

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736(470.55)

КРИСТАЛЛОХИМИЯ “МАЛАХОВИТА” – ТЕХНОГЕННОГО АНАЛОГА
ХЕСИНИТА ИЗ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО
БАСЕЙНА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2021 г. А. А. Золотарев^{1,*}, С. В. Кривовичев^{1,2}, М. С. Авдонцева¹, Е. С. Житова³,
Н. В. Щипалкина⁴, И. В. Пеков⁴

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

² ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³ Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: a.zolotarev@spbu.ru

Поступила в редакцию 06.07.2020 г.

После доработки 28.07.2020 г.

Принята к публикации 28.07.2020 г.

Методами электронно-зондового микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа монокристаллов исследован “малаховит” – техногенный силикооксид из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 10.555(4)$, $b = 10.928(3)$, $c = 9.059(3)$ Å, $\alpha = 106.338(12)^\circ$, $\beta = 95.87(7)^\circ$, $\gamma = 124.40(2)^\circ$, $V = 781.0(5)$ Å³, $Z = 1$, $R_1 = 0.0378$). Эмпирическая формула: $\text{Ca}_4(\text{Fe}_{8.56}^{3+}\text{Mg}_{1.72}\text{Ca}_{0.82}\text{Fe}_{0.55}^{2+}\text{Mn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})_{\Sigma 12.00}(\text{Fe}_{6.48}^{3+}\text{Al}_{2.82}\text{Si}_{2.71})_{\Sigma 12.01}\text{O}_{40}$. Показано, что “малаховит” является не только химическим, но и кристаллохимическим техногенным аналогом минерала хесинита $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$. Обсуждаются соотношения “малаховита” с минералами ряда доррит–хесинит группы ренита в надгруппе сапфирина.

DOI: 10.31857/S0023476121010227

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена изучению кристаллохимии “малаховита” – техногенного силикооксида состава $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Ca})_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Si}, \text{Al})_6\text{O}_{20}$ из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (Южный Урал, Россия). Продукты спонтанных пожаров, часто возникающих на угледобывающих предприятиях, привлекают внимание исследователей во многом благодаря большому разнообразию минеральных фаз. Детальное изучение именно этих образований в свое время помогло минералогии техногенеза оформиться в самостоятельное научное направление. Так, только в хорошо изученных объектах данного типа – горелых отвалах бурогоугольных шахт и разрезов Челябинского угольного бассейна (ЧУБ) – в 1980–2000 гг. описано более 120 кристаллических соединений, включая 53 техногенные минералоподобные фазы, которые не имели аналогов среди известных на тот период минералов [1, 2]. Однако только восемь из них были одобрены Международной минералогической ассоциацией (ММА) в качестве “полноправных” минеральных видов –

это баженовит, годовиковит, дмиштейнбергит, ефремовит, рорисит, святославит, серебродольскит и флюорэллестадит [3, 4]. Их описания опубликованы в период 1985–1990 гг., а немного позже ММА приняла решение впредь не считать минералами вещества техногенные, т.е. такие, которые образовались в ходе химических процессов, инициированных человеком.

Многие фазы, впервые найденные в горелых отвалах ЧУБ [1–3, 5–9], были позднее обнаружены в естественной среде и по результатам исследования этого природного материала утверждены ММА как новые минеральные виды [4, 10–16]. Некоторые из них сохранили в минералогическом лексиконе названия, присвоенные техногенным фазам, а другие были переименованы. Отметим, что в настоящее время в соответствии с принятыми в 2019 г. рекомендациями ММА минералы горелых угольных отвалов снова могут рассматриваться как “полноправные” минеральные виды, если имеются доказательства того, что “...пожар произошел в результате природных явлений (самовозгорание или молния) и минералы,

Таблица 1. Техногенные кальциевые ферриты и силикооксиды из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна и их природные аналоги

Формула	Техногенная фаза	Минерал		Литература
		Название	Первоначальное местонахождение	
CaFe_2O_4	Ацикулит	Хармунит	Пирометаморфические породы комплекса Хатрурим (Палестина)	[13] [6]
CaFe_4O_7	Грандиферрит	–	–	[33]
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	Сребродольскит	Сребродольскит	Копейск, Челябинский угольный бассейн (Россия)	[34]
$\text{CaFe}_6\text{O}_{10}$	Суперферрит	–	–	[33]
$\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4$	Малаховит	Хесинит	Пирометаморфические породы (паралавы) комплекса Хатрурим (Израиль)	[22]
$\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$				НР
$\text{Ca}_4\text{Mg}_3\text{Fe}_9^{3+}\text{O}_4\text{Si}_3\text{Al}_8\text{Fe}^{3+}\text{O}_{36}$	Доррит	Доррит	Пирометаморфические породы (паралавы) Дарем Ранч (Вайоминг, США)	[35] [18]
$\text{Ca}_{18}\text{Fe}_{15}\text{AlSi}_4\text{O}_{47}\text{Cl}_6$	Демидовскит	–	–	[36]
$\text{Ca}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Cl}$	Торбаковаит	–	–	[7]

Примечание. НР – настоящая работа.

