2-}$	455	464	
	467		
$\nu_4 [\text{SO}_4]^{2-}$	618	614	
	634	630	
$\nu_4 [\text{CO}_3]^{2-}$	718		
	722	711	
Не опред.	926	888	
$\nu_1 [\text{SO}_4]^{2-}$	966		969
	971	967	993
$\nu_3 [\text{SO}_4]^{2-}$	1075		
	1108		
$\nu_1 [\text{CO}_3]^{2-}$	1113	1095	1065
$\nu_3 [\text{SO}_4]^{2-}$	1140	1136	1097
$\nu_3 [\text{CO}_3]^{2-}$		1419	
Не опред.	1552	1529	
Не опред.	1557	1533	

ями связей в системе “катион–кислород”, характерны интервалы 209–253 cm^{-1} (Mabrouk et al., 2013; Шукшин и др., 2019).

Наиболее ярко различия в спектрах тихита, манганотихита и ферротихита проявляются в положении полносимметричных ν_1 колебаний для анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$, причем не только в их распределении на волновой шкале, но и в относительной разнице ($\nu_1 [\text{CO}_3]^{2-} - \nu_1 [\text{SO}_4]^{2-}$), которая для тихита составляет 142 cm^{-1} , манганотихита – 128 cm^{-1} , ферротихита – 72 cm^{-1} (рис. 2). Как было показано для минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021), различия в положении рамановских полос для наиболее интенсивных колебаний в рамановских спектрах минералов, принадлежащих одной группе и отличающихся только катионами, обусловлены влиянием длин связи между катионами (Mg^{2+} для бредлеита, Mn^{2+} для сидоренкита и Fe^{2+} для бонштедтита) и атомами кислорода на колебания кристаллической структуры каждого минерала. Выявленные в нашем исследовании различия в рамановских спектрах тихита, манганотихита и ферротихита имеют такую же природу, так как в каждом из этих минералов видообразующим является только один катион (Mg^{2+} для тихита, Mn^{2+} для манганотихита, Fe^{2+} для ферротихита).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рамановский спектрометр EnSpectr R532, являющийся отечественной разработкой, по своим техническим параметрам и качеству зарегистрированных спектров не уступает аналогичным и более дорогим спектрометрам иностранного производства (например, Alpha (Thermo Fisher Scientific, США) или Horiba LabRam HR800 (Horiba, Япония—Франция)). Сравнительный анализ рамановских спектров тихита, манганотихита и ферротихита позволил выявить существенные различия в расположении доминирующих полос, особенно в положении полностью симметричных ν_1 колебаний для анионов $[\text{SO}_4]^{2-}$ и $[\text{CO}_3]^{2-}$. Полученные данные позволяют диагностировать и отличать друг от друга минералы группы нортупита методом рамановской спектроскопии, что особенно важно при изучении мельчайших включений в минералах-хозяевах, в т.ч. расположенных под поверхностью препаратов, когда применение других методов (например, рентгеноспектрального анализа) невозможно. Дальнейшие исследования будут направлены на получение полных спектров ферротихита и нортупита, изучение эффекта поляризации полос и проведение сравнительного анализа рамановских спектров для всех минералов группы нортупита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научного фонда “Механизм образования поздних редкометаллических (P3Э, Nb) карбонатитов: от магмогенерации до гипергенеза” № 19-77-10039.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архипенко Д.К. Спектроскопия и рентгенография минералов. Новосибирск. Наука. 1975. 92 с.
- Гульбин Ю.Л., Васильев Е.А. Использование рамановской спектроскопии включений кварца в гранате для оценки давления при метаморфизме // ЗРМО. 2015. Т. 144. № 6. С. 106–114.
- Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск. Издательство СО РАН, 2009. 189 с.
- Хомяков А.П., Малиновский С.М. Ферротихит $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$ – новый минерал // ЗВМО. 1981. Вып. 5. С. 600–603.
- Хомяков А.П., Бахчисарайцев А.Ю., Мартынова А.В., Паращенко Т.М. Манганотихит $\text{Na}_6\text{Mn}_2(\text{SO}_4)(\text{CO}_3)_4$ – новый минерал // ЗВМО. 1990. Вып. 5. С. 46–49.
- Шукшин В.Е., Федоров П.П., Генералов М.Е. Низкочастотные линии спектров комбинационного рассеяния света как индикатор присутствия свинца в оксидных материалах // Журн. неорганической химии. 2019. Том 64. № 11. С. 1215–1218.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Главатских С.П., Поротников А.В., Вовкотруб Э.Г. Рамановская микроспектроскопия в исследованиях структуры и дефектности минералов // Минералы: строение, свойства, метод исследования (материалы IV Всероссийской молодежной конференции). Екатеринбург. Институт геологии и геохимии УрО РАН. 2012. С. 66–67.

