

Санкт-Петербургский государственный университет

БРАЖНИКОВА Анастасия Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

Кристаллохимия силикатов горелых отвалов Челябинского угольного бассейна

Уровень образования: магистратура

Направление *05.04.01 «Геология»*

Основная образовательная программа *ВМ.5515 «Геология»*

Научный руководитель:

Старший преподаватель кафедры кристаллографии СПбГУ,
к.г.-м.н. Авдонцева Маргарита Сергеевна

Рецензент:

Старший научный сотрудник ФГБУН ИВиС ДВО РАН,
к.г.-м.н. Житова Елена Сергеевна

Санкт-Петербург

2022

Оглавление

Введение	1
Литературный обзор	3
<i>Процесс техногенеза</i>	<i>3</i>
<i>Горение угля в мире</i>	<i>5</i>
<i>Челябинский угольный бассейн</i>	<i>7</i>
<i>Силикаты</i>	<i>13</i>
<i>Исследуемые силикаты</i>	<i>14</i>
Методы	19
<i>Спектроскопия комбинационного рассеяния</i>	<i>19</i>
<i>Методы дифракции рентгеновских лучей</i>	<i>20</i>
<i>Рентгеноспектральный метод микронзондового анализа</i>	<i>23</i>
Проведение эксперимента	24
<i>Образцы</i>	<i>24</i>
<i>Электронно-зондовый микроанализ</i>	<i>26</i>
<i>Спектроскопия комбинационного рассеяния света</i>	<i>27</i>
<i>Высокотемпературная терморентгенография</i>	<i>27</i>
<i>Рентгеноструктурный анализ</i>	<i>27</i>
Результаты и интерпретация	29
<i>Куспидин</i>	<i>29</i>
<i>Альбовит</i>	<i>34</i>
<i>Кутюхинит</i>	<i>39</i>
<i>Ритмит</i>	<i>45</i>
Заключение	51
Список литературы	53
Приложение	59
<i>Образец № 055Е-38</i>	<i>59</i>
<i>Образец № 054-367</i>	<i>62</i>

<i>Образец № 10</i>	65
<i>Образец № 0107-21А-8Г</i>	68
<i>Образец № 055Е-27</i>	71
<i>Образец № 054-456</i>	74

Введение

Исследование кристаллохимических особенностей техногенных силикатов, образовавшихся в уникальных условиях горелых отвалов Челябинского угольного бассейна, имеет важную роль в развитии кристаллохимии, минералогии, геологии, экологии и материаловедения.

Горение отвалов угольных бассейнов издавна привлекало внимание ученых, что связано в первую очередь с уникальностью условий, в которых происходит процесс минералообразования. К 80-м годам двадцатого века были детально изучены минеральные фазы горелых отвалов Кладно (Чехия), Восточной Пенсильвании (США), Донецкого и Львовского угольных бассейнов (Украина), но отвалы Челябинского угольного бассейна были абсолютно не затронуты. Минералогические исследования терриконов Челябинского угольного бассейна были начаты Б.В. Чесноковым в 1982 году и успешно продвигались его коллегами. За время работы было обнаружено более двухсот минералов и минералоподобных фаз, при этом 50 из них были описаны впервые. Восемь из них были утверждены как минералы: баженовит $\text{CaS}_5 \cdot \text{CaS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, годовиковит $\text{NH}_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})(\text{SO}_4)_2$, дмиштейнбергит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, ефремовит $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, рорисит CaClF , святославит $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_8]$, сребродольскит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ и флюорэллестадит $\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3]_6\text{F}_2$. В последствии долгое время Международная Минералогическая ассоциация (IMA) не признавала «антропогенные» минералы.

В настоящее время современное оборудование позволяет более детально изучить специфику минерализаций техногенных отложений. Техногенные процессы, протекающие в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, можно сравнить с природными процессами минералообразования: природные угольные пожары (Рават, Фан-Ягнобское месторождение угля, Таджикистан) и вулканические фумаролы (Толбачик, Везувий и другие). Значит, в схожих условиях мы можем наблюдать аналогичные образования минеральных фаз, что подчеркивает актуальность и значимость данных исследований. Стоит также отметить, что в настоящее время, согласно регламенту Международной Минералогической Ассоциации, если явление самопроизвольного возгорания угля является очевидным, то минералоподобные фазы можно утверждать, как новые минералы.

Главной целью данной выпускной дипломной работы является исследование кристаллохимических особенностей техногенных силикатов горелых отвалов Челябинского угольного бассейна.

Выделены следующие задачи, с помощью которых цель была достигнута:

- Анализ литературных данных;
- Отбор образцов поли и монокристаллов, необходимых для исследования;

- Исследование образцов методами рентгеновской дифракции, методами высокотемпературной терморентгенографии, методами КР и методами микронзондового анализа;
- Обработка экспериментальных данных и изучение структурных особенностей техногенных силикатов;
- Интерпретация результатов, в том числе, соотнесение с литературными данными.

Литературный обзор

Процесс техногенеза

Находящийся в терриконах уголь склонен к процессу самовозгорания, формируя с вмещающими породами специфическую техногенную минеральную ассоциацию. Такое вторичное минералообразование на угольных отвалах обладает необычно высокими температурами (до 1200°C) и способствует образованию угольных минеральных фаз, в том числе и метастабильных полиморфных модификаций, распространенных в природе минералов.

Горение угля в отвалах значительно влияет на экологию (Finkelman, 2004; Carras et al., 2009). Это связано с высоким содержанием летучих компонентов, таких как As, F, Hg, Se. Они часто встречаются в залежах угля и в процессе самовозгорания улетучиваются в атмосферу (Finkelman, 2004). Таким образом, изучение процессов горения отвалов является важным не только с научной точки зрения, но и с прикладной.

Почему же происходит самовозгорание отвалов?

Самовозгорание обусловлено рядом факторов:

1) Свободный доступ кислорода внутрь тела отвала, что вызвано наличием крутых склонов и достаточным количеством межбломочного пространства.

2) Протекание окислительных процессов внутри отвалов, в результате которого происходит выделение тепла, способствующее разогреву пород в отвале. Источником данного тепла является процесс увлажнения и высыхания (Banerjee, 1981, Moxon and Richardson, 1985). Тепло, поступающее при процессе окисления неорганики – пирита, может быть главным фактором, необходимым для начала самовоспламенения. Также может влиять на процесс техногенеза наличие серы.

Главные техногенные минеральные ассоциации горелых отвалов Челябинского угольного бассейна можно связать в большей степени с процессом окисления угля, но также можно выделить ассоциации, сформированные при окисления серы и возможных неорганических составляющих первичных пород.

Рассмотрим факторы, влияющие на развитие процессов самовозгорания угля (Querol, 2008):

1) Главный фактор – наличие влаги, с развитием стадий высыхания. На стадиях высыхания увеличивается пористость угольной массы.

2) Скорость окисления угля увеличивается с ростом внешней температуры, то есть необходим теплый климат для развития процессов техногенного минералообразования.

3) Теплопроводность угля также влияет на возможность формирования процесса самовоспламенения, уголь выполняет функцию передачи и накопления тепла,

возникающего при процессе окисления. Наличие массивных толщ угля увеличивает вероятность развития процесса техногенного минералообразования.

Таким образом, наличие раздробленной массивной угольной толщи – то есть отвалов, в процессе окисления дает возможность развиваться процессам самовозгорания и последующего формирования техногенных минеральных ассоциаций. Следовательно, в отвалах углистый материал находится в измельченном виде, именно поэтому отвалы подвержены горению в большей степени, нежели исходные угольные толщ.

Выделяется несколько стадий окисление угля (Banerjee, 1981):

- 1) Выделение тепла при физической адсорбции;
- 2) Химическая сорбция при температуре выше 50°C и образование оксидов и гидрооксидов;
- 3) При температуре 70°C происходит разрушение окси-углеводородов;
- 4) Самовозгорание при достаточном количестве тепла и температуры до 150°C;
- 5) Резкий рост температуры до 1200 °C.

Наличие в породах кремнезема, гематита и муллита доказывает, что температура горения может достигать 1200°C.

Актуальность данного исследования заключалось в изучении фаз, образовавшихся в уникальных условиях горелых отвалов угольного бассейна. Изучение этих фаз необходимо для получения новой информации о кристаллизации в метастабильных условиях, которые сопровождаются процессы техногенеза.

Подобные техногенные ассоциации помимо Челябинского угольного бассейна встречаются также в Чехии вблизи города Кладно, в отвалах Кизеловского угольного бассейна (Потапов и др., 2007), на Кузбассе в отвалах Кузнецкого угольного бассейна (Брагина, 2013) и других угольных бассейнах мира. В природе также обнаружены аналогичные процессы – пирометаморфизм (провинция Хатрурим), фумарольные образования (Камчатка), Раватские пожары в Таджикистане с образованием фаялит-секанинитовых паралав (Романовский, 1882; Корженевский, 1913; Ермаков, 1935; Вадило, 1958; Шарыгин и др., 2009).

Горение угля в мире

Рассмотрим кратко наиболее интересные примеры природных и техногенных процессов: процессы пирометаморфизма – формация Хатурим, также Раватский пожар в Таджикистане и техногенез угольных бассейнов Кладно.

Формация Хатурим (Израиль) – уникальный комплекс, расположенный на территории Израиля и Иордании. Метаморфические породы формации Хатурим образовались в ходе пирометаморфизма карбонатно-силикатного субстрата. Данные породы схожи по разнообразию новых минеральных видов с техногенными горельниками. Породы данной провинции подразделяются на неметаморфогенный протолит (карбонат-силикатные осадочные породы с присутствием битуминозных разновидностей, что являлось топливом для пожаров (Cisowski and Fuller, 1986)) и метаморфические породы, возникающие при высоких температурах (500-1000 °C) и низком давлении и реакцией декарбонизации и взаимодействия с дегидратированным силикатным веществом (Сокол и др., 2005). На настоящий момент в формации Хатурим описано более двухсот минеральных видов.

Известный Раватский пожар (долина р. Ягноб) приурочен к Фан-Ягнобскому угольному месторождению (Таджикистан) – его горение происходит уже на протяжении двух тысяч лет. Благодаря этому из возгонов добывается нашатырь и квасцы, именно поэтому исследование Раватского пожара имело особо важную роль. В целом, в данных фумаролах найдено более 20 новых минеральных видов. Идеальные геологические и геоморфологические условия говорят о всех предпосылках образования пожара на протяжении плиоцен-четвертичного периода, осложнилось развитие этого пожара наличием оледенений и областей устойчивого поднятия (Добрецов и др., 2001). Возникновение пожаров, а вместе с ним паралав и фумаролов, возможно только в период оттаивания ледниковых отложений, поэтому в современное время ученые наблюдают за природным процессом горения угля (Шарыгин и др., 2009). На настоящий момент зона горелых пород имеет протяженность около десяти километров и охватывает часть западной и почти всю центральную части месторождения. В горелых породах Раватского пожара было найдено более двухсот минеральных видов, часть из которых перекликалась с горелыми породами Челябинского угольного бассейна: годовиковит, нашатырь и другие.

В Чехии, вблизи поселка Кладно, находится множество отвалов угольных бассейнов, горение которых датируется девятнадцатым и восемнадцатым веками (Reuss, 1793; Kobell, 1853), множество «антропогенных» минералов, найденных на территории Чехии, были утверждены как новые: кладноит (Rost, 1942), коктаит (Sekanina, 1948), летовицит (Sekanina, 1932), ростит (Cech, 1979) и другие. Горение двух отвалов вблизи

Кладно до 2002 года было самостоятельным процессом, сопровождалось пирометаморфизмом и образованием на поверхности корок соли и фумарол, содержащих сульфаты. Процесс горения происходил за счет нахождения в отвалах горючего угля и углеродистого сланца. В пирометаморфических отвалах отсутствовали признаки паралав, о чем свидетельствует развитие клинкеров, используемых в керамической промышленности (Žáček and Skala, 2015). В горелых породах Кладно было найдено более 50 новых минеральных видов (Rost, 1937, 1942; Žáček, 1988, 1991, 1997, 1998; Žáček and Povondra, 1988).

Челябинский угольный бассейн

Челябинский угольный бассейн является основным источником добычи угля на восточном склоне Урала, он расположен восточнее города Челябинск. Находящийся в терриконах уголь склонен к процессу самовозгорания, формируя с вмещающими породами специфическую техногенную минеральную ассоциацию. Изначально неоднородная по гранулометрическому и химическому составу масса складывается в отвалах угледобычи, в ней зачастую преобладают глинистые и карбонатные породы с большим количеством угля и углистого вещества. Помимо этого, присутствуют обломки производства – объекты из черных и цветных металлов, куски современного дерева, осколки стекла и пластмассы и многое другое. Активизацией техногенеза становится повышение температуры вследствие окисления и самовозгорания остаточного угля под действием богатых кислородом атмосферных осадков. Так как отвал угледобычи неоднороден по химическому и гранулометрическому составу, то и содержание кислорода в разных участках отвалов различно от избытка до недостатка, что говорит о трансформации не только в окислительных, но и восстановительных условиях (Чесноков и др., 2008).



Рисунок 1. Фотография террикона шахты №50 (август 2021 года).



Рисунок 2. Фотография террикона Центральной обогатительной фабрики (август 2021 года)



Рисунок 3. Фотография террикона Групповой обогатительной фабрики (август 2021 года).

По Б.В. Чеснокову в горелых отвалах выделяется четыре главных типа минерализации, где в каждом объединены продукты преобразования разных по составу компонентов исходной массы отвалов в примерно одинаковых Т-рО₂ условиях (Чесноков, 2005; Чесноков и др. 1985; Чесноков и др., 1987; Чесноков и Щербакова, 1991):

- 1) Горелых пород;
- 2) Черных блоков;
- 3) Фумарол;
- 4) Выветривания.

Рассмотрим характеристики каждого типа.

1) Самый распространенный тип минерализации горелых отвалов Челябинского угольного бассейна – минерализация горелых пород. Состоит из продуктов окислительного обжига глинистой и карбонатной массы. В отвалах термические преобразования протекают в среде с избыточным кислородом при температурах 500-900°C (Нишанбаев, 2001; Сокол, 2003; Чесноков и Щербакова, 1991; Щербакова и др., 2007), где глинистые породы трансформируются в розовый, красный или вишневый горельник (рис. 1-3), цвет которого зависит от содержания и дисперсности гематита. Гематит – минерал-маркер окислительного процесса. Большинство новообразованных минеральных фаз являются продуктами твердофазных реакций, закономерно сменяющих друг друга с повышением температуры системы (Чесноков и др., 2008).

Важные минеральные ассоциации – индикаторы температурных интервалов:

- 1) 500-600°C – кварц + полевошпат + реликты глинистых минералов и хлоритов;
- 2) 600-700°C – кварц + полевошпат;
- 3) 700-870°C – кварц + муллит;
- 4) > 870°C – тридимит + муллит.

Ассоциации, содержащие кордиерит, устойчивы при температурах, превышающих 600°C.

Обжиг сидеритов образует буро-черную шлакоподобную массу с пузыристой поверхностью, состоящей из гематита и магнетита (Чесноков и Щербакова, 1991).

Обжиг доломитов формирует необычные образования, так как доломиты были в кусках окаменелого дерева, которые в больших количествах встречаются в отвалах Копейского района. Температурное разложение таких образований происходит в окисленных условиях и температурой 500-800°C и носит ступенчатый характер. Новообразованные минеральные фазы слагают отдельные части горельника и имеют необычную форму, такие агрегаты Б.В. Чесноков назвал «орехами» (Чесноков и др., 1985). Эти агрегаты имеют ангидритовую скорлупу, внешняя поверхность которой покрыта

вросшими обломками горельника и ярко выраженное ядро, состоящее из оксидов кальция, магния и железа, а также их производных.

Технический мусор также претерпевает температурные изменения, где металлические предметы из стали и железа замещаются оксидами железа вплоть до полного замещения и образования псевдоморфоз (Чесноков и др., 2008).

В горелых породах обнаружено 95 минеральных видов, среди которых 60 встречаются только в данном типе минерализации (Чесноков, 2005).

2) Образование минерализации черных блоков связывают с резко восстановительными условиями высоких температур 500-900°C (Чесноков и др., 1985; Чесноков и Щербакова, 1991). Черные блоки – крупные (до десятков метров) образования сложного состава, которые концентрируются внутри отвала со смещением в подветренную сторону и выделяются на фоне основного горельника (рис. 3).

В условиях недостатка кислорода возможна сухая перегонка угля и углистых веществ с дальнейшим сгоранием летучих продуктов перегонки, последующей углеродизацией карбонатов, где происходит восстановление элементов из оксидов. Процесс углеродизации обратим и, попадая в окислительные условия, выделяется вновь образовавшийся углерод. Он пропитывает рыхлый материал черных блоков и придает ему ожидаемую окраску графитного цвета, стабилизируя резко восстановительную среду (Чесноков и др., 2008).

При термогенерации сидеритов образуются моносulfиды и оксиды железа, поры в которых заполнены углеродной массой (Чесноков и Щербакова, 1991).

Обломки окаменелого дерева преобразуются в параллельно-волокнистые углеродистые агрегаты.

При прокаливании глинистых пород в восстановительных условиях проходят аналогичные реакции, что и в окислительных условиях, только образуются недосыщенные кислородом минеральные фазы – оливины. Индикатором недосыщенной кислородом среды служит наличие углеродистой фазы в низкотемпературных условиях или графита в высокотемпературных условиях (Чесноков и др., 2008).

Уголь и фрагменты древесины в условиях недосыщенности кислорода подвергаются процессам сходным с сухой перегонкой, где отделяются летучие компоненты и от угля остается вещество схожее с шунгитом, а древесина превращается в древесный уголь, на котором кристаллизуется графит, троилит и другие минералы (Чесноков и Щербакова, 1991).

Технический мусор - металлические предметы в восстановительных условиях преобразуются в карбиды, моносulfиды и оксиды железа.

В черных блоках обнаружено около 60 минеральных видов, из которых 30 минеральных видов не отмечается в других типах минерализации (Чесноков и др., 2008).

3) Минерализация отвальных fumarol встречается на хребтах и вершинах термически активных отвалов и также наблюдаются выходы горячих газов и кристаллизации из них корок, отличающихся по химизму fumarol. Техногенные fumarol являются современным аналогом вулканических fumarol Камчатки.

В образовании минерализации отвальных fumarol главную роль имеют летучие соединения серы, хлора, азота, водорода и углерода. Новообразованные минеральные виды кристаллизуются из газовой вазы или возникают в процессе реакции газа и твердых веществ отвальной массы (рис. 4) (Чесноков и др., 2008).



Рисунок 4. Фотография современных нашатырных fumarol Коржинского района (август 2021 года).

4) Тип минерализации выветривания: составляют продукты изменения минеральных ассоциаций предыдущих трех типов под действием процессов гипергенеза (Чесноков, 2005; Чесноков и др., 1985; Чесноков и Щербакова, 1991; Щербакова, 1989).

Породы, сформировавшиеся в условиях окислительного обжига (1 тип), достаточно устойчивы к гипергенезу, за исключением оксидов кальция и магния, которые преобразуются в гидроксиды или гидрокарбонаты. Однако породы, образовавшиеся в восстановительных обстановках обжига (2 тип), полностью изменяются при процессах выветривания – окисляются и гидратируются. Фумарольные отложения (3 тип) с различной степенью гидратируются и переотлагаются в виде кристаллогидратов с различным содержанием воды (Чесноков и др., 2008).

Гипергенный тип минерализации насчитывает порядка 50 минеральных видов – это, прежде всего, минералы, содержащие кристаллизационную или конституционную воду, где количество этой воды определяется температурой и pH (Чесноков и др., 2008).

Силикаты

Класс силикатов относится к самым распространенным и многочисленным своим минералогическим разнообразием минералам. По А.Е. Ферсману, 75% силикатов приходится на объем земной коры, где 40-45% - самые распространенные минералы полевые шпаты, далее по распространенности следуют слюды, пироксены, амфиболы и прочие. Силикаты являются порообразующими минералами в магматических и метаморфических породах, в осадочных же породах являются реликтовыми или вновь образованными. Многие силикаты имеют непостоянный состав в связи с наличием большого количества изоморфных примесей (Ананьева, 2011).

К главным химическим элементам силикатов относят Si, Al, K, Na, Ca, Mg, Fe, Mn, Be, Zr, Ti, O, F, B, H. Во всех силикатах главной структурной единицей является кремнекислородный тетраэдр $[\text{SiO}_4]^{4-}$ - это анионный комплекс, где атом кремния окружен четырьмя атомами кислорода. Эти ковалентные связи сильны, о чем говорит постоянное расположение кислорода в вершинах тетраэдра, имеющего почти строго постоянные длины связей. Алюминий может замещать кремний и также образовывать подобные анионные комплексы $[\text{AlO}_4]^{5-}$, кроме того, он может быть и катионом, образуя совместно с кремнием алюмосиликаты. Дополнительно в силикатах могут присутствовать летучие компоненты – Cl^- , F^- , OH^- , $(\text{CO}_3)^{2-}$ (Ананьева, 2011).