без тени сомнения, не имели антропогенного (техногенного) происхождения...” [17].

Одним из таких соединений, впервые открытых в техногенных образованиях – продуктах угольных пожаров в отвалах ЧУБ, является и “малаховит”. Б.В. Чесноков и соавторы в 1993 г. дали первую характеристику этой фазы и определили ее как новый минерал – алюмосиликоферрит кальция [3, 18], принадлежащий к структурному типу энигматита [19–21]. Было отмечено, что “малаховит” – типичный продукт процессов, происходящих при высоких температурах (1000–1200°C) на границе базальтоподобного расплава и железосодержащих карбонатных пород [3, 18].

Двумя десятилетиями позже очень близкий к “малаховиту” силикооксид был обнаружен в природе, детально изучен и в 2014 г. утвержден ММА как новый минерал под названием хесинит с идеализированной формулой $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22]. Он относится к группе рёнита – подразделению надгруппы сапфирина [19, 23, 24]. Этот минерал был обнаружен И.О. Галускиной и соавторы в тонких жилах паралав в мелкозернистых геленитовых породах (роговиках) пирометаморфического комплекса Хатрурим, пустыня Негев, Израиль [22]. Отметим также, что в 2011 г. Э.В. Сокол и соавторы кратко описали без названия минерал, близкий к хесиниту, в геленитовых роговиках комплекса Наби Муса той же формации Хатрурим [25].

Хесинит – не единственный минерал, являющийся природным аналогом техногенных высо-

котемпературных фаз, описанных из горелых отвалов ЧУБ. В пирометаморфических породах Израиля, Палестины и Иордании и в термально метаморфизованных глинистых и карбонатных ксенолитах в базальтовых лавах палеовулканического района Айфель (Германия) найден целый ряд таких минералов. Это обусловлено схожестью условий образования: высокие температуры, атмосферное давление и близкий химический состав системы. Так, И.О. Галускина и соавторы указывают, что хесинит кристаллизовался в паралавах (это, по сути, природный аналог существенно силикатных расплавов, возникающих в горящих угольных отвалах) из расплава при температуре не ниже 1200°C [22].

По кристаллической структуре хесинит близок к хорошо известным синтетическим соединениям семейства SFCA–SFCAM (*silico-ferrite of calcium and aluminium (and magnesium)*). К ним относится и “малаховит”. Аббревиатура SFCA, обозначающая силикоферриты кальция и алюминия, была предложена для веществ, которые образуются в процессе спекания железной руды [26]. Позднее в ряде работ этот термин был использован для описания нескольких структурно близких между собой силикоферритов кальция и алюминия [27–32]. Краткая информация о кальциевых ферритах и силикооксидах, описанных в горелых отвалах ЧУБ, и о соответствующих им минералах собрана в табл. 1.

Кристаллическая структура “малаховита” (техногенного силикооксида) и его кристаллохи-

мические особенности до сих пор не были изучены. Этому и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец. Изученный образец “малаховита” (рис. 1) является частью голотипа. Он был отобран из коллекции Б.В. Чеснокова (№ 0107-103), хранящейся в настоящее время в Естественно-научном музее Ильменского государственного заповедника (Миасс, Россия). Этот материал происходит из переплавленных карбонатно-глинистых углевещающих пород в горелых отвалах разреза Коркинский, г. Коркино, Челябинская область [3, 18]. Кристаллы “малаховита” размером до 1 мм имеют уплощенно-призматическую (иногда таблитчатую) форму, железно-черный цвет и металловидный блеск.

Электронно-зондовый микроанализ. Исследование химического состава “малаховита” (табл. 2) выполнено в Ресурсном центре “Геомодель” Научного парка СПбГУ с использованием растрового электронного микроскопа Jeol 5900LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 350, при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока зонда 2.0 нА, диаметре зонда 5 мкм. Использованные эталоны перечислены в табл. 2. Состав исследован на полированных срезах кристаллов.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния света (КР) “малаховита” получены в Ресурсном центре “Геомодель” Научного парка СПбГУ с использованием спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (лазер Ag^+ , $\lambda = 514.5$ нм, 50-кратное увеличение объектива). Калибровку прибора осуществляли по Si-эталоны (520.7 см^{-1}). Образец располагался на предметном стекле без заданной ориентации. КР-спектры регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $100\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$, максимальная мощность 50 мВт, мощность на образце 8 мВт. Время накопления данных от 2 до 10 с.