**Raman Spectroscopic Study of Northupite Group Minerals
(Tychite, Manganotychite, and Ferrotychite)**

M. Yu. Sidorov^{a,*}, A. A. Kompanchenko^a, E. N. Fomina^a, and E. N. Kozlov^a

^aGeological Institute, Kola Science Center RAS, Apatity, Russia

*e-mail: sidorov@geoksc.apatity.ru

Raman spectroscopic study of tychite, manganotychite, and ferrotychite, belonging to the northupite group revealed significant differences in positions of dominant bands in their spectra. These differences are especially pronounced in the totally symmetrical ν_1 vibrations of the $[\text{SO}_4]^{2-}$ and $[\text{CO}_3]^{2-}$. The Raman spectra of manganotychite and ferrotychite obtained in our study are published here for the first time. Using our data from a comparative analysis of Raman spectra will make it possible to distinguish tychite, manganotychite, and

ferrotychite. This is especially important in studying microscopic solid-phase inclusions when other methods are inapplicable.

Keywords: Raman spectroscopy, tychite, manganotychite, ferrotychite, Kola alkaline province

REFERENCES

- Arkhipenko D.K. Spectroscopic and X-ray study of minerals. Novosibirsk: Nauka, **1975**. 92 p. (in Russian).
- Brooker M.H., Sunder S., Taylor P., Lopata V.J. Infrared and Raman spectra and X-ray diffraction studies of solid lead(II) carbonates. *Can. J. Chem.* **1983**. Vol. 61. N 3. P. 494–502.
- Crespo E., Luque F.J., Barrenechea J.F., Rodas M. Influence of grinding on graphite crystallinity from experimental and natural data: implications for graphite thermometry and sample preparation. *Miner. Mag.* **2006**. Vol. 70. N 6. P. 697–707.
- Dufresne W.J.B., Ruffledt C.J., Marshall C.P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.* **2018**. Vol. 49. N 12. P. 1999–2007.
- Fomina E., Kozlov E., Lokhov K., Lokhova O., Bocharov V. Carbon sources and the graphitization of carbonaceous matter in Precambrian rocks of the Keivy Terrane (Kola Peninsula, Russia). *Minerals*. **2019**. Vol. 9. N 2.
- Freeman J.J., Wang A., Kuebler K.E., Jolliff B.L., Haskin L.A. Characterization of natural feldspars by raman spectroscopy for future planetary exploration. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. N 6. P. 1477–1500.
- Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis. *J. Geochemical Explor.* **2012**. Vol. 112. P. 1–20.
- Grishina S., Koděra P., Goryainov S., Oreshonkov A., Seryotkin Y., Šimko F., Polozov A.G. Application of Raman spectroscopy for identification of rinneite (K₃NaFeCl₆) in inclusions in minerals. *J. Raman Spectrosc.* **2020**. Vol. 51. N 12. P. 2505–2516.
- Gulbin Yu., L. Vasilyev E.A. The use of Raman spectroscopy of quartz inclusions in garnet for estimation of metamorphic pressure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2015**. Vol. 144. N 6. P. 106–114 (in Russian).
- Keester K.L., Johnson G.G., Vand V. New data on tychite. *Amer. Miner.* **1969**. Vol. 54. P. 302–305.
- Khomyakov A.P., Malinovskiy C.M. Ferrotychite Na₆Fe₂(SO₄)(CO₃)₄ – a new mineral. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1981**. N 5. P. 600–603 (in Russian).