Классификация силикатов основана на кристаллохимических особенностях структуры – типе сочленения кремнекислородных тетраэдров. Кремнекислородные тетраэдры могут существовать как самостоятельные структурные единицы, либо же сочленяться вершинами, образуя звенья. В связи с этим выделяют островные, кольцевые, цепочечные, ленточные, слоистые и каркасные подклассы силикатов (Ананьева, 2011).

Исследуемые силикаты

Техногенный процесс, протекающий в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, можно сравнить с природными процессами минералообразования: природные угольные пожары (Рават, Фан-Ягнобское месторождение угля, Таджикистан) и вулканические фумаролы (Толбачик, Везувий и другие). То есть в схожих условиях можно наблюдать аналогичные минеральные ассоциации, что говорит об актуальности исследования техногенеза.

В доказательство можно отнести, что ранее исследованные фазы горелых отвалов были позднее обнаружены на других месторождениях и утверждены как минералы:

1) Кумтюбеит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ (Galuskina et al., 2009) является аналогом техногенного кутюхинита (Чесноков и др., 2008);

2) Хармунит CaFe_2O_4 (Galuskina et al., 2014) аналогом ацикулита (Чесноков и др., 2008);

3) Гьяраит $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Rossi et al., 2014) аналогом мезогидрита (Чесноков и др., 2008);

4) Антропогенный стеклит $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ был обнаружен на отвалах Челябинского угольного бассейна (Chesnokov et al., 1995), а также в угольных шахтах Пенсильвании (Larham et al., 1980), позднее он был утвержден как новый минерал с прежним названием стеклит (Мурашко и др., 2012);

5) Копейскит $(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обнаруженный Б.В. Чесноковым, признан идентичным ранее известному минералу кремерзиту (фумаролы Везувия).

В ходе исследования техногенного горения отвалов Челябинского угольного бассейна Борис Валентинович Чесноков собрал свою многочисленную коллекцию минералов, образованных при процессе горения терриконов, среди которых были обнаружены новые минералы. В этой коллекции было и немало силикатов (таб. 1).

Таблица 1. Силикаты, обнаруженные в отвалах Челябинского угольного бассейна (исследуемые силикаты в данной работе подчеркнуты).

Название минерала	Формула	Статья, где данный минерал описан
Форстерит	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Оливин	$(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$	Чесноков и др. 1987.
Фаялит	$\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$	Чесноков и др. 1987.

Продолжение таблицы 1.

Название минерала	Формула	Статья, где данный минерал описан
Феррифаялит	$(\square_{0,49}\text{Fe}_{0,51})\text{Fe}^{3+}_1[\text{SiO}_4]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Норбергит	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\text{MgF}_2$	Чесноков и др. 1987; Чесноков и др, 1996. –
Хондродит	$2\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\text{MgF}_2$	Чесноков и Щербакова, 1991; Чесноков и др., 1996.
Гумит	$3\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\text{MgF}_2$	Чесноков и др., 1996.
Клиногумит	$4\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]\text{MgF}_2$	Чесноков и др., 1996.
Андалузит	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}_2$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Топаз	$\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{F}_2$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Монтичеллит	$\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$	Чесноков и Бушмакин, 1995.
Кишштейнит	$\text{CaFe}^{2+}[\text{SiO}_4]$	Сокол, 2003.
Гроссуляр-андрадит	$\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{SiO}_4]_3$	Чесноков и др., 1987.
Гибшит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}(\text{OH})_{4x}$	Чесноков и др., 1993.
Хлоргибшит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_{3-x}\text{Cl}_{4x}$	Чесноков и др., 1994; Чесноков и Бушмакин, 1995.
Игумновит	$\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_2\text{Cl}_4$	Чесноков и др., 1994.
Ларнит	$\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$	Чесноков и др., 1987.
Подногинит	$\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$	Чесноков и др., 1993.
Ранкинит	$\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Сокол, 2003.
Спуррит	$\text{Ca}_4[\text{SiO}_4] \cdot \text{CaCO}_3$	Чесноков и др., 1987.
Рукавишниковит	$\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{CaSO}_4$	Чесноков и др., 1993.
<u>Кутюхинит</u>	$\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{CaF}_2$	Чесноков и др., 1993.
<u>Ритмит</u>	$\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot 3\text{CaCl}_2$	Чесноков и др., 1994.
<u>Альбовит</u>	$\text{Ca}_2[\text{SiO}_4] \cdot \text{CaCl}_2$	Чесноков и др., 1993.

Продолжение таблицы 1.

Название минерала	Формула	Статья, где данный минерал описан
Титанит	$\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$	Чесноков и Щербакова, 1991.
<u>Куспидин</u>	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$	Чесноков и др., 1993.
Хлоркуспидин	$\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{F},\text{Cl})_2$	Чесноков и др., 1995.
Афанасьеваит	$\text{Ca}_8[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\cdot\text{Cl}_2\text{O}$	Чесноков и др., 1993.
Чесофиит	$\text{Ca}_9[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\cdot\text{CaCl}_2$	Чесноков и др., 1994.
Геленит	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$	Сокол, 2003.
Мелилит	$(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$	Чесноков и др., 1985; Чесноков и др., 1987.
Кордиерит	$\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	Чесноков и др., 1987.
Индиалит	$\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Секанинаит	$(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	Чесноков и др., 1993.
Осумилит	$\text{KMg}_2\text{Al}_3[(\text{Si},\text{Al})_{12}\text{O}_{30}]$	Чесноков и др., 1991.
Энастатит	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Сокол, 2003.
Гиперстен	$(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Клиноэнстатит	$\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Чесноков и Щербакова, 1991; Сокол, 2003.
Пижонит	$(\text{Mg},\text{Fe},\text{Ca})(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Сокол, 2003
Диопсид	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Чесноков, 1997.
Салит	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Геденбергит	$\text{CaFe}^{2+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Сокол, 2003.
Йохансенит	$\text{CaMn}[\text{Si}_2\text{O}_7]$	Чесноков, 1997.
Эссенеит	$\text{CaFe}^{3+}[\text{SiAlO}_6]$	Чесноков и др., 1991.
Авгит	$(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$	Чесноков и др., 1985; Сокол, 2003.
Фассаит	$\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$	Чесноков и Щербакова, 1991.

Продолжение таблицы 1.

Название минерала	Формула	Статья, где данный минерал описан
Эгирин	$\text{NaFe}^{3+}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Волластонит	CaSiO_3	Чесноков и др., 1985; Чесноков и др., 1987.
Муллит	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	Чесноков и др., 1987.
Флюороомагнезиога стингсит	$(\text{K,Ca,Na})_{1-x}\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe,Al})_5[\text{Si}_3\text{AlO}_{11}]_2\text{F}_2$	Чесноков и др., 1992.
Фторомагнезиальная роговая обманка	$(\text{Na,K})_{1-x}\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]\text{F}_2$	Чесноков и др., 1992.
Рёнит	$\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg,Ti})_6(\text{Si,Al})_6\text{O}_{20}$	Чесноков, 1997.
Лейкоренит	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{3+},\text{Al})_6(\text{Si,Al})_6\text{O}_{20}$	Чесноков и др., 1994.
Фторфлогопит	$\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$	Чесноков и Щербакова, 1991; Чесноков, 2005.
Биотит	$\text{K}(\text{Mg,Fe})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Гиролит	$\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Лейцит	$\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	Чесноков и др., 1987.
Санидин	$(\text{K,Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	Чесноков и Щербакова, 1991.
Анортит	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Чесноков и др., 1985; Чесноков и др., 1987.
Святославит	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Чесноков и др., 1989.
Дмиштейнбергит	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	Чесноков и др., 1990.
Челябинскит	$[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}][\text{SO}_4, \text{CO}_3]_2$	Чесноков и др., 1987.

В ходе исследования силикатов помимо классических амфиболов и пироксенов были изучены куспидин, альбовит, кутюхинит и ритмит:

Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$ впервые в 1990 году обнаружен Е.П. Щербаковой в силикатных корках орехов. Образует тонкокристаллические скопления в сульфатно-силикатных корках вокруг обожженных обломков окаменелого дерева.

Альбовит $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4] \cdot \text{CaCl}_2$ впервые найден Б.В. Чесноковым на терриконе шахты № 42 в 1986 году. Исследован и определен как новый минерал и аналог синтетического $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$. Слагает плотное зернистое ядро в обломках измененного окаменелого дерева. Образуется при реакции кварца карбонатной матрицы в условиях температур порядка 800°C и присутствия хлористых газов.

Кутюхинит $\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot \text{CaF}_2$ впервые обнаружен Б.В. Чесноковым на северном терриконе шахты № 44 в 1982 году. Изучен как новый фторосиликат кальция, природный аналог промышленного кальциевого фтор хондродита – кумтюбиита. Образует мелкозернистые скопления внутри ангидритовой корки орехов, сформированных при горении обломков окаменелого дерева.

Ритмит $\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot 3\text{CaCl}$ исследован Б.В. Чесноковым в образцах, отобранных совместно с С.В. Ефремовым на терриконе шахты 45 в 1986 году. Определен Б.В. Чесноковым как новый минерал, хлоросиликат кальция, и указан в списке минералов КНМ ММА 2007 года с пометкой Н – Hypotetical Mineral (Nickel and Nichols, 2007). Ритмит образует крупнозернистые мрамороподобные агрегаты в глыбах, содержащих обломки различных пород (аргиллитов, углеродсодержащего окаменелого дерева, шунгитов и другие), пропитанных хлоридами (Чесноков и др., 2008).

Методы

В данной исследовательской работе используются методы спектроскопии комбинационного рассеяния, рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной терморентгенографии и микронзондового анализа.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния – спектральный метод изучения колебательных, вращательных мод вещества, основанный на неупругом (комбинационном) рассеянии монохроматического света (Калюжный С. В., 2010).

Суть метода: регистрация спектральных линий излучения, рассеянного веществом. Данные линии отсутствуют в спектре первичного возбуждения и соответствуют определенным колебаниям групп атомов вещества (Калюжный С. В., 2010). Облучается образец лазером, и рассеянное им излучение разлагается на спектр по длинам волн (рис. 5).

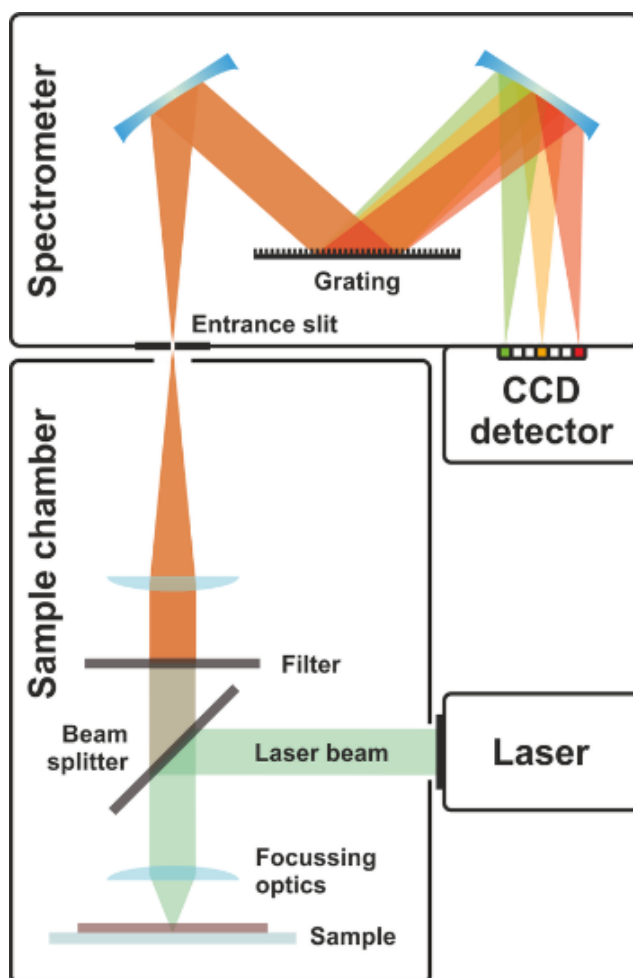


Рисунок 5. Схема КР-спектрометра (Schmid and Dariz, 2019).

Методы дифракции рентгеновских лучей

Методы дифракции рентгеновских лучей основан на рассеянии рентгеновских лучей кристаллическим веществом, где из начального пучка лучей возникают вторичные отклоненные пучки с идентичной длиной волны, возникшие вследствие взаимодействия начальных рентгеновских лучей с электронами вещества (Боровский И. Б., 1956).

Суть метода: образец помещается в пучок излучения, измеряется дифракция образца при помощи плоского детектора. Полученные дифракционные картины (рис. 6) далее преобразовываются в дифракционные профили (рис. 7). Профили анализируются при помощи условия Брэгга-Вульфа. Данное условие определяет направление максимумов дифракции упруго рассеянного на образце рентгеновского излучения: $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ (где d – межплоскостное расстояние, θ – угол скольжения, n – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны). Для изучаемых образцов использовался метод высокотемпературной терморентгенографии поликристаллических образцов ($\lambda = \text{const}$) (рис. 8), где в камеру также помещается устройство нагрева.

Данный метод исследования позволяет получить температуру фазового перехода и эволюцию образца при нагреве. Визуально можно заметить изменение дифракционного профиля с повышением температуры. Отметить точную температуру фазового перехода можно по смещению зависимости параметров ячейки исследуемого минерала от температуры. Для количественной оценки термического расширения исследуемого объекта анализируются температурные зависимости параметров ячейки и рассчитываются коэффициенты термического расширения, далее строятся поверхности распределения этих коэффициентов в структуре и сопоставляют их с особенностями кристаллической структуры.

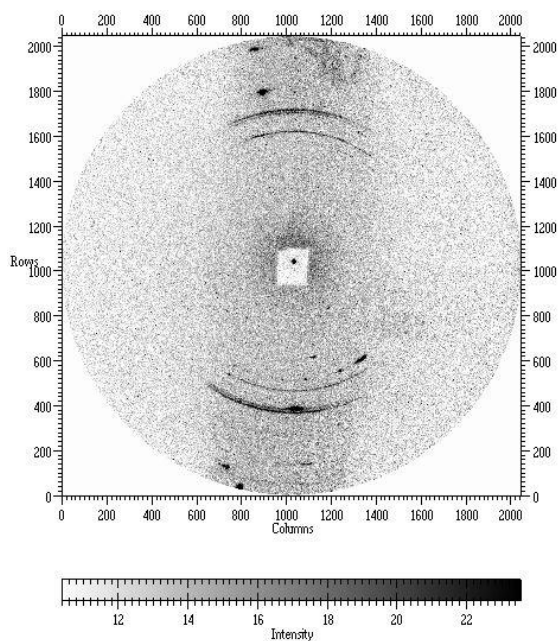


Рисунок 6. Пример дифракционной картины (фрейма) поликристаллического образца.

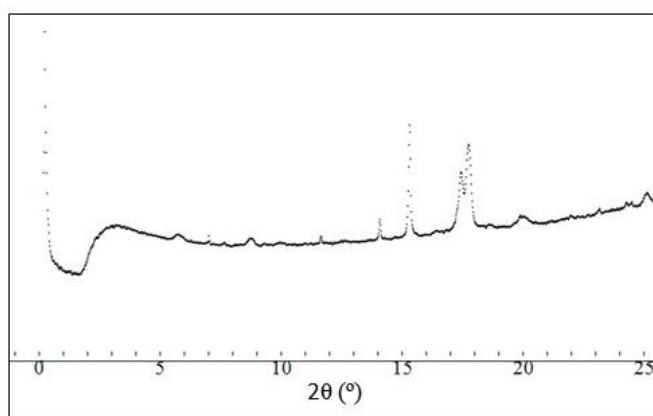


Рисунок 7. Пример дифракционного профиля кристаллического образца ($\lambda=0,6199\text{\AA}$).

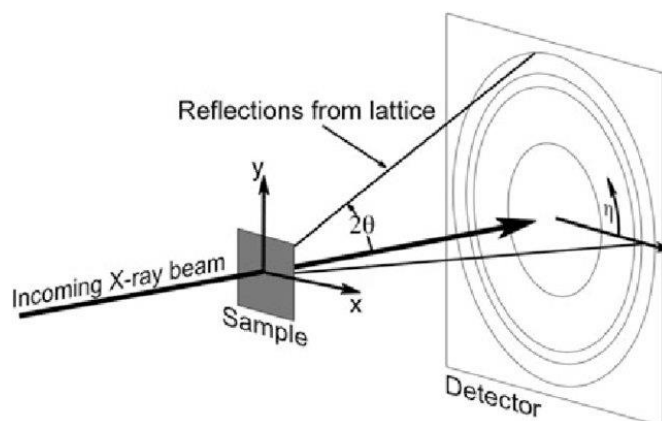


Рисунок 8. Схема дифракционного эксперимента для поликристаллических образцов (Lutteroti et al., 2014).

Главный метод исследования кристаллов в данной работе – метод рентгеноструктурного анализа. Он является дифракционным структурным методом исследования кристаллической структуры монокристаллических соединений, в основе которого также лежит дифракция рентгеновских лучей.

Суть метода: узкий пучок рентгеновских лучей направлен на исследуемый монокристалл, при этом часть рентгеновских лучей проходит сквозь кристалл, не меняя своего направления, другая часть лучей рассеивается в различных направлениях. Эти рассеянные лучи попадают на детектор (рис. 9). Характер взаимодействия рассеянных лучей определяется специфическим расположением атомов в структуре вещества.

Главной задачей данного метода является определение кристаллической структуры вещества: симметрии, параметров элементарной ячейки, координат атомов, длин связей и углов между атомами, топологии структуры. Зная кристаллическую структуру, можно делать более глобальные выводы о специфике кристаллизации данного вещества, условий образования, химизму среды.

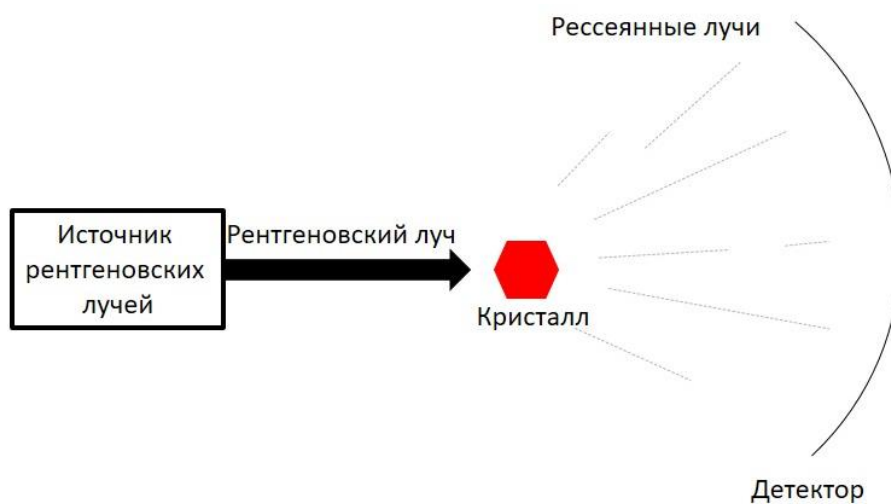


Рисунок 9. Схема дифракционного эксперимента для монокристаллических образцов.

Рентгеноспектральный метод микрозондового анализа

Важнейший геологический метод – метод микрозондового анализа минералов – основан на принципе действия образца с возбуждением в нем рентгеновского излучения при бомбардировке небольшой области образца электронами.

Суть метода: пучок электронов собирается линзами в узкий пучок – зонд, бомбардируя образец и выбивая электроны с оболочек атомов, происходит процесс возбуждения рентгеновского излучения, которое регистрирует детектор. Для каждого элемента характерен свой набор частот рентгеновского излучения, количество элемента заключается в интенсивности этого излучения (Суворов, 2018) (рис. 10).



Рисунок 10. Схема эксперимента электронного микрозондового анализа (Суворов, 2018).

Проведение эксперимента

Образцы

В качестве объектов исследования было выбрано четыре силиката из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна: куспидин, альбовит, кутюхинит и ритмит. Дополнительно было исследовано два образца амфибола и четыре образца пироксена (см. Приложение). Все образцы отобраны из коллекции, собранной Б.В. Чесноковым и находящейся в Естественно-научном музее Ильменского государственного заповедника города Миасс.

Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$ – моноклинный островной силикат, обнаруженный в составе корок «орехов» и кусках окаменелого дерева в шестом отвале шахты № 47. Куспидин ассоциирует с флюорэллестадитом, гибшитом, миллилитом, анортитом, пироксеном, фторапатитом и флюоритом. Образование такой ассоциации связано с процессом обжига доломитов и относится к типу минерализации горелых пород по Б.В. Чеснокову. Кристаллы куспидина имеют шестоватый облик; обычно бесцветные или желтоватые; прозрачные со стекляннным блеском и твердостью около 5,5 по шкале Мооса (рис. 11).