Рентгеноструктурный анализ. Монокристалльную съемку “малаховита” проводили в Ресурсном центре “Рентгенодифракционные методы исследования” Научного парка СПбГУ на дифрактометре Bruker Каппа APEX DUO, работающем при 45 кВ и 0.6 мА и оснащенном плоским детектором рентгеновских лучей типа CCD. Исследование проводили с помощью монокроматического излучения MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 [37]. Также была введена полуэмпирическая поправка на поглощение, рассчитанная по интенсивностям эквивалентных отражений [38]. Параметры элементарной ячейки преобразованы в стандартные для минералов группы рёнита: $a = 10.555(4)$, $b =$

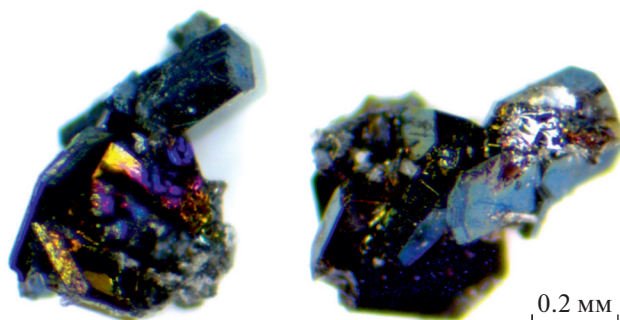


Рис. 1. Сrostки кристаллов “малаховита” железно-черного цвета с побежалостью.

$= 10.928(3)$, $c = 9.059(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.338(12)^\circ$, $\beta = 95.87(7)^\circ$, $\gamma = 124.40(2)^\circ$, $V = 781.0(5) \text{ \AA}^3$. Структура решена и уточнена с помощью программного пакета ShelX [39], инкорпорированного в оболочку Olex2 [40], до $R_1 = 0.038$ для 6537 независимых отражений с $I \geq 2\sigma(I)$. Заселенности катионных позиций рассчитывали по экспериментальным структурным данным с учетом результатов электронно-зондового анализа. Обозначение позиций и принципиальная схема их заселенности соответствуют данным для хесинита [22]. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в табл. 3. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов, заселенности позиций и суммы валентных усилий приведены в табл. 4, а основные межатомные расстояния – в табл. 5. Исследованные кристаллы “малаховита” являются немероздрическими двойниками (компоненты двойника связаны осью второго порядка, проходящей по направлению [110], закон двойникования $(0\ 1\ -0.5, 1\ 0\ -0.5, 0\ 0\ -1)$), что весьма характерно для структурного типа энigmatита [20, 22, 42, 43]. Учет двойникования в структурном уточнении был выполнен при помощи программы Bruker Cell Now [37].

Таблица 2. Химический состав (мас. %) “малаховита”

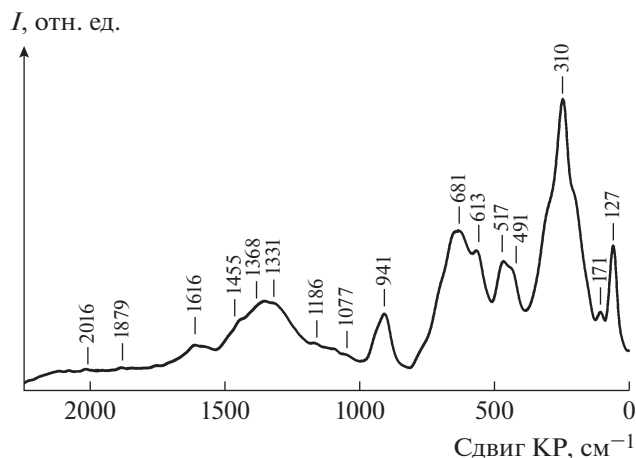
Компонент	Среднее	Пределы	Эталон
CaO	14.02	13.78–14.21	CaSO ₄
MgO	3.59	3.31–3.83	MgO
MnO	0.80	0.70–0.86	Mn
Al ₂ O ₃	7.45	7.38–7.68	Al ₂ O ₃
Fe ₂ O ₃	64.57	63.87–65.46	FeS ₂
TiO ₂	0.54	0.49–0.57	Ti
SiO ₂	8.46	7.89–8.84	SiO ₂
Сумма	99.43		

Таблица 3. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры “малаховита”

Формула	$\text{Ca}_{5.03}\text{Fe}_{16.54}\text{Mg}_{1.47}\text{Si}_{3.24}\text{Al}_{1.73}\text{O}_{40}$
Сингония, пр. гр., Z	Триклинная, $P\bar{1}$, 1
$a, b, c, \text{Å}$	10.554(4), 10.928(3), 9.059(3)
α, β, γ , град	106.338(12), 95.873(7), 124.40(2)
$V, \text{Å}^3$	781.0(5)
$D_{\text{выч}}$, г/см ³	4.122
ρ , мм ⁻¹	8.599
$F(000)$	936.0
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK α : 0.71073
Пределы 2θ , град	4.31–71.704
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 16, -17 \leq k \leq 14, -14 \leq l \leq 14$
Число отражений: измеренных (N_1), R_{int} /независимых с $I \geq 2\sigma(I)(N_2)$	31 128, 0.033/6537
R_{sigma}	0.054
Количество уточняемых параметров	319
R_1/wR_2 по N_1	0.0601/0.0979
R_1/wR_2 по N_2	0.0376/0.0889
S	1.036
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}, \text{э}/\text{Å}^3$	-1.33/1.09