- Khomyakov A.P., Bakhchisaraytsev A.Yu., Martynova A.V., Parashchenko T.M. Manganotychite Na₆Mn₂(SO₄)(CO₃)₄ – a new mineral. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1990**. N 5. P. 46–49 (in Russian).
- Kirilova M., Toy V., Rooney J.S., Giorgetti C., Gordon K.C., Collettini C., Takeshita T. Structural disorder of graphite and implications for graphite thermometry. *Solid Earth*. **2018**. Vol. 9. N 1. P. 223–231.
- Kolesov B.A. Raman spectroscopy in inorganic chemistry and mineralogy. Novosibirsk: SB RAS, **2009**. 189 p. (in Russian).
- Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates Na₃MCO₃PO₄ (M is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Miner.* **2021**. Vol. 33. N 3. P. 283–297.
- Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. 1. The power of databases: The RRUFF project. In: *Highlights in Mineralogical Crystallography*. **2015**. De Gruyter. P. 1–30.
- Mabrouk K.B., Kauffmann T.H., Aroui H., Fontana M.D. Raman study of cation effect on sulfate vibration modes in solid state and in aqueous solutions. *J. Raman Spectrosc.* **2013**. Vol. 44. P. 1603–1608.
- Mingsheng P., Mao H.K., Dien L., Chao E.C.T. Raman spectroscopy of garnet-group minerals. *Chinese J. Geochem.* **1994**. Vol. 13. N 2. P. 176–183.
- Nielsen C.H., Sigurdsson H. Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *Amer. Miner.* **1981**. Vol. 66. P. 547–552.
- Schmidt G.R., Reynard J., Yang H., Downs R.T. Tychite, Na₆Mg₂(SO₄)(CO₃)₄: structure analysis and Raman spectroscopic data. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online*. **2006**. Vol. 62. N 10. P. i207–i209.
- Sharygin I.S., Golovin A. V., Korsakov A. V., Pokhilenko N.P. Tychite in mantle xenoliths from kimberlites: The first find and a new genetic type. *Dokl. Earth Sci.* **2016**. Vol. 467. N 1. P. 270–274.
- Shchapova Yu.V., Votykov S.L., Glavatskikh S.P., Porotnikov A.V., Voykotrub E.G. Raman microspectroscopy in studies of the structure and defectiveness of minerals. In: *Minerals: structure, properties, research method (Proc. of the IV All-Russian Youth Conf.)*. Ekaterinburg: IGG UB RAS, **2012**. P. 66–67 (in Russian).
- Shukshin V.E., Fedorov P.P., Generalov M.E. Low-frequency lines of Raman spectra as an indicator of the presence of lead in oxide materials. *Russ. J. Inorg. Chem.* **2019**. Vol. 64. N 11. P. 1215–1218 (in Russian).

Strunz H., Nickel E.H. Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.

Tomić Z., Makreski P., Gajić B. Identification and spectra–structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction. *J. Raman Spectrosc.* **2010**. Vol. 41. N 5. P. 582–586.

Tychite R060700. *RRUFF database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*. URL: <https://rruff.info/Tychite/R060700> (Date accessed site: 15th December **2021**).

Wang A., Freeman J.J., Jolliff B.L. Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *J. Raman Spectrosc.* **2015**. Vol. 46. N 10. P. 829–845.

Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**. Vol. 43. P. 1126–1128.

Zeug M., Vargas R.A.I., Nasdala L. Spectroscopic study of inclusions in gem corundum from Mercaderes, Cauca, Colombia. *Phys. Chem. Miner.* **2017**. Vol. 44 P. 221–233.