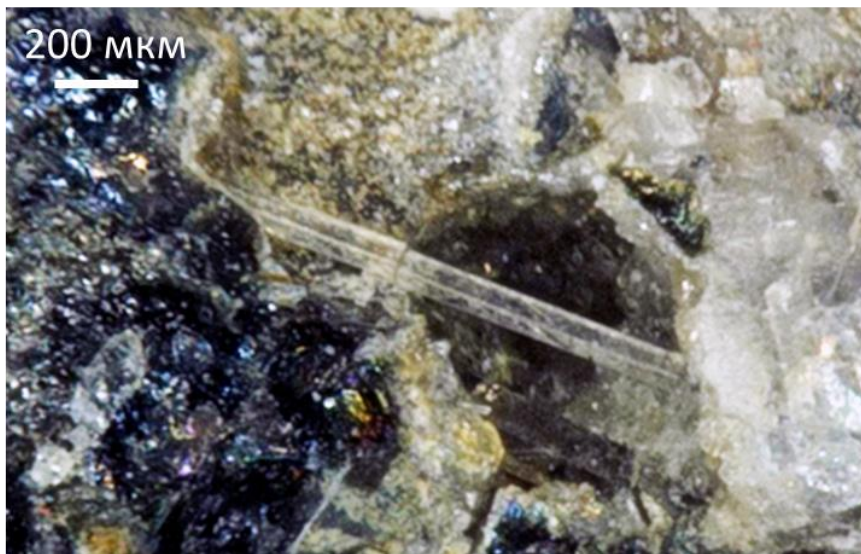


Рисунок 11. Фотография образца с игольчатыми кристаллами куспидина из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (образец № 063-26).

Альбовит $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ – моноклинный островной силикат, обнаружен в отвале шахты № 42 в прослое куска измененного окаменелого дерева. Он слагает зернистое ядро, а спуррит – кавернозную кайму. Образуется в процессе обжига доломитов и относится к типу минерализации горелых пород по Б.В. Чеснокову. Кристаллы альбовита имеют шестоватый облик; белый цвет, иногда бесцветные; белую черту; стекляннный блеск, а на

плоскостях спайности блеск сменяется на перламутровый; спайность в одном направлении; хрупкий с твердостью 4 по шкале Мооса (рис. 12).

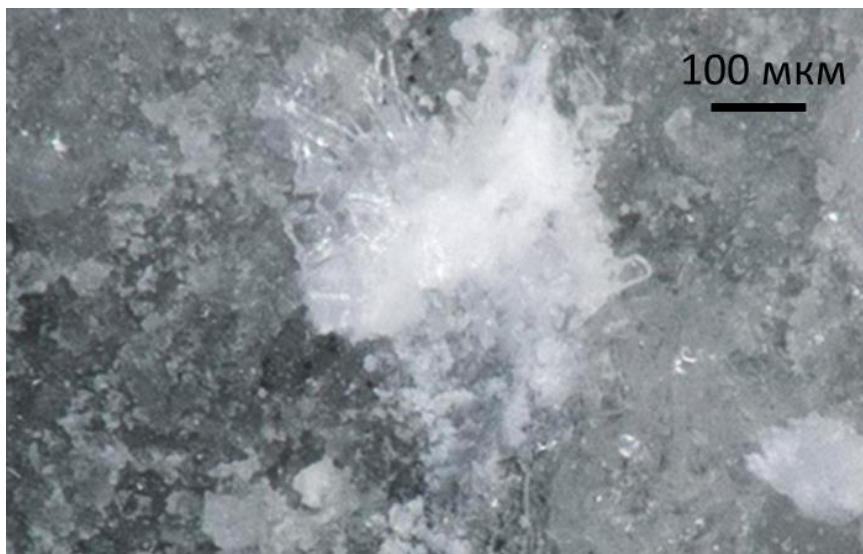


Рисунок 12. Фотография образца с шестоватыми кристаллами альбовита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (образец № 059-18).

Кутюхинит $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$ – ромбический островной силикат, был отобран на северном терриконе шахты № 44 в ангидритовых корках «орехов», образованных при обжиге окаменелого дерева. В «орехах» ассоциирует с флюорэллестадитом, сребродольскитом, подногинитом и продуктами термического изменения извести и периклаза. Такая ассоциация относится к типу минерализации горелых пород по Б.В. Чеснокову. Кристаллы кутюхинита имеют изометричный, слегка удлинённый облик; розоватый цвет; стеклянный блеск, в изломе блеск сменяется на жирный, цвет на белый; прозрачный; хрупкий с твердостью 5.5 по шкале Мооса (рис. 13).



Рисунок 13. Фотография образца с розовыми кристаллами кутюхинита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (образец № 066-94).

Ритмит – ромбический островной силикат. Согласно данным Б.В. Чеснокова имеет формулу $\text{Ca}_4[\text{SiO}_4]_2 \cdot 3\text{CaCl}$. Ритмит был отобран на отвале шахты № 45. Образует отдельные зерна (до 1 см) и крупнокристаллические мрамороподобные агрегаты в техногенных глыбах, сложенных различными породами и пропитанными хлоридами. Ритмит ассоциирует с хлоридами и хлорсиликатами кальция, графитом, когенимом и моносulfидами железа. Такая ассоциация относится к типу минерализации черных блоков по Б.В. Чеснокову и образуется при очень высоких температурах 800-1000 °С в восстановительных условиях метасоматическим путем в мелкообломочной глинистой породе. Кристаллы ритмита содержат системы тонких субпараллельных полосок, состоящих из тонкодисперсного углерода, дополнительно содержащего игумновит и хлориды кальция. Ориентировка таких полос в разных зернах ритмита не совпадает и имеет регулярный характер. Кристаллы ритмита бесцветны; имеют белую черту; стеклянный блеск; хрупкий с твердостью 4 по шкале Мооса (рис. 14).

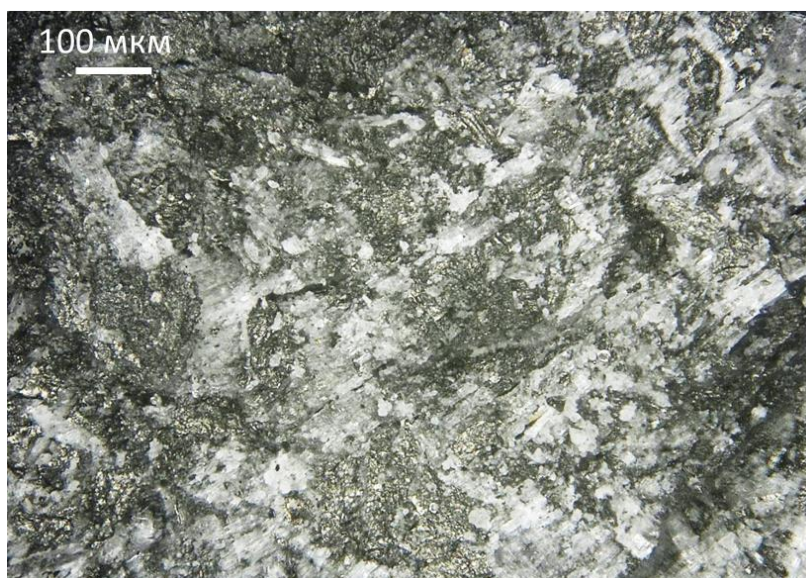


Рисунок 14. Фотография образца с кристаллами ритмита из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (образец № 054Е-25).

Электронно-зондовый микроанализ

Исследование химического состава куспидина, альбовита, кутюхинита и ритмита выполнено в Ресурсном центре «Геомодель» Научного парка СПбГУ при использовании растрового электронного микроскопа Jeol 5900LV с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350, при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока на зонде 2,0 нА, диаметре зонда 5 мкм. В исследовании химического состава применялись следующие эталоны: CaSO_4 , CaCO_3 для определения Ca, MgO для Mg, Mn для Mn, Al_2O_3 для Al, FeS_2 для Fe, Ti для TiO_2 , SiO_2 и альбит для Si, NaCl для Cl. После проведенного исследования была получена таблица Excel с валовыми процентами содержания элементов. Далее были

проведены расчеты через содержания кремния, анионов в минерале, а также зарядов. Проверка проводилась на равенство зарядов. Для каждого образца была выведена формула.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектры комбинационного рассеяния куспидина, альбовита, кутюхинита и ритмита были получены в ресурсном центре «Геомодель» Научного парка СПбГУ с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (аргоновый лазер, 514,5 нм, 50 кратное увеличение объектива). Прибор калибровался по кремниевому эталону (520.7 см^{-1}). Исследуемый образец помещался на предметное стекло без заданной ориентировки. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $100\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$, мощность на образце достигала 8 мВт. Время накопления данных занимала от 2 до 10 секунд. Полученные спектры исследовались в программе CrystalSleuth (Leitch and Downs, 2006), построенной на базе данных RRUFF. Рисунки спектров были построены в программе Veusz (Sanders, 2003).

Высокотемпературная терморентгенография

Высокотемпературная терморентгенография образцов куспидина, альбовита, кутюхинита проводилась в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV (CoK_α излучение, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгг-Брентано, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX Ultra, Pt-подложка). Образцы изучались в температурном диапазоне $30\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$, с шагом $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Полученные дифрактограммы загружались в PDXL (Schuck et al., 2011) для уточнения фазового состава, далее использовался пакет программ TOPAS (BRUKER-AXS Topas V4.2, 2009) для получения параметров ячейки искомого минерала при разных температурах. Полученные параметры ячейки вносились в таблицу Excel и строились зависимости изменения параметров элементарной ячейки от температуры. С помощью программы ТТТ (Бубнова, Фирсова и Филатов, 2013) были рассчитаны коэффициенты тензора термического расширения образцов, а также визуализированы фигуры КТР.

Рентгеноструктурный анализ

Монокристалльные съемки куспидина, альбовита, кутюхинита и ритмита проводились в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_α излучение) с высокостабильным острофокусным источником рентгеновского излучения PhotonJet-S, высокоскоростным детектором HyPix-6000HE прямого действия. Интенсивности были скорректированы благодаря программному обеспечению CrysAlisPro (CrysAlisPro Software System, version 1.171.39.44, 2015). Исследуемые монокристаллы изучались при комнатной

температуре. Полученные данные загружались в программу Olex2 (Dolomanov et al., 2009) с использованием для решения структур программного пакета ShelXL (Sheldrick, 2014). Обработанный cif файл со структурой загружался в VESTA 3 (Momma and Izumi, 2011), где можно было визуализировать структуру в различных проекциях.

Результаты и интерпретация

Куспидин

При помощи микронзондового анализа для образца №063-26 был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула с использованием кислородного метода: $(\text{Ca}_{3.88}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}^{2+}_{0.04})_{\Sigma 3.98}\text{Si}_{1.98}\text{O}_7\text{F}_{2.09}$. Полученная формула хорошо согласуется с идеальной формулой куспидина $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$.

Спектр комбинационного рассеяния техногенного куспидина (рис. 15) практически идентичен природному спектру куспидина. Наиболее примечательные полосы относятся к колебаниям группы $[\text{Si}_2\text{O}_7]$: 919 см^{-1} , 989 см^{-1} , 1005 см^{-1} и 1046 см^{-1} и соответствуют валентным симметричным колебаниям ν_1 (с разным проявлением сжатия и растяжения связей кислорода и кремния в $[\text{Si}_2\text{O}_7]$); 661 см^{-1} к ассиметричным колебаниям растяжения ν_3 ; а область частот $561\text{ см}^{-1} - 515\text{ см}^{-1}$ к ассиметричным колебаниям ν_4 (Dowty, 1987). Серия полос $110\text{ см}^{-1} - 417\text{ см}^{-1}$ отражает решеточные колебания (трансляционные колебания катионов и либрационные колебания димеров $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ групп). (Sharygin et al., 1996).

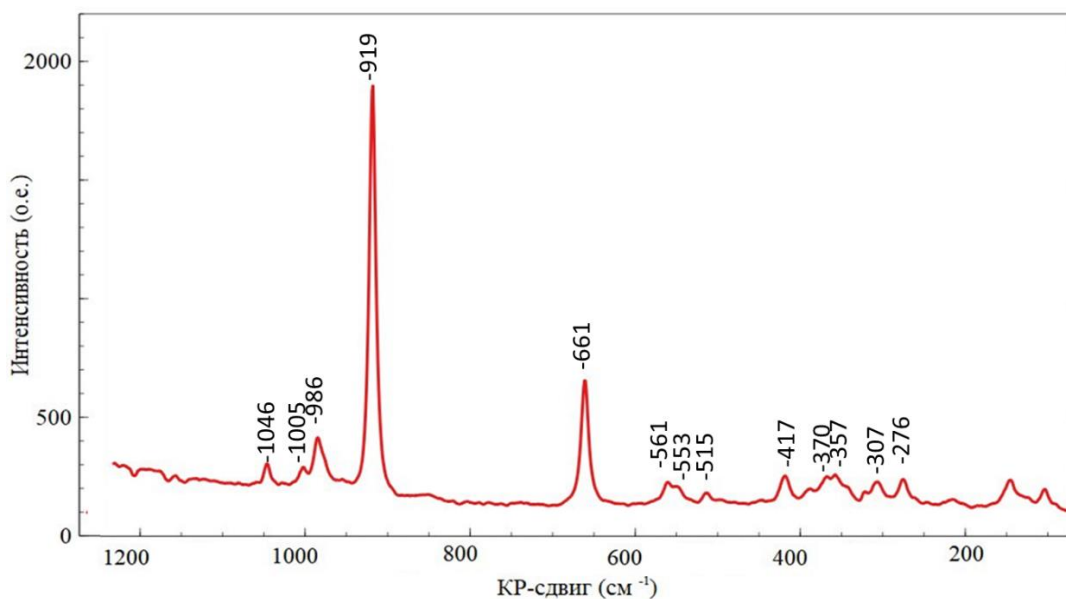


Рисунок 15. Спектр комбинационного рассеяния куспидина.

Куспидин относительно известный минерал, ранее его структура была описана многими учеными: Saburi et al., 1977; Смирнова и др., 1955; Anthony et al., 1990; Merlino and Perchiazzi, 1988.

Куспидин $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$ моноклинный, пространственная группа $P2_1/a$, $a = 10.8890(3)\text{ \AA}$, $b = 10.5168(3)\text{ \AA}$, $c = 7.5171(2)\text{ \AA}$, $\beta = 109.549(1)^\circ$, $V = 3427(5)\text{ \AA}^3$. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры куспидина представлены в таблице 2, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 3, средние межатомные расстояния в таблице 4.

В кристаллической структуре куспидина (рис. 16) можно выделить четыре независимые позиции Ca и две независимые позиции Si. Позиция Ca1 образует искаженные октаэдры Ca, где пять анионов O^{2-} ($\langle Ca1-O \rangle$ 2.353 Å) и один анион F^- ($\langle Ca1-F \rangle$ 2.360 Å). Ca2 образуют искаженные Ca-полиэдры (КЧ = 8), где пять анионов O^{2-} ($\langle Ca2-O \rangle$ 2.552 Å) и три аниона F^- ($\langle Ca3-F \rangle$ 2.349 Å). Позиция Ca3 образует Ca-полиэдры с КЧ = 7 с четырьмя анионами O^{2-} ($\langle Ca3-O \rangle$ 2.432 Å) и тремя анионами F^- ($\langle Ca3-F \rangle$ 2.349 Å). Позиция Ca4 образует семивершинники с шестью анионами O^{2-} ($\langle Ca4-O \rangle$ 2.468 Å) и одним анионом F^- ($\langle Ca4-F \rangle$ 2.312 Å). Два SiO_4 тетраэдра имеют один общий анион O^{2-} , образуя диортосиликатную группу $[Si_2O_7]$. Данные тетраэдры имеют структурно-геометрические характеристики обычные для кремнекислородных тетраэдров.

В основе кристаллической структуры куспидина лежат колонки из полиэдров Ca, соединенных между собой парой противоположных ребер через атомы F и O. Эти колонки по четыре соединены в параллельные ленты, вытянутые вдоль направления оси *c*. Кремний связан с кислородом в диортосиликатные группы $[Si_2O_7]$, расположенные между лентами, с осью параллельной осям из колонок.

Таблица 2. Кристаллографические данные, параметры эксперимента и результаты уточнения структуры куспидина.

Формула	$Ca_4Si_2O_7F_2$
Сингония, пр.гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/a$, 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	10.8890(3), 10.5168(3), 7.5171(2)
β /град	109.540(1)
$V/\text{Å}^3$	811.26(4)
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	3.073
μ/mm^{-1}	3.096
$F(000)$	745.0
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
Пределы 2θ , град	5.546 76.586
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-18 \leq h \leq 17$, $-16 \leq k \leq 17$, $-13 \leq l \leq 10$
Число отражений: измеренных (N_1), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N_2)$	15309, 0.0351/4243
R_{sigma}	0.04871
Количество уточняемых параметров	137
R_1/wR_2 по N_1	0.0352/0.0696
R_1/wR_2 по N_2	0.0584/0.0774
<i>S</i>	1.057
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	0.91/-0.88

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре куспидина.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Ca1	0.31594(3)	0.08598(3)	0.03004(5)	0.0075(7)
Ca2	0.42438(3)	0.36596(3)	0.33079(5)	0.0091(7)
Ca3	0.4170(4)	0.36713(3)	-0.16194(5)	0.0098(7)
Ca4	0.30381(3)	0.09519(3)	-0.46916(5)	0.0089(7)
Si1	0.6327(4)	0.19285(4)	0.22729(7)	0.0059(9)
Si2	0.62261(4)	0.19032(4)	0.65312(6)	0.0060(9)
O1	0.4915(1)	0.2363(1)	0.0895(1)	0.0117(2)
O2	0.2556(1)	0.2197(1)	0.2315(1)	0.0102(2)
O3	0.4786(1)	0.2350(1)	0.6410(1)	0.0114(2)
O4	0.3975(1)	0.4965(1)	0.5735(1)	0.0133(2)
O5	0.1031(1)	0.0010(1)	-0.0734(1)	0.0122(2)
O6	0.6207(1)	0.2243(1)	0.4367(1)	0.0156(3)
O7	0.2415(1)	0.2227(1)	-0.2221(1)	0.0146(3)
F1	0.3414(1)	-0.0429(1)	0.3010(1)	0.0186(3)
F2	0.3302(1)	-0.0459(1)	-0.2157(1)	0.0147(3)

Таблица 4. Межатомные расстояния (\AA) в структуре куспидина.