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав. Химический состав “малаховита”, усредненный по шести анализам трех зерен, представлен в табл. 2. Эмпирические формулы этого и родственных силикооксидов (табл. 6) рассчитывали на сумму $\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Fe} +$

**Рис. 2.** Спектр комбинационного рассеяния света “малаховита”.

+ Ti + Si, равную 28 атомам на формулу. Железо считали трехвалентным, учитывая резко окислительные условия образования, а также по аналогии с хесинитом [22]. Двухвалентное железо в небольшом количестве введено в формулу для соблюдения условия электронейтральности. В результате получена эмпирическая химическая формула $\text{Ca}_4(\text{Fe}_{8.56}^{3+}\text{Mg}_{1.72}\text{Ca}_{0.82}\text{Fe}_{0.55}^{2+}\text{Mn}_{0.22}\text{Ti}_{0.13})_{\Sigma 12.00}(\text{Fe}_{6.48}^{3+}\text{Al}_{2.82}\text{Si}_{2.71})_{\Sigma 12.01}\text{O}_{40}$, которая достаточно хорошо согласуется с идеальной формулой хесинита $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22].

КР-спектроскопия. КР-спектр “малаховита” (рис. 2) практически идентичен спектру хесинита [22]. Наиболее интенсивная полоса при 310 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связи Fe–O в тетраэдре FeO_4 . Слабую полосу с максимумом 517 см^{-1} и плечом при 491 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям связей O–Si(Fe)–O и валентным колебаниям Fe–O [$(\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)^{5-}$, $(\text{Fe}^{3+}\text{O}_6)^{9-}$] [22, 45]. Полосы с максимумами 941 и 681 см^{-1} соответствуют симметричным валентным колебаниям в тетраэдрах $\text{Si}(\text{Fe})\text{O}_4$ и FeO_4 . Полоса при 613 см^{-1} , по всей видимости, относится к валентным колебаниям связей Fe–O в октаэдрах FeO_6 . Низкочастотная область спектра с максимумами 171 и 127 см^{-1} связана с колебаниями решетки. Наблюдаются также полосы слабой интенсивности в высокочастотной области (более 1000 см^{-1}), но их интерпретация является весьма затруднительной; возможно, это обертоны.

Кристаллическая структура. В ходе настоящего исследования установлено, что “малаховит” не только химически (в части упрощенной формулы), но и кристаллохимически идентичен (изоструктурен и характеризуется таким же набором видообразующих компонентов) хесиниту – минералу из группы рёнита с идеализированной формулой $\text{Ca}_4\text{Mg}_2\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_{36}$ [22]. Общая формула минералов группы рёнита может быть представлена в следующем виде: $\text{Ca}_4M_{12}T_{12}\text{O}_{40}$, где катионы M (Fe^{3+} , Mg, Ti, Ca и другие) занимают октаэдрические позиции, а T (Al, Si, Fe^{3+} , Be, B) – тетраэдрические [19, 20]. Особенностью хесинита, отличающей его от других членов группы, является то, что Fe^{3+} доминирует как в M -, так и в T -позициях. Таким образом, этот минерал является Si-содержащим ферритом, т.е. силикооксидом, а не алюмосиликатом, как большинство представителей надгруппы сапфирина, и не силикоалюминатом, как близкородственный ему доррит (табл. 7), с которым хесинит образует непрерывный изоморфный ряд [44].

Основу кристаллической структуры “малаховита”, как и других минералов группы рёнита, со-

Таблица 4. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}), заселенность позиций и суммы валентных усилий (СВУ, в валентных единицах) в структуре “малаховита”