Ca1 — O1	2.405(1)	Ca3 — O1	2.258(1)
— O2	2.317(1)	— O3	2.287(1)
— O5	2.300(1)	— O5	2.364(1)
— O6	2.384(1)	— O6	2.817(1)
— O7	2.356(1)	Ca3 — F1	2.360(1)
Ca1 — F2	2.360(1)	— F2	2.328(1)
<Ca1 — O>	2.352	— F2	2.360(1)
		<Ca3 — O>	2.431
		<Ca3 — F>	2.349
Ca2 — O1	2.563(1)		
— O2	2.320(1)	Ca4 — O2	2.503(1)
— O3	2.600(1)	— O3	2.325(1)
— O4	2.507(1)	— O4	2.671(1)
— O7	2.773(1)	— O5	2.559(1)
Ca2 — F1	2.379(1)	— O6	2.394(1)
— F1	2.331(1)	— O7	2.355(1)
— F2	2.337(1)	Ca4 — F1	2.312(1)
<Ca2 — O>	2.552	<Ca4 — O>	2.468
<Ca2 — F>	2.349		
		Si2 — O3	1.613(1)
Si1 — O1	1.606(1)	— O4	1.659(1)
— O2	1.615(1)	— O5	1.606(1)
— O4	1.656(1)	— O6	1.609(1)
— O7	1.607(1)	<Si2 — O>	1.628
<Si1 — O>	1.621		

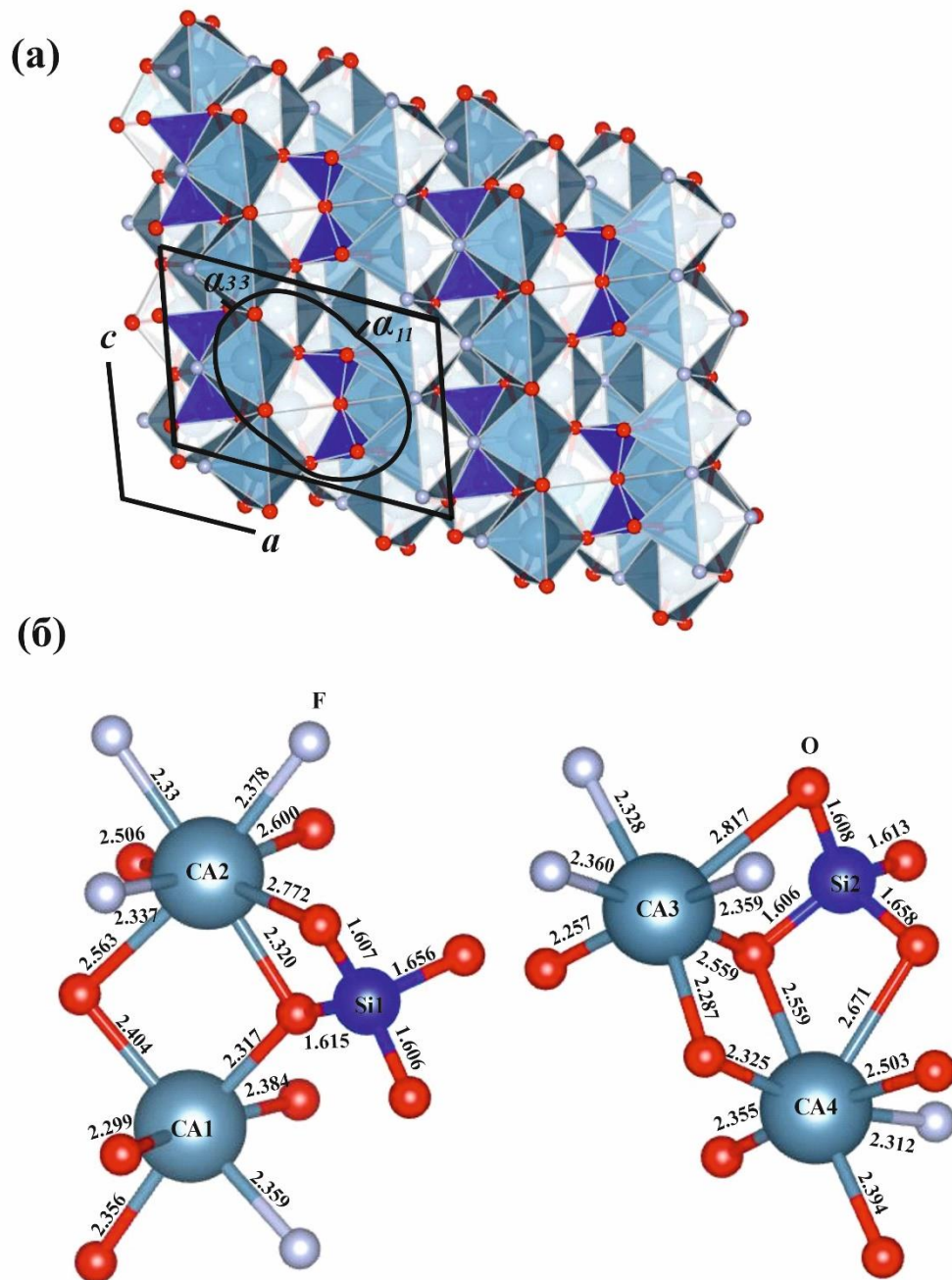


Рисунок 16. а - кристаллическая структура куспидина (проекция на плоскость (010)) и фигура коэффициентов термического расширения, б – полиэдры Ca1-Ca4.

Кристаллическая структура куспидина расширяется анизотропно, наибольшее термическое расширение наблюдается по оси тензора α_{33} , ($\mu\epsilon_1 = 41.7^\circ$) (таб. 5). Это направление близко к большой диагонали параллелограмма в этом же направлении расположены Ca- полиэдры, связанные через общие F-F ребра (расстояние F1-F2 = 2.843 Å). В перпендикулярном направлении наблюдается минимальное термическое расширение. Дополнительно при исследовании куспидина с повышением температуры было выявлено, что он устойчив и только при температуре выше 800°C начинает распадаться с образованием Ca_2SiO_4 , что отражено на зависимостях изменения параметров элементарной

ячейки от температуры (рис. 17). Аппроксимация параметров элементарной ячейки куспидина представлена с помощью следующих уравнений:

$$a = 10.8877 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$b = 10.5103 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$c = 7.5159 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\beta = 109.55 + 0.1 \cdot T;$$

$$V = 810.47 + 0.1 \cdot T.$$

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) * 10^{-6} и углы для ориентировки тензора термического расширения куспидина.

T $^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	500	600	700	800
α_{11}	8.05(11)	8.0(1)	8.0(1)	8.0(1)	8.0(1)	8.0(1)	8.0(1)	7.9(1)
α_{22}	10.8(1)	10.7(1)	10.7(1)	10.7(1)	10.7(1)	10.7(1)	10.7(1)	10.7(1)
α_{33}	12.8(1)	12.8(1)	12.8(1)	12.8(1)	12.8(1)	12.7(1)	12.7(1)	12.7(1)
μa_1	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3	61.3
μb_1	0	0	0	0	0	0	0	0
μc_1	41.8	41.8	41.7	41.7	41.7	41.7	41.6	41.6
α_V	31.6(4)	31.6(4)	31.5(4)	31.5(4)	31.5(4)	31.4(4)	31.4(4)	31.3(4)

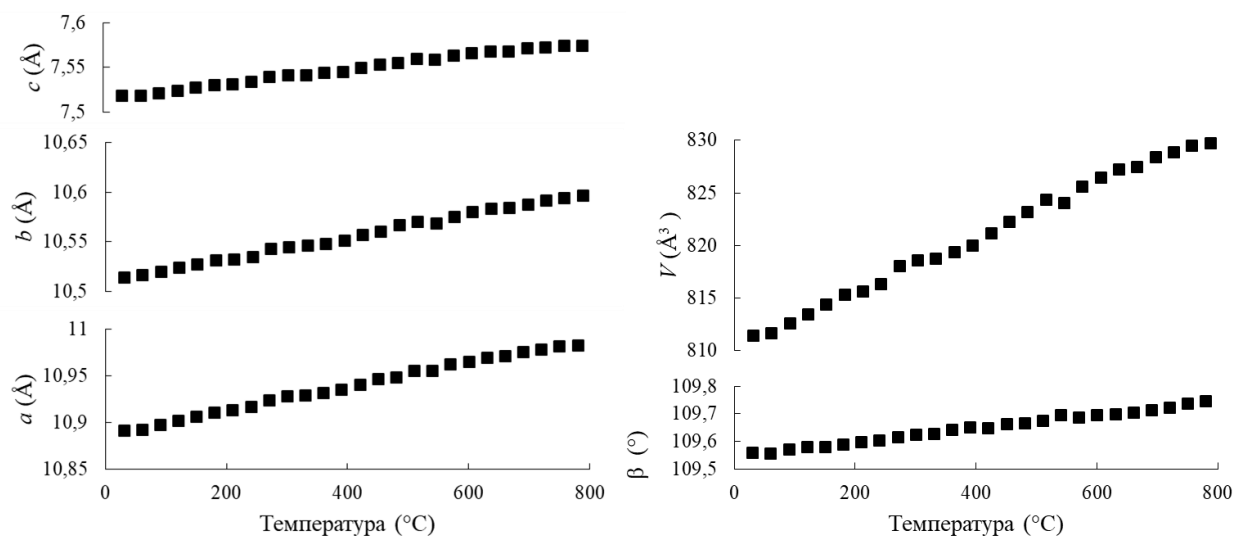


Рисунок 17. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки куспидина от повышения температуры.

Альбовит

При помощи микронзондового анализа для образца №059-18 был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула с использованием кислородного метода $\text{Ca}_{2.96}[(\text{Si}_{0.98}\text{P}_{0.03})_{\Sigma 1.01}\text{O}_4]\text{Cl}_2$, полученная формула достаточно хорошо согласуется с идеальной формулой альбовита $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$.

Спектр комбинационного рассеяния техногенного альбовита (рис. 18) имеет выраженные по интенсивности полосы: главная полоса, отвечающая частоте 848 см^{-1} относится к симметричным колебаниям $\nu_1 [\text{SiO}_4]^{4-}$ группы. Полосы в области $900\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ принадлежат к ассиметричным колебаниям $\nu_3 [\text{SiO}_4]^{4-}$ группы (Frost et al., 2007). Малоинтенсивный дублет в частотной области 600 см^{-1} можно отнести к колебаниям $\nu_4 [\text{SiO}_4]^{4-}$ группы (Onac et al., 2006). Колебания в области $500\text{-}350 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям $\nu_2 [\text{SiO}_4]^{4-}$ группы (Frost et al., 2007). Дополнительные полосы связаны с колебаниями Ca-O-Ca и O-Ca-O. Широкие полосы до 350 см^{-1} соответствуют поступательным и вращательным колебаниям молекул. Полосы, возникающие в области $350\text{-}200 \text{ см}^{-1}$ (237 см^{-1}), вызваны трансляционными колебаниями O-Ca-O (Frost et al., 2007) и вращением $[\text{SiO}_4]^{4-}$ группы (Onac et al., 2006). Полосы, отвечающие частотам ниже 200 см^{-1} , относят к колебаниям Cl-Ca-Cl (Frost et al., 2007).

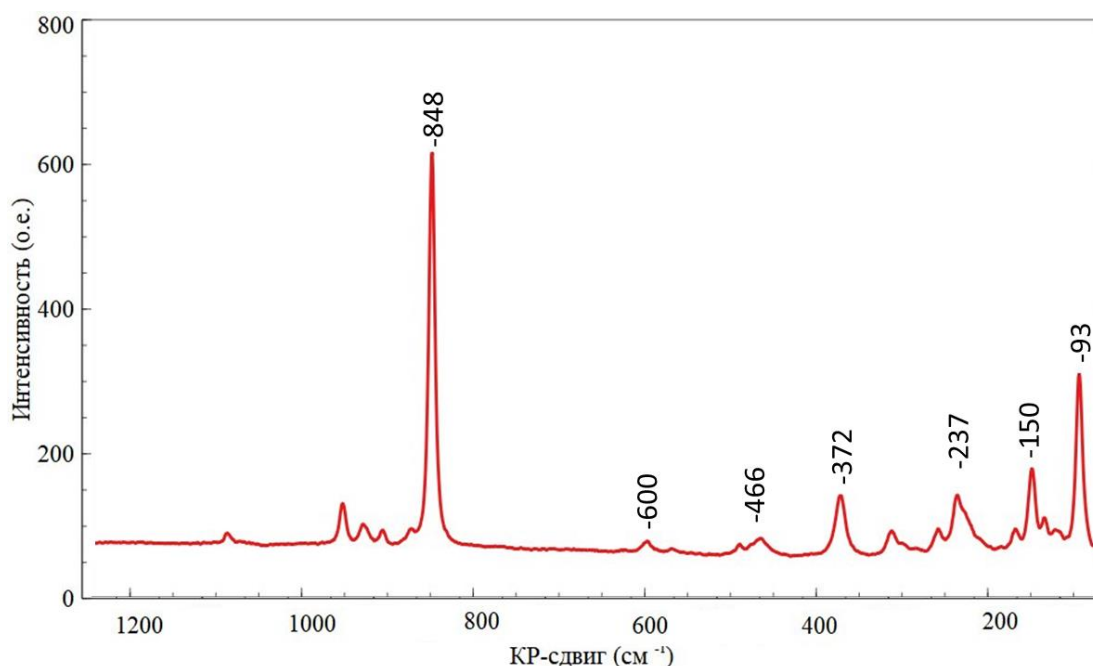


Рисунок 18. Спектр комбинационного рассеяния альбовита

Соединение $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ является метастабильной фазой в цементных клинкерах. Его структура была определена Треушниковым и соавторами в 1970 году (Треушников и др., 1970). Кроме того, ряд исследований показал, что данное соединение может быть

использовано для иммобилизации галоидосодержащих отходов, образующихся при пирохимической переработке плутония (Gilbert, 2014, 2015).

Альбовит $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ моноклинный, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 9.8367(6)$ Å, $b = 6.7159(4)$ Å, $c = 10.8738(7)$ Å, $\beta = 105.735(6)^\circ$, $V = 691.43(8)$ Å³. Параметры уточнения кристаллической структуры альбовита, а также координаты атомов и межатомные расстояния представлены в таблицах 6, 7, 8, соответственно.

В кристаллической структуре альбовита можно выделить 3 независимые позиции Ca и одну независимую позицию Si. Позиция Ca1 образует полиэдры с КЧ = 7, в которых ближняя координационная сфера образована четырьмя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca1-O} \rangle = 2.341$ Å, а дальняя тремя анионами Cl, где $\langle \text{Ca1-Cl} \rangle = 2.904$ Å. Позиция Ca2 образует искаженные тригональные призмы CaO_6 , где $\langle \text{Ca2-O} \rangle = 2.446$ Å, Ca3 – шестивершинники с $\langle \text{Ca3-O} \rangle = 2.309$ Å и $\langle \text{Ca3-Cl} \rangle = 2.8603$ Å. А SiO_4 тетраэдры изолированы друг от друга и имеют структурно-геометрические характеристики обычные для кремнекислородных тетраэдров ($\langle \text{Si-O} \rangle = 1.627$ Å).

Искаженные цепочки Ca1-семивершинников связаны через общие Cl-вершины и вытянуты вдоль направления [001]. Две соседние Ca1-цепочки соединяются друг с другом через общие ребра, образуя ленты, в этом же направлении вытянуты цепочки, образованные вершинно-связанными Ca3-полиэдрами. Между собой Ca1 и Ca3 цепочки связаны через общие Cl-Cl ребра. Зигзагообразные цепочки реберно-связанных Ca2-призм располагаются вдоль оси b и, объединяясь с остальными цепочками через общие вершины, а также через тетраэдры SiO_4 , образуют трехмерный каркас (рис. 19).

Кристаллическая структура альбовита расширяется анизотропно, наибольшее термическое расширение наблюдается по оси тензора α_{11} ($\mu\epsilon_1 = 13.5^\circ$) (таб. 9). Это направление близко к большой диагонали параллелограмма плоскости моноклинности, в перпендикулярном направлении наблюдается минимальное термическое расширение (расстояние $\text{Cl1-Cl2} = 3.461$ Å (рис. 9б)). Дополнительно при исследовании альбовита с повышением температуры отмечено, что он менее устойчив и при температуре 630°C распадается с образованием $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ и CaO (рис. 20). Аппроксимация параметров элементарной ячейки альбовита представлена с помощью следующих уравнений:

$$a = 9.8161 + 0.2 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$b = 6.7048 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$c = 10.855 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\beta = 105.73 + 0.03 \cdot T;$$

$$V = 687.60 + 0.01 \cdot T.$$

Таблица 6. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры альбовита.

Формула	Ca ₃ SiO ₄ Cl ₂
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, P2 ₁ /c, 4
a, b, c, Å	9.8367(6), 6.7159(4), 10.8738(7)
β/град	105.735(6)
V/Å ³	691.43(8)
D _{выч} , г/см ³	2.721
μ/mm ⁻¹	3.278
F(000)	560.0
Излучение; λ, Å	MoKα; 0.71073
Пределы 2θ, град	7.21 55.964
Пределы h, k, l	-12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 8, -14 ≤ l ≤ 14
Число отражений: измеренных (N1), R _{int} /независимых с I ≥ 2σ(I)(N2)	4603, 0.0457/1585
R _{sigma}	0.0528
Количество уточняемых параметров	91
R1/wR2 по N1	0.0366/0.1363
R1/wR2 по N2	0.0548/0.2148
S	1.136
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	1.53/-1.34

Таблица 7. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре альбовита.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Ca1	0.1964(1)	0.256(1)	0.54605(9)	0.0105(4)
Ca2	-0.0792(1)	1.043(1)	0.72909(8)	0.0107(3)
Ca3	0.4290(1)	0.7740(1)	0.61(1)	0.0193(4)
Si1	0.1207(1)	0.7498(1)	0.5302(1)	0.0067(4)
O1	0.2311(3)	0.5819(5)	0.6064(3)	0.0119(7)
O2	0.2223(3)	0.9275(5)	0.5042(3)	0.0104(7)
O3	0.0166(3)	0.687(5)	0.3921(3)	0.0107(7)
O4	0.0174(4)	0.8053(5)	0.619(3)	0.0116(7)
Cl1	0.7196(1)	0.6781(2)	0.6826(1)	0.0198(4)
Cl2	0.4923(1)	0.7081(2)	0.8753(1)	0.0268(4)

Таблица 8. Межатомные расстояния (Å) в структуре альбовита.

Ca1 — O3	2.399(3)	Ca3 — O2	2.295(3)
— O2	2.281(3)	— O1	2.325(4)
— O1	2.284(3)	Ca3 — Cl1	2.826(1)
— O4	2.401(3)	— Cl2	2.806(1)
Ca1 — Cl1	2.860(1)	— Cl2	3.010(2)
— Cl1	2.888(1)	— Cl2	2.799(1)
— Cl2	2.966(1)	<Ca3 — O>	2.31
<Ca1 — O>	2.341	<Ca3 — Cl>	2.853
<Ca1 — Cl>	2.904		
		Si1 — O3	1.627(3)
Ca2 — O3	2.416(3)	— O2	1.630(3)
— O3	2.348(3)	— O1	1.628(3)
— O2	2.553(3)	— O4	1.623(3)
— O1	2.636(3)	<Si1 — O>	1.627(3)
— O4	2.347(3)		
— O4	2.378(3)		
<Ca2 — O>	2.446		

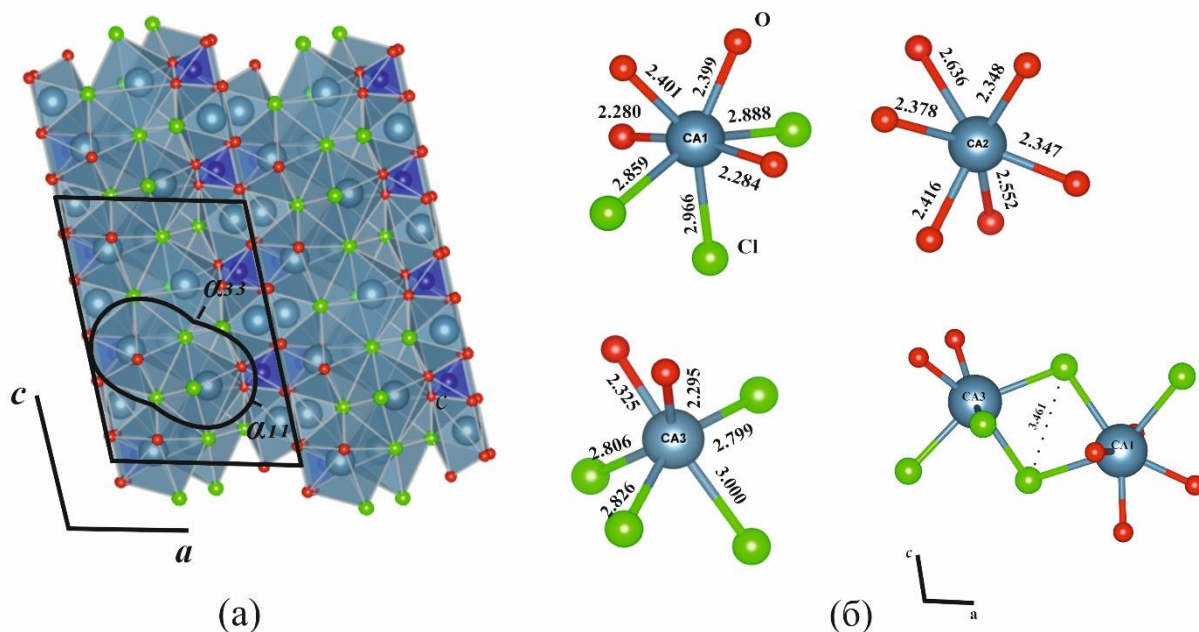


Рисунок 19. а - кристаллическая структура альбовита и фигура термического расширения, б – катионные полиэдры в структуре альбовита.

Таблица 9. Коэффициенты термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) * 10^{-6} и углы для ориентировки тензора термического расширения альбовита.

T $^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	500	600	700
α_{11}	22.7(3)	22.7(3)	22.6(3)	22.6(3)	22.5(3)	22.5(3)	22.4(3)
α_{22}	18.7(2)	18.7(2)	18.6(2)	18.6(2)	18.6(2)	18.5(2)	18.5(2)
α_{33}	12.4(1)	12.3(1)	12.3(1)	12.3(1)	12.3(1)	12.2(1)	12.2(1)
μa_1	13.4	13.5	13.5	13.5	13.6	13.6	13.6
μb_1	0	0	0	0	0	0	0
μc_1	29.2	29.3	29.4	29.4	29.5	29.6	29.6
α_V	53.8(7)	53.7(7)	53.6(7)	53.5(7)	53.3(7)	53.2(7)	53.1(7)

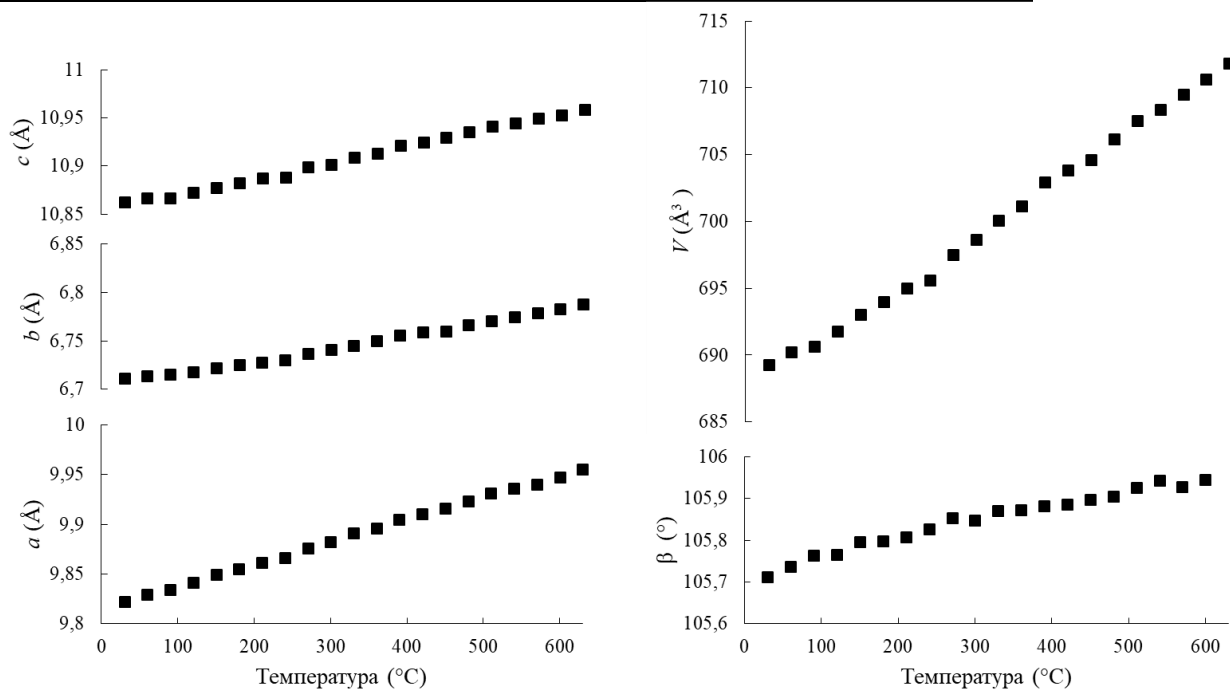


Рисунок 20. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки альбовита от повышения температуры.

Кутюхинит

При помощи микронзондового анализа для образца №066-94 был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула по зарядам $\text{Ca}_{5.02}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_8]\text{F}_{2.04}$, полученная формула хорошо согласуется с идеальной формулой кутюхинита $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$. Ранее был исследован природный аналог кутюхинита – кумтюбеит, обнаруженный в скарированном известковом ксенолите в ингимбрите (Galuskina et al., 2009). Кумтюбеит – фтор обогащенный аналог райнхардбраунсита (рис. 21) (Ca- и OH- аналог гумита), также обнаруженный в ксенолитах (Karimova et al., 2008). По формуле кумтюбеит хорошо сходится с формулой кутюхинита, кроме того, Галушкина с соавторами обнаружили в составе кумтюбеита, помимо основной позиции фтора, $(\text{OH})^-$ группу, что согласуется с данными микронзондового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. В нашем случае, микронзондовый анализ и расчет формулы наличия $(\text{OH})^-$ групп не показали, но на спектре комбинационного рассеяния мы наблюдаем малоинтенсивную полосу, относящуюся к колебаниям $(\text{OH})^-$ группы. Данные по химическому составу кумтюбеита и кутюхинита представлены в таблице 10.

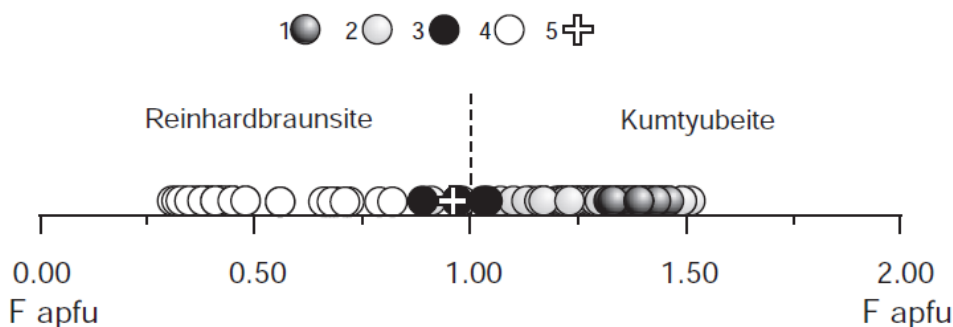


Рисунок 21. Классификационная диаграмма минералов райнхардбраунситовой и кумтюбеитовой серии: 1 – кумтюбеит из ксенолита, голотип, ассоциирует с рондорфитом и спурритом; 2 – кумтюбеит из ксенолита, ассоциирует с булфонтейнитом; 3 – минералы райнхардбраунсит – кумтюбеитовой серии из колец вокруг спуррита; 4 – райнхардбраунсит из ксенолитов; 5 – анализ голотипа райнхардбраунсита (Hamm and Hentschel, 1983; Kirfel et al., 1983). (Galuskina et al., 2009).

Таблица 10. Химический состав кумтюбеита и его техногенного аналога кутюхинита.

Компоненты	Кумтюбеит (Galuskina et al., 2009)		Кутюхинит (ЧУБ)	
	мас. %			
	Диапазон	Ср. знач.	Диапазон	Ср. знач.
SiO ₂	27.85-28.54	28.20	27.96-28.11	28.04
TiO ₂	0-0.29	0.09	-	-
Fe ₂ O ₃	0-0.29	0.05	-	-
CaO	64.51-67.26	66.19	65.63-66.51	66.15
MgO	0-0.09	0.05	-	-
F	5.54-6.73	6.22	8.00-10.34	9.1
-O ≡ F		2.64		4.282
Сумма		99.40		99.01
Формульные коэффициенты, рассчитанные по зарядам				
Si	1.99		1.99	
Ti	0.01		-	
Fe ³⁺	-		-	
Ca	5.00		5.02	
Mg	-		-	
F	1.39		2.04	
ОН	0.71		-	
Эмпирическая формула	Ca ₅ [(Si _{1.99} Ti _{0.01}) _{Σ2} O ₈](F _{1.39} ОН _{0.61}) _{Σ2}		Ca _{5.01} [Si _{1.98} O ₈]F _{2.03}	

Спектр комбинационного рассеяния техногенного кутюхинита (рис. 22) практически идентичен спектру природного аналога кумтюбеита из группы гумита. На спектре можно выделить полосы, соответствующие колебаниям [SiO₄]⁴⁻ группы: 849 см⁻¹, 898 см⁻¹, 924 см⁻¹ относят к симметричным колебаниям ν₁ и ассиметричным колебаниям ν₃, частоты в области 685 см⁻¹ к деформационным колебаниям ν₂ (Dowty., 1987). Частоты в промежутке 400 – 200 см⁻¹ относят к колебаниям Са-полиэдров, а 3500-3600 см⁻¹ относят к колебаниям ОН-групп (Frost et al., 2007).

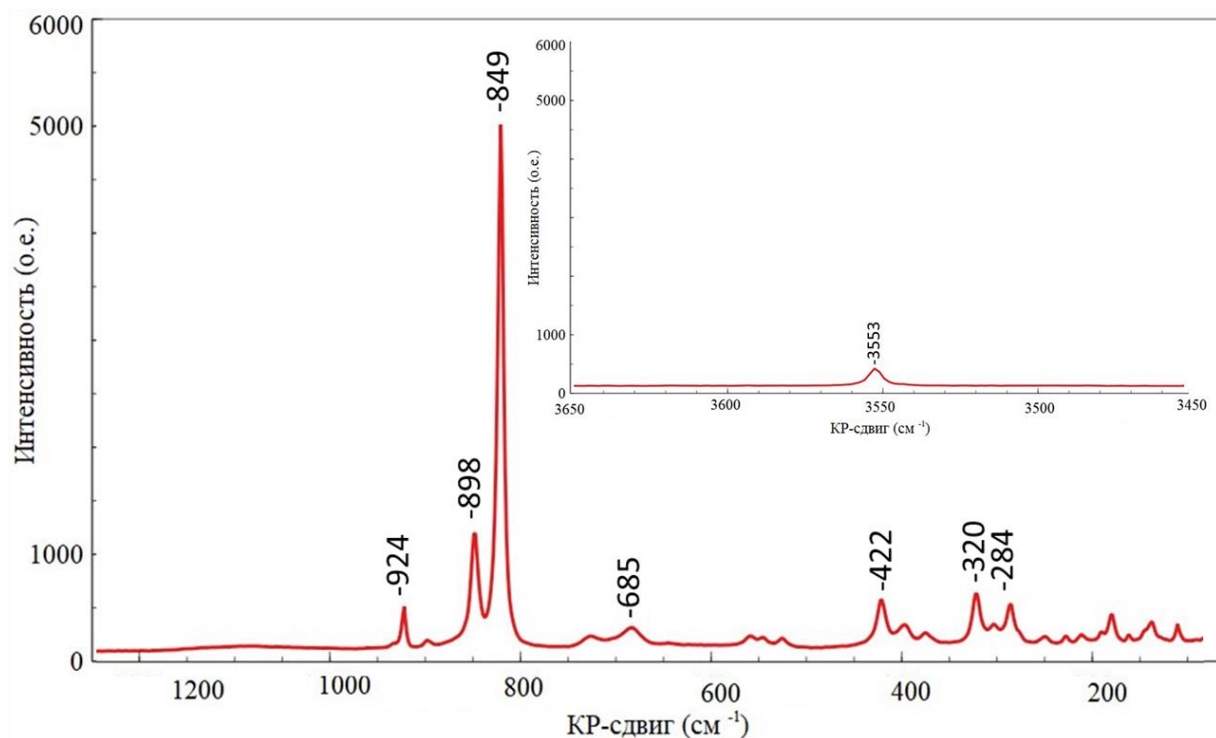


Рисунок 22. Спектр комбинационного рассеяния кутюхинита.

Кутюхинит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ моноклинный, пространственная группа $P2_1/a$, $a = 11.4953(5) \text{ \AA}$, $b = 5.0567(2) \text{ \AA}$, $c = 8.8075(4) \text{ \AA}$, $\beta = 108.954(5)^\circ$, $V = 484.21(4) \text{ \AA}^3$. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры кутюхинита представлены в таблице 11, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 12, средние межатомные расстояния в таблице 13.

В кристаллической структуре кутюхинита (рис. 23) можно выделить 3 независимые позиции Ca и одну независимую позицию Si. Позиция Ca1 образует искаженные тригональные призмы CaO_6 , где $\langle \text{Ca1-O} \rangle = 2.375 \text{ \AA}$. Позиция Ca2 образует искаженные октаэдры с пятью анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca2-O} \rangle = 2.401 \text{ \AA}$ и одним анионом F, $\langle \text{Ca2-F} \rangle = 2.278 \text{ \AA}$. Позиция Ca3 образует искаженные октаэдры с четырьмя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca3-O} \rangle = 2.363 \text{ \AA}$ и двумя анионами F, $\langle \text{Ca3-F} \rangle = 2.269 \text{ \AA}$. А SiO_4 тетраэдры изолированы друг от друга и имеют структурно-геометрические характеристики типичные для кремнекислородных тетраэдров ($\langle \text{Si-O} \rangle = 1.640 \text{ \AA}$).

Искаженные октаэдры Ca1O_6 изолированы и через общие вершины и ребра связаны с двумя другими полиэдрами Ca. Искаженные цепочки по три полиэдра Ca2 связаны через общие O-вершины и вытянуты вдоль направления [010]. Искаженные октаэдры Ca3 связаны по парам через общие F-F ребра, образуя дуплеты, которые между собой связаны O-вершинами, образуя слои параллельные плоскости (100). Кремнекислородные тетраэдры изолированы и связывают между собой Ca-полиэдры, образуя трехмерный каркас.

Таблица 11. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры кутюхинита.

Формула	Ca ₅ Si ₂ O ₈ F ₂
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, P2 ₁ /a, 2
a, b, c, Å	11.4953(5), 5.0567(2), 8.8075(4)
β/град	108.954(5)
V/Å ³	484.21(4)
D _{выч} , г/см ³	2.896
μ/mm ⁻¹	3.068
F(000)	420.0
Излучение; λ, Å	MoKα; 0.71073
Пределы 2θ, град	7.496 57.986
Пределы h, k, l	-15 ≤ h ≤ 15, -6 ≤ k ≤ 6, -12 ≤ l ≤ 12
Число отражений: измеренных (N1), R _{int} /независимых с I ≥ 2σ(I) (N2)	8684, 0.0353/1280
R _{sigma}	0.0246
Количество уточняемых параметров	80
R1/wR2 по N1	0.0228/0.0477
R1/wR2 по N2	0.0313/0.0498
S	1.103
Δρ _{min} /Δρ _{max} , э/Å ³	0.45/-0.34

Таблица 12. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре кутюхинита.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$
Ca1	0.5	0	0.5	0.0084(1)
Ca2	0.16886(3)	0.00331(7)	0.3076(4)	0.0076(1)
Ca3	0.38183(3)	0.00784(7)	0.07746(4)	0.0080(1)
Si1	0.35369(5)	0.5747(1)	0.29686(6)	0.0054(1)
O1	0.4841(1)	0.7028(3)	0.2921(1)	0.0087(3)
O2	0.2483(1)	0.7091(3)	0.1428(1)	0.0085(3)
O3	0.330(1)	0.7047(3)	0.46(1)	0.0082(3)
O4	0.3520(1)	0.2535(2)	0.295(1)	0.0095(3)
F1	0.0573(1)	0.2699(3)	0.1038(1)	0.0193(3)

Таблица 13. Межатомные расстояния (Å) в структуре кутюхинита.

Ca1 — O1	2.329(1)	Ca3 — O1	2.428(1)
— O1	2.329(1)	— O2	2.269(1)
— O3	2.385(1)	— O2	2.354(1)
— O3	2.385(1)	— O4	2.400(1)
— O4	2.409(1)	Ca3 — F1	2.283(1)
— O4	2.409(1)	— F1	2.255(1)
<Ca1 — O>	2.375	<Ca3 — O>	2.363
		<Ca3 — F>	2.269
Ca2 — O1	2.330(1)	Si1 — O1	1.646(1)
— O2	2.453(1)	— O2	1.644(1)
— O3	2.421(1)	— O3	1.647(1)
— O3	2.315(1)	— O4	1.624(1)
— O4	2.488(1)	<Si1 — O>	1.640
Ca2 — F1	2.278		
<Ca2 — O>	2.401		

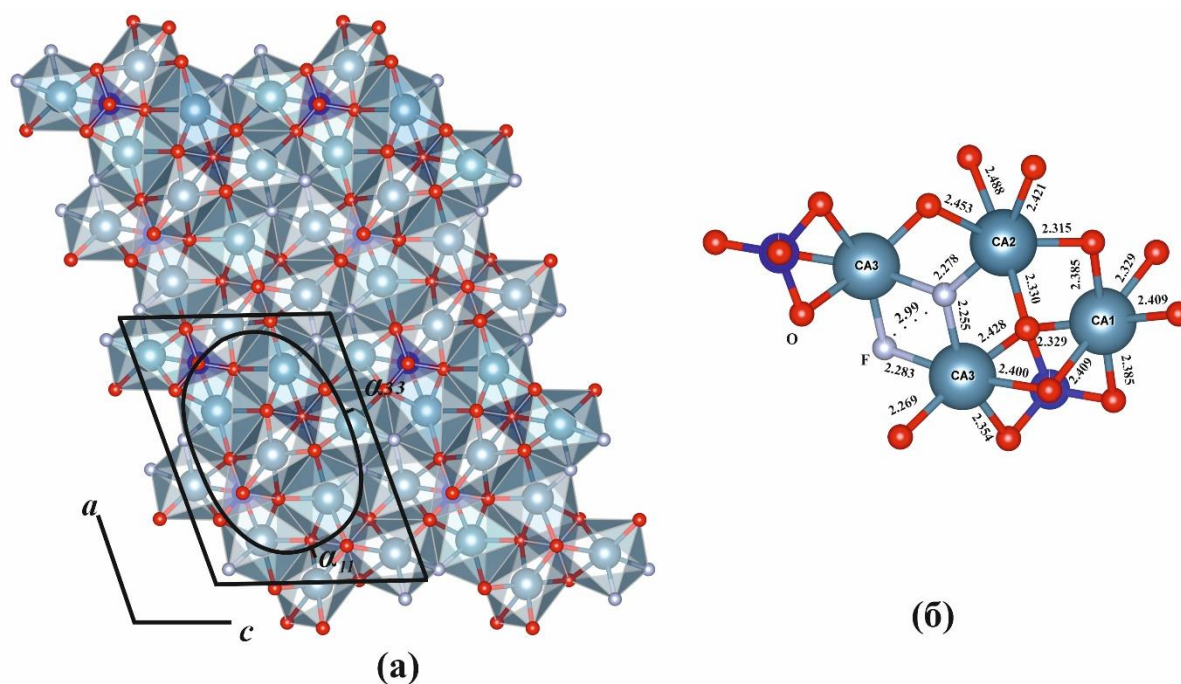


Рисунок 23. а - кристаллическая структура кутюхинита (проекция на плоскость (010) и фигура термического расширения, б – полиэдры в кристаллической структуре кутюхинита.

Кристаллическая структура кутюхинита расширяется анизотропно, наибольшее термическое расширение наблюдается по оси тензора α_{11} , близкой к a ($\mu\alpha_1 = 3.3^\circ$) (таб. 14, рис. 23 (б)). Дополнительно при исследовании кутюхинита с повышением температуры было выявлено, что он устойчив и только при температуре выше 800°C наблюдается изменение тренда зависимости параметров ячейки от повышения температуры. Поэтому можно сделать вывод о начале разложения кутюхинита (рис. 24) Аппроксимация

параметров элементарной ячейки кутюхинита представлена с помощью следующих уравнений:

$$a = 11.493 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$b = 5.052 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$c = 8.783 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T;$$

$$\beta = 108.99 + 0.03 \cdot 10 \cdot T;$$

$$V = 482.194 + 0.01 \cdot 10 \cdot T.$$

Таблица 14. Коэффициенты термического расширения ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) * 10^{-6} и углы для ориентировки тензора термического расширения кутюхинита.

T $^{\circ}\text{C}$	100	200	300	400	500	600	700	800	900
α_{11}	13.5(2)	13.5(2)	13.5(2)	13.5(2)	13.4(2)	13.4(2)	13.4(2)	13.4(2)	13.4(2)
α_{22}	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)	8.6(1)
α_{33}	9.1(1)	9.1(1)	9.1(1)	9.1(1)	9.1(1)	9.1(1)	9.1(1)	9.0(1)	9.0(1)
μa_1	3.4	3.3	3.3	3.3	3.3	3.4	3.3	3.3	3.3
μb_1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
μc_1	15.6	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.8	15.8
α_V	31.2(5)	31.2(5)	31.2(5)	31.1(5)	31.1(5)	31.1(5)	31.0(5)	31.0(5)	31.0(5)

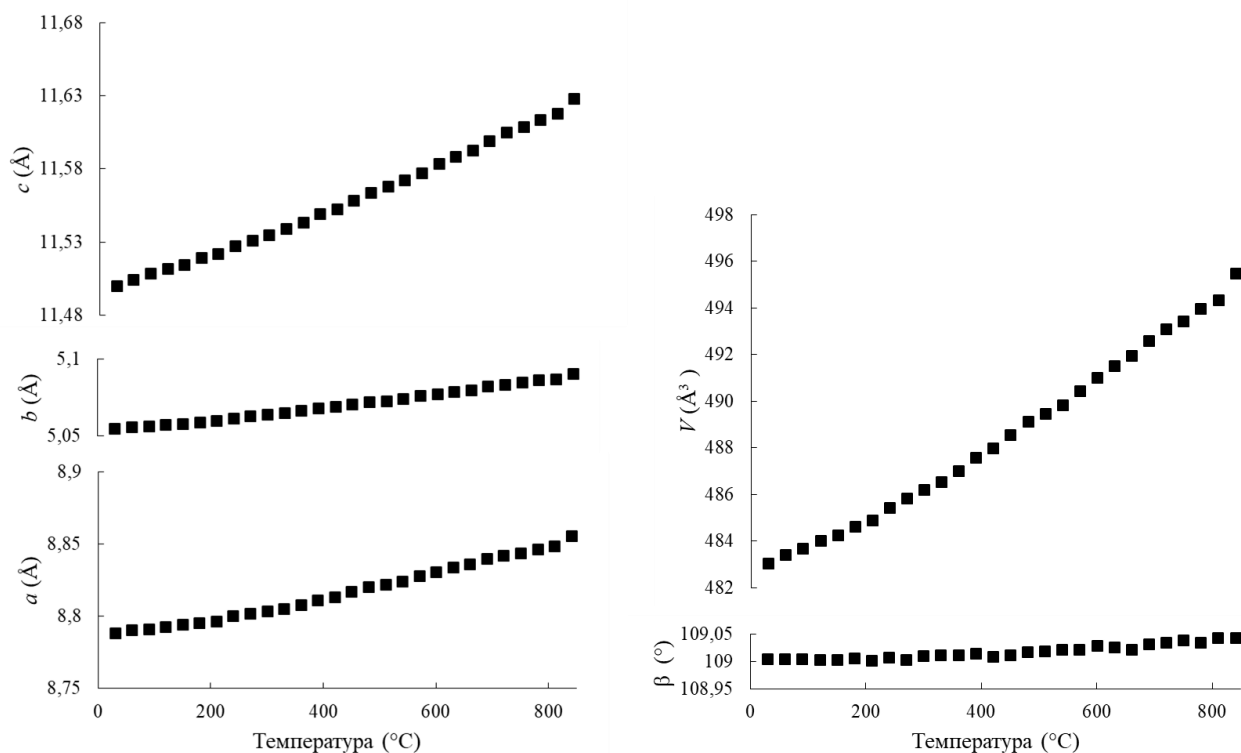


Рисунок 24. Зависимость изменения параметров элементарной ячейки кутюхинита от повышения температуры.