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{Å}^2$	Заселенность	СВУ*
M1	0	0	0.5	0.0076(1)	Fe	2.82
M2	0	0.5	0	0.0074(1)	Fe	2.87
M3	0.30814(9)	0.85059(7)	0.17027(8)	0.0072(1)	Fe	2.82
M4	0.78009(9)	0.82916(8)	0.15131(8)	0.0083(1)	Fe	2.85
M5	0.9570(18)	0.9396(1)	0.0545(1)	0.0069(3)	Mg _{0.60} Ca _{0.40}	2.17
M6	0.5955(1)	0.94351(9)	0.05872(9)	0.0066(2)	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.54
M7	0.99714(8)	0.74281(7)	0.25803(7)	0.00717(9)	Fe	2.82
Ca1	0.2060(1)	0.6252(1)	0.3877(1)	0.0094(2)	Ca	2.03
Ca2	0.6632(1)	0.6147(1)	0.3739(1)	0.0088(2)	Ca	2.03
T1	0.4702(1)	0.2356(1)	0.3357(1)	0.0087(3)	Al _{0.34} Si _{0.34} Fe _{0.32}	3.27
T2	0.9697(1)	0.2284(1)	0.3489(1)	0.0069(2)	Fe _{0.52} Al _{0.48}	3.15
T3	0.7835(1)	0.34880(9)	0.23707(9)	0.0067(2)	Fe _{0.73} Al _{0.27}	3.08
T4	0.2686(2)	0.3388(1)	0.2280(1)	0.0080(3)	Si _{0.93} Fe _{0.07}	3.71
T5	0.63999(7)	0.94827(6)	0.43430(6)	0.0071(1)	Fe _{0.96} Al _{0.04}	2.96
T6	0.36470(7)	0.56575(6)	0.04792(6)	0.0075(1)	Fe _{0.94} Al _{0.06}	2.99
O1	0.3478(5)	0.0554(4)	0.1582(4)	0.0109(6)	O	2.03
O2	0.8329(5)	0.0465(4)	0.1640(4)	0.0117(7)	O	1.99
O3	0.5389(4)	0.9600(4)	0.2644(4)	0.0100(6)	O	1.86
O4	0.0173(4)	0.9408(4)	0.2709(4)	0.0087(6)	O	1.75
O5	0.2398(4)	0.8610(4)	0.3732(4)	0.0069(6)	O	1.91
O6	0.7630(4)	0.8768(4)	0.3762(4)	0.0075(6)	O	1.96
O7	0.5138(4)	0.2112(4)	0.5088(4)	0.0119(6)	O	2.07
O8	0.9564(4)	0.7869(4)	0.4752(4)	0.0088(6)	O	2.02
O9	0.8797(5)	0.3237(4)	0.3906(4)	0.0135(7)	O	2.03
O10	0.3710(5)	0.3247(4)	0.3661(4)	0.0130(7)	O	2.04
O11	0.6423(4)	0.1587(4)	0.0511(4)	0.0095(6)	O	1.89
O12	0.1537(5)	0.1700(4)	0.0582(4)	0.0126(7)	O	2.05
O13	0.5557(4)	0.7347(4)	0.0390(4)	0.0095(6)	O	1.84
O14	0.0650(4)	0.7269(4)	0.0596(4)	0.0084(6)	O	1.81
O15	0.2386(4)	0.6247(4)	0.1209(4)	0.0073(6)	O	1.94
O16	0.7552(4)	0.6277(4)	0.1416(4)	0.0082(6)	O	1.94
O17	0.4091(4)	0.4999(4)	0.2027(4)	0.0105(6)	O	2.06
O18	0.9510(4)	0.5254(4)	0.2126(4)	0.0088(6)	O	2.03
O19	0.1516(5)	0.3707(4)	0.3092(4)	0.0151(7)	O	2.02
O20	0.6592(5)	0.3898(4)	0.3322(4)	0.0156(7)	O	2.03

* Для расчетов использованы параметры из [41].

Таблица 5. Межатомные расстояния (Å) в структуре “малаховита”

M1–O4	2.053(3) × 2	Ca1–O5	2.439(3)
–O6	2.025(3) × 2	–O7	2.310(4)
–O8	2.040(3) × 2	–O9	2.340(4)
⟨M1–O⟩	2.039	–O15	2.475(3)
M2–O14	2.039(3) × 2	–O18	2.406(4)
–O15	2.029(4) × 2	–O19	2.359(3)
–O18	2.029(3) × 2	–O20	2.871(4)
⟨M2–O⟩	2.033	⟨Ca1–O⟩	2.388
M3–O1	2.070(3)	Ca2–O6	2.422(3)
–O3	1.949(4)	–O8	2.414(4)
–O5	2.039(3)	–O10	2.385(3)
–O11	2.114(3)	–O10	2.889(4)
–O14	2.052(4)	–O16	2.413(3)
–O15	2.024(3)	–O17	2.329(4)
⟨M3–O⟩	2.042	–O20	2.354(4)
M4–O2	2.074(3)	⟨Ca2–O⟩	2.386
–O4	2.045(4)	T1–O1	1.747(4)
–O6	2.010(3)	–O7	1.723(3)
–O12	2.089(4)	–O10	1.783(4)
–O13	1.965(4)	–O20	1.751(4)
–O16	2.039(3)	⟨T1–O⟩	1.751
⟨M4–O⟩	2.037	T2–O2	1.798(4)
M5–O1	2.140(4)	–O8	1.794(3)
–O2	2.203(4)	–O9	1.761(4)
–O4	2.205(4)	–O19	1.821(4)
–O12	2.146(4)	⟨T2–O⟩	1.793
–O12	2.218(4)	T3–O9	1.811(4)
–O14	2.174(3)	–O11	1.842(3)
⟨M5–O⟩	2.181	–O18	1.835(3)
M6–O16	2.113(4)	–O20	1.828(4)
–O28	2.043(4)	⟨T3–O⟩	1.829
–O3	2.005(3)	T4–O10	1.666(4)
–O116	2.057(4)	–O12	1.653(4)
–O118	2.137(3)	–O17	1.642(4)
–O13	2.022(3)	–O19	1.648(4)
⟨M6–O⟩	2.063	⟨T4–O⟩	1.652
M7–O4	2.017(3)	T5–O3	1.858(3)
–O5	2.068(4)	–O5	1.873(3)
–O8	2.039(3)	–O6	1.905(3)
–O14	2.001(3)	–O7	1.848(4)
–O16	2.071(4)	⟨T5–O⟩	1.871
–O18	2.038(3)	T6–O13	1.842(4)
⟨M7–O⟩	2.039	–O15	1.879(3)
		–O16	1.873(3)
		–O17	1.876(3)
		⟨T6–O⟩	1.868