Ритмит

При помощи микронзондового анализа для образца № 054E-25 был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула $\text{Ca}_{29}[\text{SiO}_4]_8\text{Cl}_{26}$ при расчете на кислород и хлор. Полученная формула не согласуется с ранее рассчитанной формулой Чеснокова Б. В., которая может быть для сравнения представлена в следующем виде, $\text{Ca}_{28}(\text{SiO}_4)_8\text{Cl}_{24}$, но согласуется со структурной формулой ритмита. При наличии небольших различий в химическом составе изученных кристаллов ритмита Б. В. Чеснокова и данной работы, их можно считать идентичными минералами. А именно в первую очередь по внешним свойствам (чередование кристаллов ритмита и тонкодисперсной углеродистой фазы, в результате которой образуется ритмически полосчатое строение зерен) и структурным параметрам (сингония).

Спектр комбинационного рассеяния техногенного ритмита (рис. 25) схож со спектрами кальциевых ортосиликатов. Благодаря этому, на спектре комбинационного рассеяния ритмита можно выделить полосы, соответствующие колебаниям $[\text{SiO}_4]^{4-}$ группы: 850 см^{-1} , 888 см^{-1} , 937 см^{-1} относят к симметричным колебаниям ν_1 и асимметричным колебаниям ν_3 , частоты в области 600 см^{-1} к деформационным колебаниям ν_2 (Dowty., 1987). Колебания до 400 см^{-1} связывают с колебаниями Ca-полиэдров. Полосы, возникающие в области $400\text{-}200\text{ см}^{-1}$, вызваны трансляционными колебаниями O-Ca-O (Frost et al., 2007) и вращением $[\text{SiO}_4]^{4-}$ группы (Onac et al., 2006). Полосы, отвечающие частотам ниже 200 см^{-1} , относят к колебаниям Cl-Ca-Cl (Frost et al., 2007).

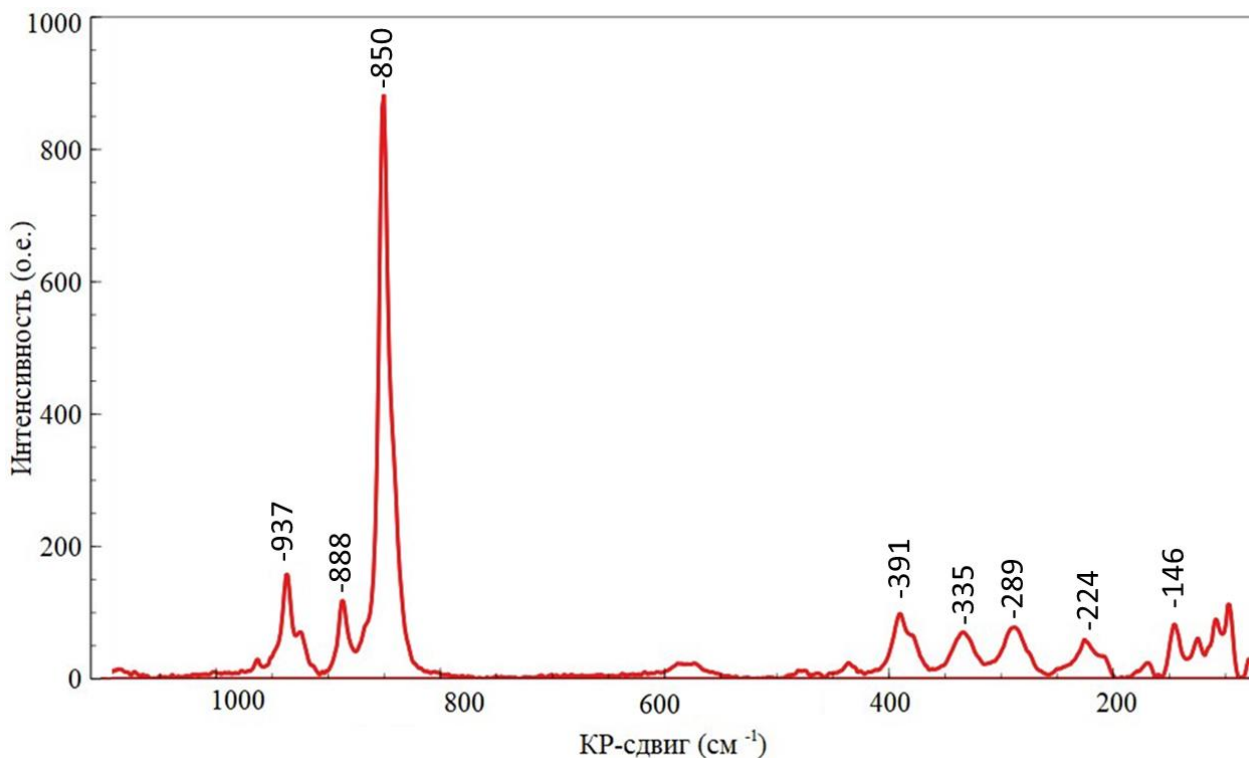


Рисунок 25. Спектр комбинационного рассеяния ритмита.

Ритмит $\text{Ca}_{29}(\text{SiO}_4)_8\text{Cl}_{26}$ ромбический, пространственная группа $Pnma$, $a = 17.081(1)$ Å, $b = 15.103(1)$ Å, $c = 13.286(1)$ Å, $V = 3427(5)$ Å³. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры кутюхинита представлены в таблице 15, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 16, средние межатомные расстояния в таблице 17.

В структуре можно выделить 10 независимых позиций Ca, семь из которых образуют полиэдры с анионами O^{2-} и Cl^- , одна только с анионами O^{2-} и в отличие от альбовита также присутствует 2 позиции Ca, окруженные исключительно анионами Cl^- . Позиция Ca1 образует полиэдры с КЧ = 7, в которых ближняя координационная сфера образована четырьмя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca1-O} \rangle = 2.502$ Å, а дальняя тремя анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca1-Cl} \rangle = 2.929$ Å. Позиция Ca2 образует полиэдры с КЧ = 7, в которых ближняя координационная сфера образована четырьмя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca2-O} \rangle = 2.413$ Å, а дальняя тремя анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca2-Cl} \rangle = 3.009$ Å. Позиция Ca3 образует полиэдры с КЧ = 8, в которых ближняя координационная сфера образована тремя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca3-O} \rangle = 2.365$ Å, а дальняя пятью анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca3-Cl} \rangle = 3.017$ Å. Позиция Ca4 образует полиэдры с КЧ = 7 с тремя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca4-O} \rangle = 2.386$ Å и с четырьмя анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca4-Cl} \rangle = 2.929$ Å. Позиция Ca5 образует полиэдры с КЧ = 7 с четырьмя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca5-O} \rangle = 2.406$ Å и тремя анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca5-Cl} \rangle = 2.984$ Å. Позиция Ca6 образует искаженные октаэдры CaO_6 с двумя анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca6-O} \rangle = 2.221$ Å и четырьмя анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca6-Cl} \rangle = 2.734$ Å. Позиция Ca7 образует полиэдры с КЧ = 5 с пятью анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca7-Cl} \rangle = 2.819$ Å. Позиция Ca8 образует полиэдры с КЧ = 7 с шестью анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca8-O} \rangle = 2.441$ Å, и одним анионом Cl^- , где $\langle \text{Ca8-Cl} \rangle = 3.324$ Å. Позиция Ca9 образует искаженные октаэдры CaO_6 с пятью анионами O^{2-} , $\langle \text{Ca9-O} \rangle = 2.245$ Å и одним анионом Cl^- , где $\langle \text{Ca9-Cl} \rangle = 2.999$ Å. Позиция Ca10 образует полиэдры с КЧ = 5 с пятью анионами Cl^- , где $\langle \text{Ca10-Cl} \rangle = 2.837$ Å. Две позиции кремния, составляют два изолированных тетраэдра похожих по параметрам ($\langle \text{Si1-O} \rangle = 1.640$ Å, $\langle \text{Si2-O} \rangle = 1.640$ Å).

В основе кристаллической структуры ритмита (рис.26), как и в случае альбовита лежит плотный каркас, состоящий из связанных через общие вершины, грани и ребра полиэдров кальция. Между ними располагаются изолированные тетраэдры SiO_4 . Полиэдры Ca1 образуют изогнутые цепочки, вытянутые вдоль направления $[010]$, которые объединяются через общие O-O и Cl-Cl ребра. Ca3 цепочки вытянуты в том же направлении и объединены через общие вершины и ребра Cl. Ca2 объединяется через общие грани с Ca1 и Ca3, Ca4, образуя колонки вдоль b . Ca5 полиэдры связаны с Ca1 и Ca3 через общие ребра. Ca6, Ca8, Ca9 Ca10 и Ca7 полиэдры связаны между собой через общие грани.

Таблица 15. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры ритмита.

Формула	$\text{Ca}_{29}[\text{SiO}_4]_8\text{Cl}_{26}$
Сингония, пр. гр., Z	Ромбическая, $Pnma$, 2
$a, b, c, \text{Å}$	17.0810(5), 15.1032(4), 13.2862(4)
$V/\text{Å}^3$	3427.51(17)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.733
$\mu/\text{мм}^{-1}$	3.417
$F(000)$	2780.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	6.28 55.996
Пределы h, k, l	$-22 \leq h \leq 22, -19 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 15$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	20938, 0.0529/4283
Количество уточняемых параметров	232
$R1/wR2$ по $N1$	0.0399/0.1003
$R1/wR2$ по $N2$	0.0512/0.1061
S	1.061
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	3.41/-1.13

Таблица 16. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре ритмита.

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Ca1	0.05821(4)	0.09372(4)	0.04722(5)	0.0094(1)
Ca2	0.22448(6)	0.25	-0.03068(8)	0.0155(2)
Ca3	-0.09458(4)	0.07072(5)	-0.42237(5)	0.0131(1)
Ca4	0.21239(4)	0.10003(5)	0.27643(6)	0.0144(1)
Ca5	0.07281(4)	0.09134(7)	-0.21377(6)	0.0215(2)
Ca6	-0.12762(6)	0.25	0.00348(8)	0.0151(2)
Ca7	-0.4057(1)	0.25	-0.0006(1)	0.0152(4)
Ca8	-0.14613(6)	0.25	-0.25773(8)	0.0126(2)
Ca9	0.26383(4)	-0.05239(5)	0.0939(5)	0.0138(1)
Ca10	0.0603(8)	-0.25	-0.3143(1)	0.0312(3)
Si1	-0.26662(5)	0.07052(6)	-0.37116(7)	0.0078(1)
Si2	0.09619(5)	-0.07365(6)	0.15616(7)	0.0072(1)
O1	0.1482(1)	0.0173(1)	0.1584(1)	0.0106(5)
O2	0.1564(1)	-0.1487(1)	0.1120(1)	0.0103(5)
O3	0.0621(1)	-0.1109(1)	0.2621(1)	0.0108(5)
O4	0.0197(1)	-0.0505(1)	0.0885(1)	0.0099(5)
O5	-0.2051(1)	0.1528(1)	-0.3681(1)	0.0109(5)
O6	-0.2177(1)	-0.0114(1)	-0.4230(1)	0.0111(5)
O7	-0.2961(1)	0.0357(1)	-0.2620(1)	0.0113(5)
O8	-0.3429(1)	0.1069(1)	-0.4317(1)	0.012(5)
Cl1	0.13214(8)	0.25	0.1454(1)	0.0189(3)
Cl2	0.02149(7)	0.25	-0.0766(1)	0.0189(3)
Cl3	-0.08558(5)	0.13207(7)	0.14954(7)	0.0206(2)
Cl4	-0.26921(8)	0.25	0.0967(1)	0.0245(3)
Cl5	-0.3429(1)	0.25	-0.1999(1)	0.0364(4)
Cl6	-0.05347(6)	-0.12242(9)	-0.34193(8)	0.0345(3)
Cl7	0.07265(5)	0.05869(8)	-0.42081(7)	0.026(2)
Cl8	-0.05208(8)	0.25	-0.4661(1)	0.0201(3)
Cl9	-0.18464(5)	0.13657(6)	-0.61426(7)	0.017(1)

Таблица 17. Межатомные расстояния (Å) в структуре ритмита.

Ca1 — O8	2.291(2)	Ca6 — O2	2.221(3)
— O4	2.333(2)	— O2	2.221(3)
— O4	2.341(2)	Ca6 — Cl2	2.760(1)
— O1	2.424(2)	— Cl4	2.717(1)
Ca1 — Cl1	2.978(1)	— Cl3	2.730(1)
— Cl2	2.944(1)	— Cl3	2.730(1)
— Cl3	2.866(1)	<Ca6 — O>	2.221
<Ca1 — O>	2.502	<Ca6 — Cl>	2.734
<Ca1 — Cl>	2.929	Ca7 — Cl4	2.666(2)
Ca2 — O8	2.499(3)	— Cl5	2.856(3)
— O8	2.499(3)	— Cl6	2.940(2)
— O5	2.327(3)	— Cl7	3.094(1)
— O5	2.327(3)	— Cl8	2.539(2)
Ca2 — Cl1	2.822(1)	<Ca7 — Cl>	2.819
— Cl9	3.009(1)	Ca8 — O3	2.544(2)
— Cl9	3.009(1)	— O3	2.544(2)
<Ca2 — O>	2.413	— O2	2.474(3)
<Ca2 — Cl>	3.009	— O2	2.474(3)
Ca3 — O6	2.441(2)	— O5	2.306(2)
— O3	2.283(3)	— O5	2.306(2)
— O5	2.370(2)	Ca8 — Cl8	3.201(1)
Ca3 — Cl8	2.8629(9)	— Cl5	3.448(1)
— Cl7	2.862(1)	<Ca8 — O>	2,441
— Cl7	2.881(1)	<Ca8 — Cl>	3.324
— Cl6	3.185(1)	Ca9 — O6	2.374(2)
— Cl9	3.139(1)	— O7	2.314(2)
<Ca3 — O>	2.365	— O2	2.353(2)
<Ca3 — Cl>	3.017	— O1	2.397(2)
Ca4 — O6	2.365(3)	— O1	2.802(1)
— O7	2.507(3)	Ca9 — Cl7	2.999(1)
— O1	2.285(2)	<Ca9 — O>	2.448
Ca4 — Cl1	3.168(1)	Ca10 — Cl8	2.921(2)
— Cl4	2.841(1)	— Cl6	2.761(1)
— Cl6	2.870(1)	— Cl3	2.761(1)
— Cl9	2.835(1)	— Cl9	2.854(1)
<Ca4 — O>	2.386	— Cl6	2.889(1)
<Ca4 — Cl>	2.929	<Ca10 — Cl>	2.837
Ca5 — O7	2.414(2)	Si1 — O6	1.645(3)
— O3	2.411(2)	— O7	1.623(3)
— O8	2.422(3)	— O8	1.627(2)
— O4	2.376(2)	— O5	1.628(2)
Ca5 — Cl2	3.136(1)	<Si1 — O>	1.631
— Cl7	2.795(1)	Si2 — O3	1.623(3)
— Cl5	3.022(1)	— O2	1.640(2)
<Ca5 — O>	2.406	— O4	1.625(2)
<Ca5 — Cl>	2.984	— O1	1.637(2)
		<Si2 — O>	1.631

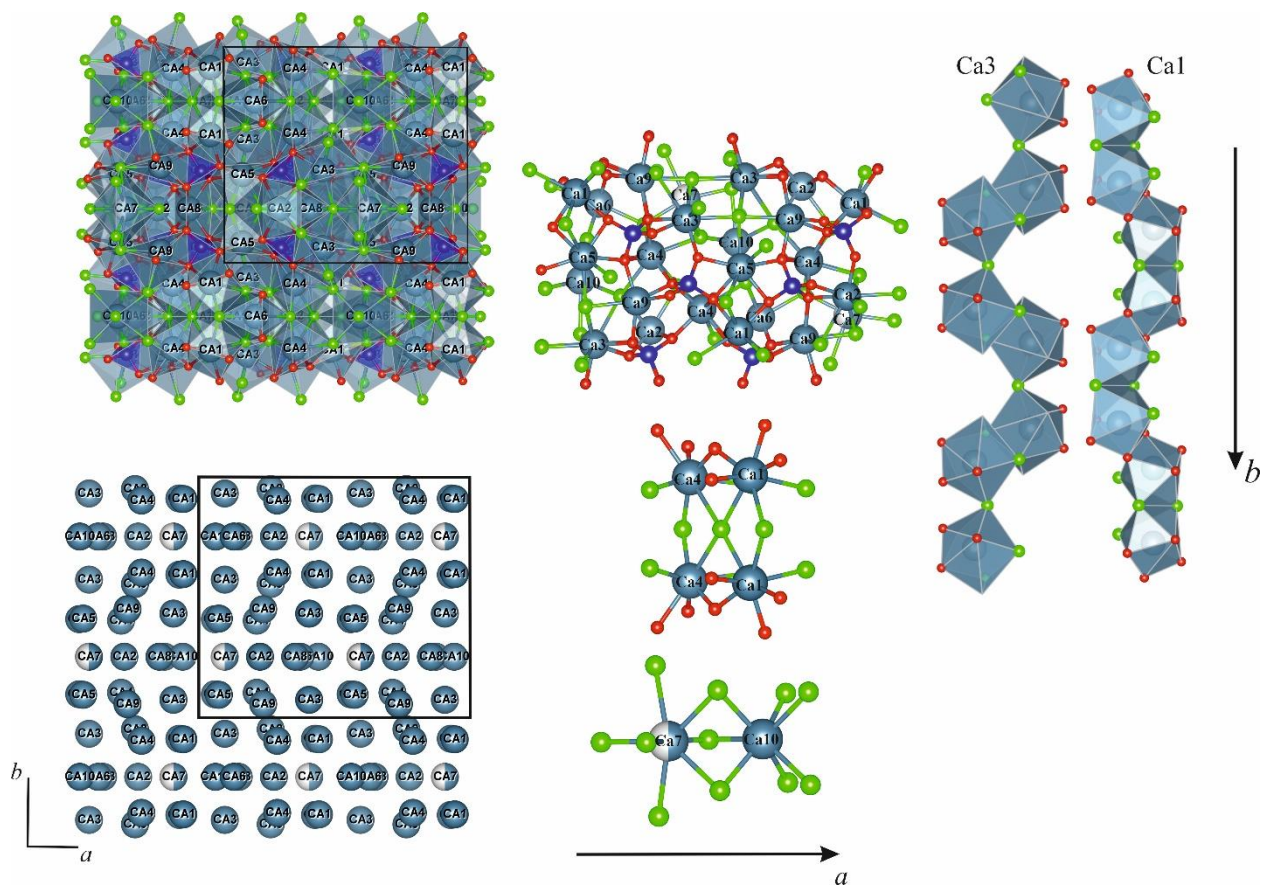


Рисунок 26. Кристаллическая структура ритмита с катионными полиэдрами кальция и цепочками из катионных полиэдров Ca₃ и Ca₁.

Заключение

В ходе написания выпускной квалификационной магистерской работы были освоены спектроскопические и дифракционные методы изучения кристаллической структуры вещества при комнатной и высокой температуре. Также были исследованы кристаллохимические особенности следующих техногенных силикатов: куспидин, альбовит, кутюхинит, ритмит.

Выполнены задачи, заключающиеся в:

- Анализе литературных данных;
- Отборе образцов поли- и монокристаллов, необходимых для исследования;
- Исследовании образцов методами рентгеновской дифракции, методами высокотемпературной терморентгенографии, методами КР и методами микронзондового анализа;
- Обработке экспериментальных данных и изучении структурных особенностей техногенных силикатов;
- Интерпретации результатов, в том числе, соотнесения с литературными данными.

В процессе исследования техногенных силикатов были получены следующие данные:

1. Для куспидина был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула, исследован спектр комбинационного рассеяния, изучена кристаллическая структура и составлены таблицы кристаллографических параметров куспидина, фигуры коэффициентов термического расширения, графики зависимостей изменения параметров элементарной ячейки от повышения температуры и уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки куспидина.

2. Для альбовита также был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула, исследован спектр комбинационного рассеяния, изучена кристаллическая структура и составлены таблицы кристаллографических параметров альбовита, фигуры коэффициентов термического расширения, графики зависимостей изменения параметров элементарной ячейки от повышения температуры и уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки альбовита.

3. Для кутюхинита был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула, исследован спектр комбинационного рассеяния, изучена кристаллическая структура и составлены таблицы параметров кутюхинита, фигуры коэффициентов термического расширения, графики зависимостей изменения параметров элементарной ячейки от повышения температуры и уравнения аппроксимации температурных зависимостей параметров и объема элементарной ячейки кутюхинита.

4. Для ритмита был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула, исследован спектр комбинационного рассеяния, изучена кристаллическая структура и составлены таблицы параметров ритмита.

Куспидин достаточно известный силикат кальция и в целом, наши исследования показали, что техногенная разновидность не имеет значительных отличий от природного куспидина, также термическое расширение кристаллической структуры куспидина является классическим для моноклинных структур.

Альбовит – техногенный аналог синтетического вещества схожего состава. В соответствии с регламентом IMA 2020 года альбовит можно рассматривать как новый минерал, так как горельники Челябинского угольного бассейна образовались в результате природного процесса самовозгорания.

Кутюхинит – техногенный аналог природного кумтюбеита, обнаруженного в ксенолитах в ингимбрите. Отмечено некоторое различие кутюхинита и кумтюбеита в химическом составе. В случае кумтюбеита в одну из позиций помимо F, входит гидроксильная группа, кутюхинит же является полностью F-разновидностью, хотя и в том и другом случае F является преобладающим, что позволяет рассматривать два данных минерала как идентичные. Спектр комбинационного рассеяния кутюхинита говорит о наличие (OH)⁻ группы в высокочастотной области, однако спектр слабоинтенсивен, вероятно данный спектр можно отнести к примесной фазе. Обнаружение кутюхинита говорит о подтверждении признания техногенных минеральных фаз новыми минералами, так как природные аналоги существуют.

В случае ритмита согласно структурным данным и данным химического состава формула минерала отличается от формулы, полученной Б.В. Чесноковым, однако облик минерала, описанный им, его ассоциация и основные характеристики, включая сингонию и близость химического состава, позволяют нам косвенно подтвердить, что мы говорим об одном минеральном виде. Ритмит не имеет синтетических аналогов и кристаллохимические данные, полученные автором работы, являются абсолютно новыми. И также, как и в случае альбовита, ритмит может рассматриваться как новый минерал.

Таким образом, учитывая все вышесказанное, можно резюмировать, что цель поставленной магистерской дипломной работы была достигнута.

Список литературы

- Ананьева Л. Г. Минералогия. Класс силикаты// ТПУ. 2011б 77 с.
- Боровский И. Б., Физические основы рентгеноспектральных исследований//М: МГУ, 1956, 463 с.
- Брагина П. С. Самовозгорания угольных отвалов Кемеровской области // Вестник Кузбасской государственной педагогической академии. 2013, № 4, с. 57-64.
- Бубнова Р. С., Фирсова В. А., Филатов С. К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (THETA TO TENSOR - TTT) // ФХС. 2013, т. 39, № 3, с. 347-350.
- Вадило П. С. Подземный пожар в Центральном Таджикистане // Природа. 1958, № 8, с. 88-91.
- Добрецов Н. Л., Кирдяшкин А. Г., Кирдяшкин А. А. Глубинная геодинамика// Новосибирск: СО РАН. 2001, 409 с.
- Ермаков Н.П. Пасруд-Ягнобское месторождение углей и горящие копи г. Кан-Таг // К геологии каменноугольных месторождений Таджикистана / Под ред. А.Р. Бурачека и П.П. Чуенко. (Материалы Таджикско-Памирской экспедиции 1933 г., вып. XII). Химтеорет. 1935, с. 47-66.
- Корженевский Н. Естественные печи на р. Ягнобе // Туркестанские Ведомости, 1913, № 154.
- Мурашко М. Н., Пеков И. В., Кривовичев С. В., Чернятьева А. П., Япаскерт В. О., Задов А. Е., Зеленский М. Е. Секлит $KA_1(SO_4)_2$: находка на вулкане Толбачик, установление статуса минерального вида и кристаллическая структура// Записки Российского минералогического общества. 2012, т. 141, № 4, с. 36-44.
- Нишанбаев Т. П. Минералогия продуктов изменения углевмещающих пород в черных блоках горелых отвалов Челябинского бассейна// Архив института минералогии УрО РАН. 2001, 115 с.
- Потапов С. С., Максимович Н. Г., Паршина Н. В. Минералы горелых отвалов Челябинского и Кизеловского угольных бассейнов// Минералы техногенеза. 2007, с. 52-63.
- Романовский Г.Д. Геологический характер Сарваданского бурогоугольного образования в Зеравшанском округе // Записки Минералогического общества. 1882, ч. XVII, 282 с.
- Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов/ под редакцией С. В. Калюжного// М: ФИЗМАТЛИТ, 2010, 528 с.
- Смирнова Р. Ф., Руманова И. М. и Белов Н. В. Кристаллическая структура куспидина// Записки всесезонного минералогического общества. 1955, т. 84, с. 159-169.

Сокол Э. В. Минералообразование в процессах пирогенного метаморфизма// Архив института минералогии УрО РАН. 2003, 461 с.

Сокол Э. В., Максимова Н. В., Нигматулина Е. Н., Шарыгин В. В., Калугин В. М. Пирогенный метаморфизм// Новосибирск: СО РАН. 2005, 284 с.

Суворов Э. В. Материаловедение. Методы исследования структуры и состава материалов// Юрайт. 2018, 180 с.

Треушников Е.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура метастабильной фазы цементного клинкера Са-хлорортосиликата $\text{Ca}_3[\text{SiO}_4]\text{Cl}_2$ // Докл. Ан. СССР. 1970, 193(5), с. 1043-1051.

Чесноков Б. В., Михаль Т. А., Дерябина Т. Н. Типы техногенной минерализации отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы месторождений Южного и Среднего Урала. 1985, с. 47-58.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф. Флюорэллестадит $\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4),(\text{SiO}_4)]_6\text{F}_2$ – новый минерал// ЗВМО. 1987, № 6, с. 737-743.

Чесноков Б. В., Лотова Э. В., Павлюченко В. С., Усова Л. В., Бушмакин А. Ф., Нишанбаев Т. П. Святославит $\text{CaAl}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ромбический) – новый минерал// ЗВМО. 1989, № 2, с. 111-114.

Чесноков Б. В., Лотова Э. В., Нигматулина Е. Н., Павлюченко В. С., Бушмакин А. Ф. Дмиштейнбергит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (гексагональный) – новый минерал// ЗВМО. 1990, № 3, с. 43-46.

Чесноков Б. В., Нишанбаев Т. П., Баженова Л. Ф. Рорисит CaFCl – новый минерал// ЗВМО. 1990, № 3, с. 73-76.

Чесноков Б. В. И Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Наука. 1991, 152 с.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф., Вилисов В. А., Лотова Э. В., Михаль Т. А., Нишанбаев Т. П., Щербакова Е. П. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. 1991, с. 5-14.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Вилисов В. А., Крецер Ю. Л. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. 1992, с. 127-136.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф., Вилисов В. А., Крецер Ю. Л., Нишанбаев Т. П. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №1. 1993, с. 3-25.

Чесноков Б. В., Вилисов В. А., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф., Котляров В. А. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №2. 1993, с. 3-36.

Чесноков Б. В., Вилисов В. А., Бушмакин А. Ф., Котляров В. А., Белогуб Е. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник № 3. 1994, с. 3-34.

Чесноков Б. В., Баженова Л. Ф., Бушмакин А. Ф., Котляров В. А., Вилисов В. А., Ключев А. Ю. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №4. 1995, с. 3-28.

Чесноков Б. В. и Бушмакин А. Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №5. 1995, с. 3-22.

Чесноков Б. В., Рогачев А. В., Баженова Л. Ф. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №6. 1996, с. 3-25.

Чесноков Б. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник №7. 1997, с. 5-32.

Чесноков Б. В. На горящих терриконах угольных шахт// Миасс, УрО РАН. 2005, 27 с.

Чесноков Б. В., Щербакова Е. П., Нишанбаев Т. П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// Миасс, УрО РАН. 2008, 139 с.

Шарыгин В. В., Сокол Э. В., Белаковский Д. И. Фаялит-секанинаитовые паралавы Раватского угольного пожара (центральный Таджикистан)// Геология и геофизика. 2009, т. 50, №8, с. 910-932.

Щербакова Е. П. Низкотемпературные минерализации горелых отвалов Челябинского угольного бассейна// УрО РАН. 1989, 185 с.

Щербакова Е. П., Шанина С. Н., Мороз Т. Н., Маляренко М. Н., Садыков С. А. Аминокислоты в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна// УрО РАН. 2007, 53 с.

Anthony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W. and Nichols M. C. Handbook of Mineralogy// Mineral Data Publishing. 1990.

Banerjee S. C. Spontaneous combustion of coal and mine fires// Oxford and IBH. 1981, pp. 165.

BRUKER-AXS Topas V4.2 General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany. 2009.

Carras J. N., Day S. J., Saghafi A., Williams D. J. Greenhouse gas emissions from low-temperature oxidation and spontaneous combustion at open-cut coal mines in Australia// *International Journal of Coal Geology*. 2009, № 78, pp. 161-168.

Cech F. Rostite. A new name for orthorhombic $\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 1979, pp. 193-196.

Cisowski M. S. and Fuller M. Cretaceous extinctions and wildfires// *Science*. 1986, v. 234, pp. 261-262.

CRYALISPRO Software System, version 1.171.39.44// Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK. 2015.

Dowty E. Vibrational interactions of tetrahedra in silicate glasses and crystals// *Phys. Chem. Minerals*. 1987, № 14, pp. 80-93.

Finkelman R. B. Potential health impacts of burning coal beds and waste banks// *International Journal of Coal Geology*. 2004, №59, pp. 19-24.

Frost R.L., Palmer S.J., Bouzaid J.M. and Reddy B.J. A Raman spectroscopic study of humite minerals// *Journal of Raman Spectroscopy*. 2007, 38, c. 68–77.

Galuskina I. O., Lazic B., Armbruster T., Galuskin E. V., Gazeev V. M., Zadov A. E., Perstev N. N., Jezak L., Wrzalik R., Gurbanov A. G. Kumtyubeite $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ – a new calcium mineral of the humite group from Northern Caucasus// *American Mineralogist*. 2009, v. 94, pp. 1361-1370.

Galuskina I. O., Vapnik Y., Lazic B., Armbruster T., Murashko M., Galuskin E. V. Harmunite CaFe_2O_4 : A new mineral from the Jabel Harmun// *American Mineralogist*. 2014, v. 99, pp. 965-975.

Gilbert M. R. Site selectivity of dopant cations $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$ // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2014, № 75, pp. 1004-1009.

Gilbert M. R. Charge compensation in trivalent doped $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2$ // *MRS Online Proceeding Library*. 2015, v. 1744, pp. 113-118.

Hamm H. M. and Hentschel G. Reinhardbraunsite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_3(\text{OH},\text{F})_2$, a new mineral - the nature equivalent of synthetic “calico-chondrite”// *Neues Jahrbuch für Mineralogie*. 2983, pp. 119-129.

Hawthorne F. C., Oberti R., Harlow G. E., Maresch W. V., Martin R. F., Schumacher J. C. and Welch M. D. Nomenclature of the amphibole supergroup. IMA report// *American Mineralogist*. 2012, v. 97, pp. 2031-2048.

Karimova O., Zadov A., Gazeev V and Ivaniva A. New data on reinhardbraunsite: New locality, properties and structure refinement// *Proceeding of the International Geological Congress*. 2008, Oslo.

Kirfel A., Hamm H. M. and Will G. The crystal structure of reinhardbraunsite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH},\text{F})_2$, a new mineral of the calico-chondrodite type//*Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*. 1983, № 31, pp. 137-150.

Kobell von F. *Tafeln Bestimmt*. 1853.

Laetsch T. and Downs R. Software for identification and refinement of cell parameters from powder diffraction data of minerals using the RRUFF project and American Mineralogist crystal structure databases\\ Abstracts from the 19th general meeting of the international mineralogical association. 2006.

Lapham D. M., Barns J. H., Downey W. J., Finkelman R. B. Mineralogy associated with burning anthracite deposits of eastern Pennsylvania\\ *Reports of the Commonwealth of Pennsylvania, Dept. of Environmental Resources, Bureau of Topographic and Geologic Survey, Mineral Resources*. 1980, v. 78, pp. 1-82.

Lutterotti L., Vasin R. N., Wenk H.-R., Rietveld texture analysis from synchrotron diffraction images. I. Calibration and basic analysis//*Cambridge University Press*, 2014, v. 29, № 1, pp. 76-84.

Merlino S. and Perchiazzi N. Modular mineralogy of the cuspidine group of minerals//*The Canadian Mineralogist*. 1988, v. 43, pp. 1195-11202.

Momma K. and Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data// *J. Appl. Cryst.* 2011, № 44, pp. 1272-1276.

Moxon N. T. and Richardson S. B. The assessment of chemical inhibitors of self-heating in coal// *International Conference on Coal Science (Australia)*. 1985, pp.487-490.

Nickel E. H. and Nichols M. C. IMA/CNMNC List of mineral names//*Materials Data*. 207, 307 p.

Onac B.P., Effenberger H., Ettinger K., Panzaru S.C. Hydroxyllestadite from Cioclovina cave (Romania): microanalytical, structural, and vibrational spectroscopy data// *American Mineralogist*. 2006, 91, c. 1927–1931.

Querol X., Izquierdo M., Monfort E., Alvarez E., Font O., Moreno T., Alastuey A., Zhuang X., Lud W., Wang Y. Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan (China)// *International Journal of Coal Geology*. 2008, №75, pp.93-104.

Reuss F. A. *Mineralogische Geographie von Bohmen*, pp. 195.

Rossi M., Nestola F., Zorzi F., Lanza A., Peruzzo L., Guastoni A., Kasatkin A. Ghiairaite: A new mineral from Vesuvius volcano, Naples// *American Mineralogist*. 2014, №99, pp. 519-524.

Rost R. The minerals formed on burning heaps in the coal basin of Kladno// *Rozprawy Ceskoslovenske Akademie Ved, Rada Matematico – Prirodnich Ved*, XLVII, 1-7. 1937.

- Rost R. Additions to the minerals formed on burning heaps in the coal basin of Kladno// Rozpravy Ceskoslovenske Akademie Ved, Rada Matematicko – Prirodnich Ved, LII 25, 1-4. 1942.
- Saburi S., Kawahara A. and Henmi C. The refinement of the crystal structure of cuspidine// Mineralogical Journal. 1977, v. 8, № 5, pp. 286-298.
- Sanders J., Veusz, 2003, <https://veusz.github.io/>.
- Schmid T. and Dariz P., Raman Microspectroscopic Imaging of binder remnants in historical mortars reveals processing conditions// Heritage, 2019, v. 2, № 2, pp. 1662-1683.
- Schuck G., Iwata A., Sasaki A., Himeda A., Konaka H., Muroyama N. PDXL structure analysis wizard// Acta crystallographica. Foundations of crystallography. 2011.
- Sekanina J. Letovicit, ein neues Mineral und seine Begleiter/ Zeitschrift fur Kristalografie. 1932, №83, 1-2.
- Sekanina J. Koktaite, a new mineral from the syngenite group// Prace Moravsko-Slezske Akademie Ved Prirodnich. 1948, pp. 208.
- Sharygin V. V., Stoppa F. and Kolesov B. A. Cuspidine in Melilitolites of San Venanzo// Geology. 1995, v. 349, № 5, pp. 747-751.
- Žáček V. Zonal association of secondary minerals from burning dumps of coal mines near Kladno// Acta Universitatis Carolinae, Geologica. 1988, pp. 315-341.
- Žáček V. Natural occurrence of orthorhombic calcium acetate monohydrate// Casopis pro Mineralogii a Geologii. 1991, pp. 77-82.
- Žáček V. Macroscopic silicate minerals – a product of pyrometamorphism of the waste pile of the Schoeller Mine in Kladno// Bulletin Mineralogicko-Petrologickeho Oddeleni Narodniho Muzea. 1997, pp. 214-218.
- Žáček V., Recently formed secondary mineralization in waste piles and mines of the Kladno coal district// Bulletin Mineralogickeho Oddeleni Narodniho Muzea. 1998, pp. 161-175.
- Žáček V. and Povondra P. New mineralogical data for rostitite from Libusin// Neues Jahrbuch fur Mineralogie. 1988, pp. 479-480.
- Žáček V. and Skala R. Mineralogy of Burning-Coal Waste Piles// Coal and Pear Fires: A Global Perspective. 2015, pp. 110-159.

Приложение

В ходе исследования дополнительно были изучены шесть силикатов: два амфибола и четыре пироксена.

Образец № 055E-38

Фторамфибол (рис.1), по Чеснокову Б. В. отнесенный к фторгастингситу. Был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула $(\text{Ca}_{0.46}\text{Na}_{0.11}\text{K}_{0.04})_{\Sigma 1}\text{Ca}_{2.01}(\text{Mg}_{4.02}\text{Fe}^{3+}_{0.79}\text{Al}_{0.18})_{\Sigma 5}[(\text{Si}_{5.42}\text{Al}_{2.53}\text{Ti}_{0.06})_{\Sigma 8.01}\text{O}_{22}][(\text{F}_2)$. По классификации IMA (2012 год) его можно отнести к фтор-канниллоиту (Hawthorne et al., 2012).

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры амфибола представлены в таблице 1, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 2, средние межатомные расстояния в таблице 3.

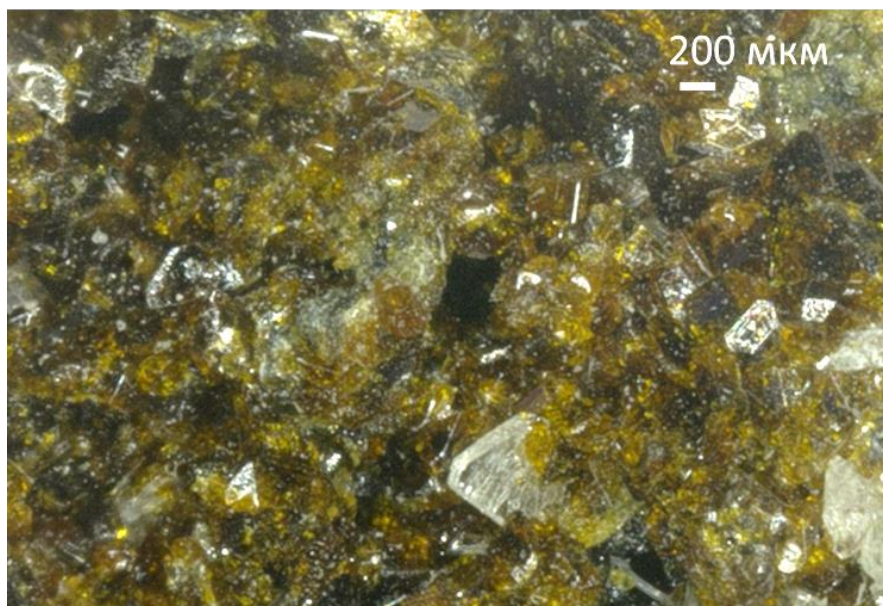


Рисунок 1. Фотография амфибола (образец № 055E-38).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры амфибола (образец № 055E-38).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/m, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	9.8954(3), 18.0431(5), 5.3075(2)
$\beta/\text{град}$	105.294(4)
$V/\text{Å}^3$	914.06(5)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.037
$\mu/\text{мм}^{-1}$	1.457
$F(000)$	830.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы $2\Theta, \text{град}$	7.96 66.99
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 14, -26 \leq k \leq 27, -8 \leq l \leq 8$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	9655, 0.0270/1663
R_{sigma}	0.0199
Количество уточняемых параметров	107
$R1/wR2$ по $N1$	0.0241/0.0600
$R1/wR2$ по $N2$	0.0278/0.0623
S	0.909
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	1.38/-0.67

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре амфибола (образец № 055E-38) (A = Na1, M1 = Mg2, M2 = Mg1, M3 = Mg3, M4 = Ca1, T1 = Si2, T2 = Si1).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
A	0	0.5	1	0.087(1)
M1	0.5	0.41127	0.5	0.0067(2)
M2	0	0.1761	0	0.0045(1)
M3	0.5	0.5	1	0.007(3)
M4	0	0.2793	0.5	0.0104(1)
T1	0.21911(4)	0.41514(2)	0.69591(7)	0.007(1)
T2	0.20984(4)	0.32767(2)	0.18778(7)	0.0062(1)
O1	0.3918(1)	0.41389(5)	0.7809(1)	0.0099(2)
O2	0.3814(1)	0.32845(5)	0.2707(1)	0.010(1)
O3	0.1346(1)	0.24976(5)	0.2091(1)	0.0128(2)
O4	0.1507(1)	0.36175(6)	-0.111(1)	0.0148(2)
O5	0.1542(1)	0.38188(6)	0.3947(1)	0.0146(2)
O6	0.1592(1)	0.5	0.7096(3)	0.0176(3)
F1	0.3968(1)	0.5	1.2864(2)	0.0103(3)

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре амфибола (образец № 055Е-38) (A = Na1, M1 = Mg2, M2 = Mg1, M3 = Mg3, M4 = Ca1, T1 = Si2, T2 = Si1).