ставляют чередующиеся слои полиэдров двух типов (рис. 3). Слой первого типа (рис. 4) состоит из октаэдров катионов M3–M7 и семивершинников Ca1 и Ca2 (в некоторых работах, например [44, 46], позиции Ca1 и Ca2 обозначаются как M8 и M9 соответственно). Октаэдрические позиции M3, M4 и M7 полностью заселены катионами Fe³⁺, в то время как самая “крупная” по объему позиция M5 занята Mg и Ca в соотношении 0.6Mg + 0.4Ca; позиция M6 является смешанной с преобладанием в ней Fe³⁺ (табл. 4). Подобное распределение катионов по октаэдрическим позициям находит отражение в длинах связей: так, средние расстояния ⟨M3–O⟩, ⟨M4–O⟩ и ⟨M7–O⟩ находятся в пределах 2.039–2.042 Å, ⟨M6–O⟩ = 2.063 Å, а ⟨M5–O⟩ = 2.181 Å.

Слой второго типа – октаэдрически-тетраэдрический. Его можно рассматривать как слой, состоящий из двух модулей (рис. 5). Первый модуль (P – “пироксеновый”) представлен тетраэдрами T1O₄–T2O₄–T3O₄–T4O₄, объединенными в пироксеновые цепочки, вытянутые вдоль направления [100]. Позиции T1–T3 являются смешанными со следующим заполнением (в скобках указана средняя длина связи): T1 = 68% (Si + Al) + 32% Fe³⁺ (1.751 Å); T2 = 52% Fe³⁺ + 48% Al (1.793 Å); T3 = 73% Fe³⁺ + 27% Al (1.829 Å). Интересно, что позиция T4 практически чисто кремниевая: T4 = 93% Si + 7% Fe³⁺ (1.652 Å). Второй модуль (S – “шпинелевый”) состоит из тройных комплексов T5O₄–M1O₆–T5O₄ и T6O₄–M2O₆–T6O₄ [47, 48], где T5 и T6 – тетраэдрические позиции, а M1 и M2 – октаэдрические (рис. 5). Тетраэдрические и октаэдрические позиции практически полностью заселены Fe³⁺, что подтверждает анализ длин связей: ⟨M1,2–O⟩ = 2.033–2.039 Å; ⟨T5,6–O⟩ = 1.868–1.871 Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, однозначно установлено, что “малаховит” – полный (как по составу и структуре, так и по распределению видообразующих катионов между позициями) техногенный аналог хесинита Ca₄Mg₂Fe₁₀³⁺O₄Fe₁₀³⁺Si₂O₃₆ – минерала, относящегося к группе рёнита в надгруппе сапфирина. Близким “родственником” хесинита является другой силикооксид из этой группы – доррит Ca₄Mg₃Fe₉³⁺O₄Si₃Al₈Fe₃³⁺O₃₆ [35], который, как и “малаховит”, известен в горелых отвалах ЧУБ, в Копейске и Коркино. Именно на образце из Копейска была впервые определена кристаллическая структура доррита [46]. Кристаллохимические особенности как техногенного, так и природного доррита и его соотношения с хесинитом и другими минералами группы рёнита обсуждаются в [44]. Доррит и “малаховит”/хесинит раз-

Таблица 6. Химический состав хесинита и его техногенного аналога “малаховита”

Компонент	“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) настоящая работа	“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) [3]	“Малаховит” (Копейск, ЧУБ) [44]		Хесинит, (Хатгурим, Израиль) [22]
мас. %					
CaO	14.02	13.70	12.77	13.76	14.21
MgO	3.59	2.67	4.84	3.54	3.41
MnO	0.8	–	1.16	1.02	0.57
Al ₂ O ₃	7.45	6.85	10.42	8.42	6.61
Fe ₂ O ₃	64.57	69.73	62.12	65.62	63.44
TiO ₂	0.54	0.39	0.18	0.54	1.39
SiO	8.46	8.13	9.85	7.03	8.29
FeO	–	–	–	–	0.36
NiO	–	–	–	–	0.84
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	0.52
Сумма	99.43	101.47	101.42	99.93	99.64
Формульные коэффициенты, рассчитанные на сумму всех атомов металлов и Si = 28 атомов на формулу					
Ca					
Ca	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
T					
Fe ³⁺	6.48	6.62	5.19	6.58	6.827
Al	2.82	2.56	3.77	3.18	2.506
Si	2.71	2.58	3.03	2.24	2.667
ΣT	12.01	11.76	11.99	12.00	12.00
M					
Fe ³⁺	9.11	10.00	9.38	9.20	8.528
Mg	1.72	1.26	2.22	1.68	1.635
Ca	0.82	0.64	0.22	0.72	0.898
Ti	0.13	0.10	0.04	0.12	0.336
Mn	0.22	–	0.26	0.28	0.155
Fe ²⁺	–	–	–	–	0.098
Cr	–	–	–	–	0.132
Ni	–	–	–	–	0.217
ΣM	12.00	12.00	12.12	12.00	12.00

Таблица 7. Позиции, центрирующие октаэдры (*M1–M7*), семивершинники (*M8–M9 = Ca1–Ca2*) и тетраэдры (*T*) в структурах доррита, хесинита и “малаховита”

Позиция	Доррит (Копейск, ЧУБ) [46]		Доррит (Беллерберг, Айфель, Германия) [44]		Хесинит (Хатрурим, Израиль) [22]		“Малаховит” (Коркино, ЧУБ) настоящая работа	
	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС	Заселенность	СДС
Идеализированная формула	$\text{Ca}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{10}\text{Mg}_2$ [[Al, Fe ³⁺ , Si] ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg})_{10}\text{Mg}_2$ [[Al, Fe ³⁺ , Si] ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Mg}_2$ [(Fe ³⁺ , Al, Si) ₁₀ Si ₂ O ₄₀]		$\text{Ca}_4\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Mg}_2$ [(Fe ³⁺ , Al, Si) ₁₀ Si ₂ O ₄₀]	
<i>M1</i>	Fe _{0.74} Mg _{0.26}	2.03	Fe	2.02	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M2</i>	Fe _{0.80} Mg _{0.20}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.03	Fe	2.03
<i>M3</i>	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.03	Fe _{0.82} Mg _{0.18}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M4</i>	Fe _{0.72} Mg _{0.28}	2.04	Fe _{0.79} Mg _{0.21}	2.03	Fe	2.04	Fe	2.04
<i>M5</i>	Mg _{0.94} Fe _{0.06}	2.12	Mg _{0.93} Fe _{0.07}	2.13	Mg _{0.51} Ca _{0.45} Fe _{0.04}	2.18	Mg _{0.60} Ca _{0.40}	2.18
<i>M6</i>	Mg _{0.63} Fe _{0.37}	2.07	Fe _{0.50} Mg _{0.50}	2.06	Fe _{0.77} Mg _{0.23}	2.06	Fe _{0.75} Mg _{0.25}	2.06
<i>M7</i>	Fe _{0.83} Mg _{0.17}	2.03	Fe _{0.88} Mg _{0.12}	2.02	Fe _{0.95} Mg _{0.05}	2.04	Fe	2.04
Ca1_ <i>M8</i>	Ca	2.51	Ca	2.44	Ca	2.39	Ca	2.39
Ca2_ <i>M9</i>	Ca	2.52	Ca	2.45	Ca	2.39	Ca	2.39
<i>T1</i>	Al _{0.50} Si _{0.50}	1.70	Al _{0.75} Si _{0.20} Fe _{0.05}	1.72	Si _{0.75} Fe _{0.25}	1.75	Si _{0.34} Al _{0.34} Fe _{0.32}	1.75
<i>T2</i>	Al _{0.50} Si _{0.50}	1.71	Al _{0.77} Si _{0.20} Fe _{0.03}	1.73	Al _{0.51} Fe _{0.49}	1.79	Fe _{0.52} Al _{0.48}	1.79
<i>T3</i>	Al _{0.98} Fe _{0.02}	1.75	Al _{0.91} Fe _{0.09}	1.76	Fe _{0.71} Al _{0.29}	1.83	Fe _{0.73} Al _{0.27}	1.83
<i>T4</i>	Si	1.67	Si	1.66	Si _{0.94} Fe _{0.06}	1.65	Si _{0.93} Fe _{0.07}	1.65
<i>T5</i>	Al _{0.64} Fe _{0.36}	1.78	Fe _{0.60} Al _{0.40}	1.81	Fe _{0.96} Al _{0.04}	1.87	Fe _{0.96} Al _{0.04}	1.87
<i>T6</i>	Al _{0.64} Fe _{0.36}	1.78	Fe _{0.60} Al _{0.40}	1.83	Fe _{0.95} Al _{0.05}	1.87	Fe _{0.94} Al _{0.06}	1.87

Примечание. СДС – средняя длина связи (Å); железо везде трехвалентное.

личаются общим химическим составом и заполнением тетраэдрических позиций *T*: если у хесинита и “малаховита” в этих позициях в валовом отношении преобладает Fe³⁺, т.е. они являются ферритами, то у доррита здесь доминирует Al, а вторым по количеству является Si, т.е. это силикоалюминат [46]. В целом минералы ряда доррит–хесинит и их техногенные аналоги можно отнести скорее к силикооксидам, чем к силикатам, и в этом отношении они являются природ-

ными аналогами упоминавшихся выше синтетических фаз SFCA–SFCAM [27–32].