A — O6	2.477(1)	M4 — O2	2.426(1)
M1 — O1	2.0527(9)	— O2	2.426(1)
— O1	2.0527(9)	— O3	2.351(1)
— O2	2.083(1)	— O3	2.351(1)
— O2	2.083(1)	— O4	2.660(1)
M1 — F1	2.0689(9)	— O4	2.660(1)
—F1	2.0689(9)	— O5	2.553(1)
<M1 — O>	2.068	— O5	2.553(1)
<M1 — F>	2.069	<M4 — O>	2.497
M2 — O1	2.116(1)	T1 — O1	1.648(1)
— O1	2.1162(1)	— O4	1.675(1)
— O2	2.0827(9)	— O5	1.669(1)
— O2	2.0827(9)	— O6	1.6504(7)
— O3	1.998(1)	<T1 — O>	1.661
— O3	1.998(1)	T2 — O2	1.637(1)
<M2 — O>	2.066	— O3	1.609(1)
M3 — O1	2.0631(9)	— O4	1.657(1)
— O1	2.0631(9)	— O5	1.669(1)
— O1	2.0631(9)	<T2 — O>	1.643
— O1	2.0631(9)		
M3 — F1	2.043(1)		
—F1	2.043(1)		
<M3 — O>	2.063		
<M3 — F>	2.043		

Образец № 054-367

Прозрачный фторамфибол (рис. 2) по Чеснокову Б. В. отнесенный к фторэдениту. Был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула $(\square_{0.55}\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.16}\text{Ca}_{0.04})\Sigma_1\text{Ca}_2(\text{Mg}_{4.82}\text{Al}_{0.14}\text{Fe}^{3+}_{0.05})[(\text{Si}_{7.11}\text{Al}_{0.74}\text{Ti}_{0.16})\Sigma_{8.02}\text{O}_{22}](\text{F}_{1.98})$. По классификации IMA (2012 год) можно отнести к магнезио-фтор-горнблендиту (Hawthorne et al., 2012).

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры амфибола представлены в таблице 4, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 5, средние межатомные расстояния в таблице 6.

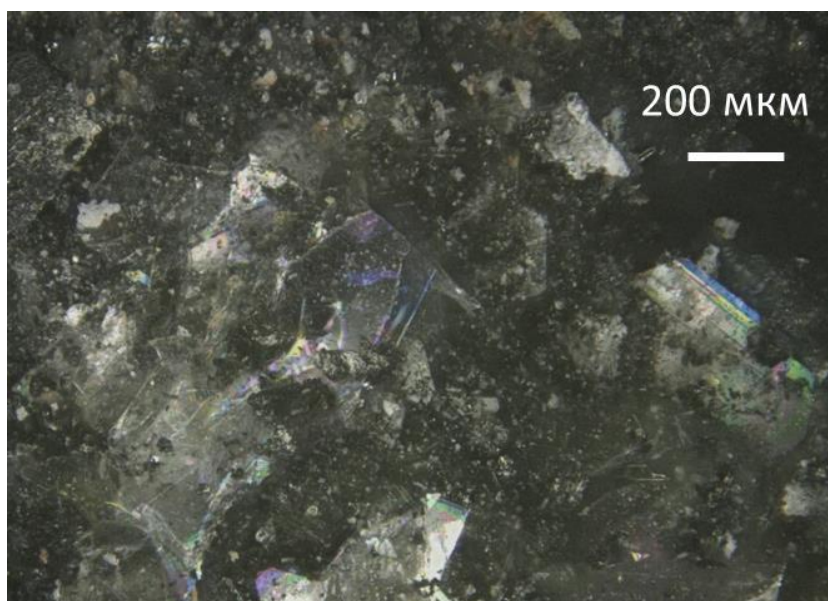


Рисунок 2. Фотография амфибола (образец № 054-367).

Таблица 4. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры амфибола (образец № 054-367).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/m, 2$
$a, b, c, \text{Å}$	9.8511(5), 18.0389(8), 5.2878(2)
$\beta/\text{град}$	104.954(1)
$V/\text{Å}^3$	907.83(7)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.025
$\mu/\text{мм}^{-1}$	1.552
$F(000)$	822.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	4.516 72
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 16, -26 \leq k \leq 29, -8 \leq l \leq 6$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	4900, 0.0206/1933
R_{sigma}	0.0215
Количество уточняемых параметров	104
$R1/wR2$ по $N1$	0.0252/0.0765
$R1/wR2$ по $N2$	0.0281/0.0794
S	0.987
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э}/\text{Å}^3$	1.10/-0.63

Таблица 5. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре амфибола (образец № 054-367) (A = K1, M1 = Mg2, M2 = Mg1, M3 = Mg3, M4 = Ca1, T1 = Si2, T2 = Si1).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
A	0	0.5	0.5	0.136(3)
M1	0.5	0.41147(3)	0	0.0067(1)
M2	0	0.17605(3)	0.5	0.0057(1)
M3	0.5	0.5	0.5	0.0062(2)
M4	0	0.27788(2)	1	0.0115(1)
T1	0.21848(3)	0.4157(2)	0.1999(6)	0.00727(9)
T2	0.21008(3)	0.32836(2)	0.69262(6)	0.00665(8)
O1	0.3899(9)	0.41478(5)	0.2814(1)	0.0080(1)
O2	0.38078(9)	0.32921(5)	0.7740(1)	0.0082(1)
O3	0.1347(1)	0.25075(5)	0.7094(1)	0.0112(1)
O4	0.15103(9)	0.36364(6)	0.3957(1)	0.0123(1)
O5	0.15383(9)	0.38197(6)	-0.0979(1)	0.0121(1)
O6	0.1576(1)	0.5	0.2102(3)	0.0145(2)
F1	0.6033(1)	0.5	0.2128(2)	0.011(1)

Таблица 6. Межатомные расстояния (Å) в структуре амфибола (образец № 054-367)

(A = Na1, M1 = Mg2, M2 = Mg1, M3 = Mg3, M4 = Ca1, T1 = Si2, T2 = Si1).

A — O4	2.999(1)	M4 — O2	2.4115(9)
— O5	3.112(1)	— O2	2.4115(9)
— O6	2.447(1)	— O3	2.3270(9)
<A — O>	2.853	— O3	2.3270(9)
M1 — O1	2.0559(9)	— O4	2.716(1)
— O1	2.0559(9)	— O4	2.716(1)
— O2	2.070(1)	— O5	2.548(1)
— O2	2.070(1)	— O5	2.548(1)
M1 — F1	2.0644(8)	<M4 — O>	2.501
— F1	2.0644(8)	T1 — O1	1.632(1)
<M1 — O>	2.063	— O4	1.658(1)
<M1 — F>	2.064	— O5	1.6548(9)
M2 — O1	2.133(1)	— O6	1.6407(6)
— O1	2.133(1)	<T1 — O>	1.646
— O2	2.0892(9)	T2 — O2	1.625(1)
— O2	2.0892(9)	— O3	1.598(1)
— O3	2.011(1)	— O4	1.6544(9)
— O3	2.011(1)	— O5	1.6690(9)
<M2 — O>	2.078	<T2 — O>	1.635
M3 — O1	2.0565(9)		
— O1	2.0565(9)		
— O1	2.0565(9)		
— O1	2.0565(9)		
M3 — F1	2.035(1)		
— F1	2.035(1)		
<M3 — O>	2.056		
<M3 — F>	2.0346		

Образец № 10

Пироксен (рис. 3) с выведенной эмпирической формулой $\text{Ca}_{1.04}(\text{Mg}_{0.61}\text{Fe}_{0.31}\text{Al}_{0.09}\text{Ti}_{0.04})_{\Sigma 1.05}(\text{Si}_{1.57}\text{Al}_{0.43})_{\Sigma 2}\text{O}_6$ относится к диопсиду.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пироксена представлены в таблице 7, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 8, средние межатомные расстояния в таблице 9.



Рисунок 3. Фотография пироксена (образец № 10).

Таблица 7. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры пироксена (образец № 10).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 4
$a, b, c, \text{Å}$	9.750(1), 8.860(1), 5.3019(8)
$\beta/\text{град}$	105.97(1)
$V/\text{Å}^3$	440.3(1)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.379
$\mu/\text{мм}^{-1}$	2.772
$F(000)$	445.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	8.698 66.674
Пределы h, k, l	$-14 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 9, -8 \leq l \leq 7$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	2656, 0.0409/741
R_{sigma}	0.0345
Количество уточняемых параметров	45
$R1/wR2$ по $N1$	0.0438/0.1401
$R1/wR2$ по $N2$	0.0471/0.1499
S	1.133
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	1.39/-1.18

Таблица 8. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре пироксена (образец № 10).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Ca1	0	0.30468(7)	0.25	0.0114(3)
Mg1	0.5	0.4072(9)	0.25	0.008(4)
Si1	0.28716(6)	0.09345(7)	0.2256(1)	0.0078(3)
Fe1	0.5	0.4072(9)	0.25	0.008(4)
O1	0.3620(1)	0.2549(1)	0.3188(3)	0.0122(4)
O2	0.3524(1)	0.019(2)	-0.0086(3)	0.0116(4)
O3	0.1129(1)	0.0870(1)	0.1365(4)	0.0113(4)

Таблица 9. Межатомные расстояния (Å) в структуре пироксена (образец № 10).

Ca1 — O1	2.371(1)	Mg1 — O1	2.009(1)
— O1	2.371(1)	— O1	2.009(1)
— O2	2.544(1)	— O3	2.043(1)
— O2	2.676(1)	— O3	2.043(1)
— O2	2.676(1)	— O3	2.116(1)
— O2	2.544(1)	— O3	2.116(1)
— O3	2.378(1)	<Mg1 — O>	2.056
— O3	2.378(1)	Si1 — O1	1.620(1)
<Ca1 — O>	2.492	— O2	1.700(1)
Fe1 — O1	2.009(1)	— O2	1.678(1)
		— O3	1.634(1)
		<Si1 — O>	1.658

Образец № 0107-21А-8Г

Пироксен (рис. 4) по Чеснокову Б. В. отнесенный к эссенеиту. Был получен химический состав и рассчитана эмпирическая формула $\text{Ca}_{1.02}(\text{Fe}^{3+}_{0.82}\text{Mg}_{0.13}\text{Mn}_{0.02})_{\Sigma 0.97}(\text{Si}_{1.18}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{0.61}\text{Fe}^{3+}_{0.2})_{\Sigma 2}\text{O}_6$ по классификации относится к геденбергиту.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пироксена представлены в таблице 10, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 11, средние межатомные расстояния в таблице 12.



Рисунок 4. Фотография пироксена (образец № 0107-21А-8Г).

Таблица 10. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры пироксена (образец № 0107-21А-8Г).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 3
$a, b, c, \text{Å}$	9.8292(6), 8.8408(5), 5.3826(3)
$\beta/\text{град}$	105.679(6)
$V/\text{Å}^3$	450.33(5)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	2.745
$\mu/\text{мм}^{-1}$	2.341
$F(000)$	369.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	8.614 67.03
Пределы h, k, l	$-13 \leq h \leq 14, -12 \leq k \leq 13, -7 \leq l \leq 7$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	2831, 0.0250/778
R_{sigma}	0.0269
Количество уточняемых параметров	48
$R1/wR2$ по $N1$	0.0308/0.0822
$R1/wR2$ по $N2$	0.0371/0.0851
S	1.173
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	0.81/-0.93

Таблица 11. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре пироксена (образец № 0107-21А-8Г).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Ca1	0.5	0.18998(9)	0.25	0.0124(2)
Fe1	0	0.0943(7)	0.25	0.0062(2)
Mg1	0	0.0943(7)	0.25	0.0062(2)
Si1	0.21188(7)	0.40511(7)	0.2778(1)	0.0048(1)
O1	0.3899(2)	0.4115(2)	0.3676(4)	0.0144(4)
O2	0.1361(2)	0.2397(2)	0.1767(4)	0.0158(4)
O3	0.1453(2)	0.4782(3)	0.5152(4)	0.0166(5)

Таблица 12. Межатомные расстояния (Å) в структуре пироксена (образец № 0107-21А-8Г).

Ca1 — O1	2.404(2)	Mg1 — O1	2.134(2)
— O2	2.406(2)	— O1	2.051(2)
— O3	2.546(2)	— O1	2.051(2)
— O3	2.612(2)	— O1	2.134(2)
<Ca1 — O>	2.492	— O2	1.970(2)
		— O2	1.970(2)
Si1 — O1	1.685(2)	<Mg1 — O>	2.052
— O2	1.664(2)		
— O3	1.712(2)	Fe1 — O2	1.970(2)
— O3	1.729(2)		
<Si1 — O>	1.697		

Образец № 055E-27

Пироксен (рис. 5) с эмпирической формулой $(\text{Ca}_{0.95}\text{Na}_{0.03})_{\Sigma 0.98}(\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}_{0.34}\text{Mn}_{0.03}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 1.01}(\text{Si}_{1.70}\text{Al}_{0.23}\text{Fe}_{0.07})_{\Sigma 2}\text{O}_6$ по классификации относится к диопсиду.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пироксена представлены в таблице 13, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 14, средние межатомные расстояния в таблице 15.



Рисунок 5. Фотография пироксена (образец № 055E-27).

Таблица 13. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры пироксена (образец № 055E-27).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 4
$a, b, c, \text{Å}$	9.7779(6), 8.8869(4), 5.3128(3)
$\beta/\text{град}$	105.961(5)
$V/\text{Å}^3$	443.86(4)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.421
$\mu/\text{мм}^{-1}$	3.192
$F(000)$	453.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	6.308 59.97
Пределы h, k, l	$-13 \leq h \leq 13, -12 \leq k \leq 12, -7 \leq l \leq 7$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	4996, 0.0383/651
R_{sigma}	0.0222
Количество уточняемых параметров	48
$R1/wR2$ по $N1$	0.0383/0.0934
$R1/wR2$ по $N2$	0.0347/0.0953
S	1.143
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	0.52/-0.78

Таблица 14. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре пироксена (образец № 055E-27).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Ca1	0.5	0.3044(1)	0.75	0.0059(3)
Fe1	0.28737(9)	0.40645(9)	0.2268(1)	0.005(2)
Mg1	0.1138(2)	0.4127(2)	0.1382(4)	0.0094(5)
Si1	0.3622(3)	0.2463(3)	0.3198(5)	0.0118(5)
O1	0.3521(2)	0.4814(3)	-0.0079(5)	0.0119(5)
O2	0.5	0.3044(1)	0.75	0.0059(3)
O3	0.5	0.0937(1)	0.25	0.0132(2)

Таблица 15. Межатомные расстояния (Å) в структуре пироксена (образец № 055Е-

27).

Ca1 — O1	2.131(2)	Mg1 — O1	2.382(2)
— O1	2.057(2)	— O1	2.382(2)
— O2	2.016(2)	— O2	2.369(2)
<Ca1 — O>	2.068	— O2	2.369(2)
		— O3	2.691(2)
Si1 — O1	1.633(3)	— O3	2.550(3)
— O2	1.615(3)	— O3	2.550(3)
— O3	1.684(2)	— O3	2.691(2)
— O3	1.700(2)	<Mg1 — O>	2.498
<Si1 — O>	1.658		
		Fe1 — O2	2.369(2)

Образец № 054-456

Пироксен (рис.6) с эмпирической формулой $\text{Ca}_1(\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{Mg}_{0.29}\text{Al}_{0.13}\text{Ti}_{0.03})_{\Sigma 0.94}(\text{Si}_{1.41}\text{Al}_{0.59})_{\Sigma 2}\text{O}_6$ по классификации относится к геденбергиту.

Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры пироксена представлены в таблице 16, координаты и эквивалентные параметры смещения атомов в таблице 17, средние межатомные расстояния в таблице 18.

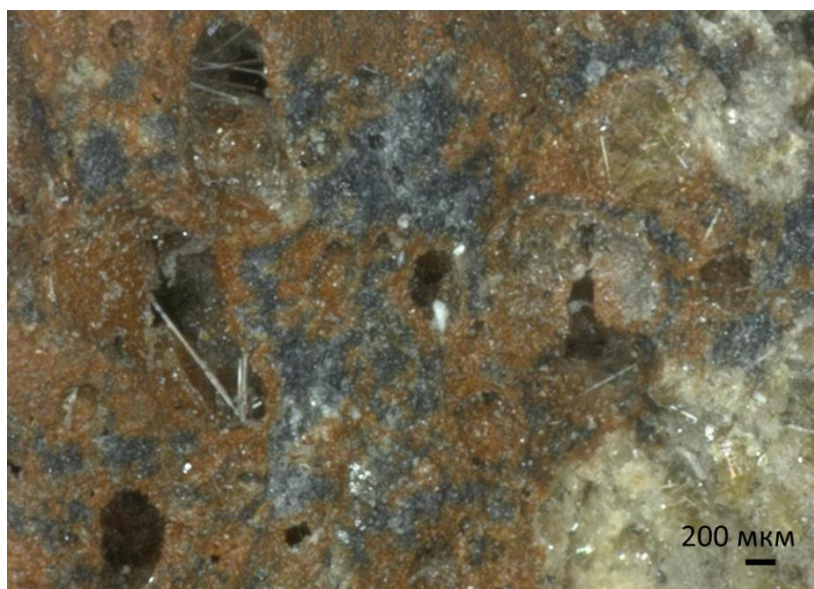


Рисунок 6. Фотография пироксена (образец № 054-456).

Таблица 16. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры пироксена (образец № 054-456).

Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $C2/c$, 4
$a, b, c, \text{Å}$	9.762(1), 8.9230(7), 5.2888(5)
$\beta/\text{град}$	105.900(9)
$V/\text{Å}^3$	443.06(8)
$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	3.489
$\mu/\text{мм}^{-1}$	3.588
$F(000)$	461.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α ; 0.71073
Пределы 2Θ , град	6.3 54.972
Пределы h, k, l	$-12 \leq h \leq 12, -9 \leq k \leq 11, -6 \leq l \leq 6$
Число отражений: измеренных ($N1$), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N2)$	2115, 0.0330/511
R_{sigma}	0.0307
Количество уточняемых параметров	48
$R1/wR2$ по $N1$	0.0333/0.0798
$R1/wR2$ по $N2$	0.0436/0.0836
S	1.099
$\Delta r_{\text{min}}/\Delta r_{\text{max}}, \text{э/Å}^3$	0.52/-0.91

Таблица 17. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре пироксена (образец № 054-456).

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{Å}^2$
Ca1	0.5	0.8029(1)	0.75	0.017(4)
Fe1	0.5	0.5956(1)	0.25	0.0093(4)
Mg1	0.5	0.5956(1)	0.25	0.0093(4)
Si1	0.2876(1)	0.9073(1)	0.2297(2)	0.0055(3)
O1	0.1154(3)	0.9139(3)	0.1416(6)	0.0094(6)
O2	0.3511(3)	0.9833(3)	-0.0045(6)	0.0106(6)
O3	0.3605(3)	0.7486(4)	0.3152(6)	0.0124(7)

Таблица 18. Межатомные расстояния (Å) в структуре пироксена (образец № 054-456).

Ca1 — O1	2.386(3)	Mg1 — O1	2.071(3)
— O2	2.548(3)	— O1	2.140(3)
— O2	2.725(3)	— O1	2.140(3)
— O3	2.379(3)	— O1	2.071(3)
<Ca1 — O>	2.509	— O3	2.023(3)
		— O3	2.023(3)
Si1 — O1	1.618(3)	<Mg1 — O>	2.078
— O2	1.683(3)		
— O2	1.673(3)	Fe1 — O3	2.023(3)
— O3	1.594(3)		
<Si1 — O>	1.642		