По валовому заселению октаэдрических *M*-позиций доррит и “малаховит”/хесинит являются Fe³⁺-доминантными. Единственное различие состоит в заполнении позиции *M6*, которая в доррите преимущественно занята Mg, а в “малаховите”–Fe. Кроме того, у “малаховита”/хесинита в позиции *M5* обнаруживается значительное количество примесного Ca в отличие от доррита [44,

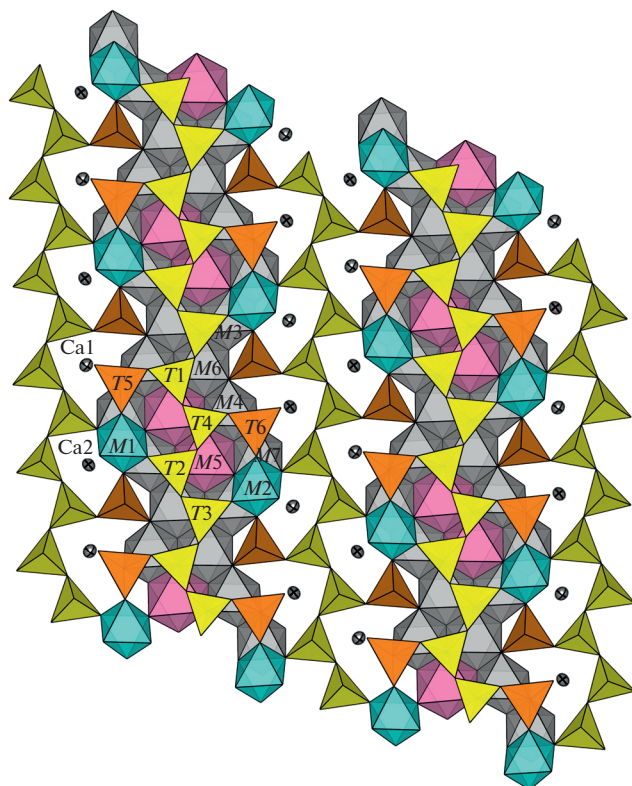


Рис. 3. Кристаллическая структура “малаховита”, проекция на плоскость (233). Обозначения на рисунке соответствуют обозначениям в тексте и табл. 4–6. Для ясности полиэдры Ca1–Ca2 опущены; атомы Ca1, Ca2 изображены в виде эллипсоидов.

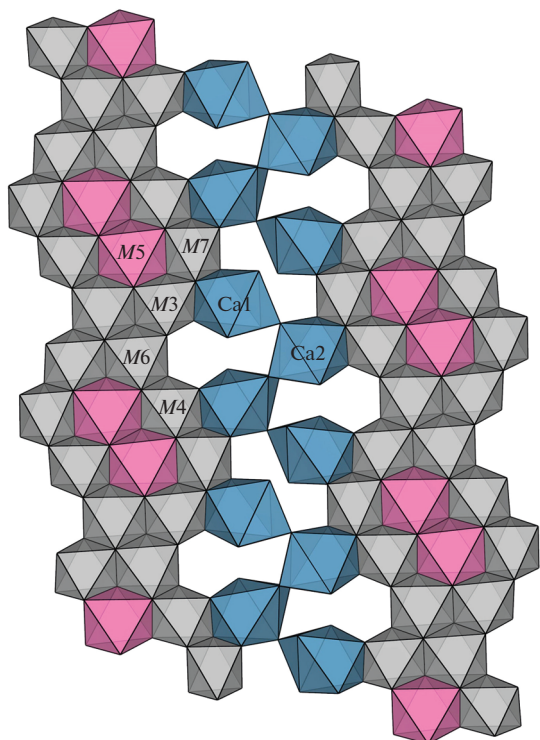


Рис. 4. Слой полиэдров в структуре “малаховита”, состоящий из катионов M3–M7 в октаэдрической координации и Ca1–Ca2 в семерной координации.

46]. Особенности заполнения октаэдрических (*M*) и тетраэдрических (*T*) позиций в доррите, хесините и “малаховите” представлены в табл. 7.

Подробный кристаллохимический анализ серии твердых растворов рёнит–доррит–хесинит приведен в работах И.О. Галускиной и соавт. [22] и Н.В. Щипалкиной и соавт. [44], которые указывают на существование непрерывной системы твердых растворов в этой группе между силикатами и оксидами, т.е. между минералами, в которых соотношение компонентов в тетраэдрических позициях подчиняется правилам $(Al + Fe^{3+}) < Si$ и $(Al + Fe^{3+}) > Si$ соответственно. Главной характеристикой “малаховита”/хесинита является преобладание Fe как в октаэдрических ($Fe^{3+} > Mg > Ca$), так и в тетраэдрических ($Fe^{3+} > Si + Al$) позициях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-05-00628) в части электронно-зондового микроанализа, КР-спектроскопии и кристаллохимического анализа и ведущих научных школ РФ (грант № НШ-2526.2020.5) в части рентгеноструктурного анализа. Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных цен-

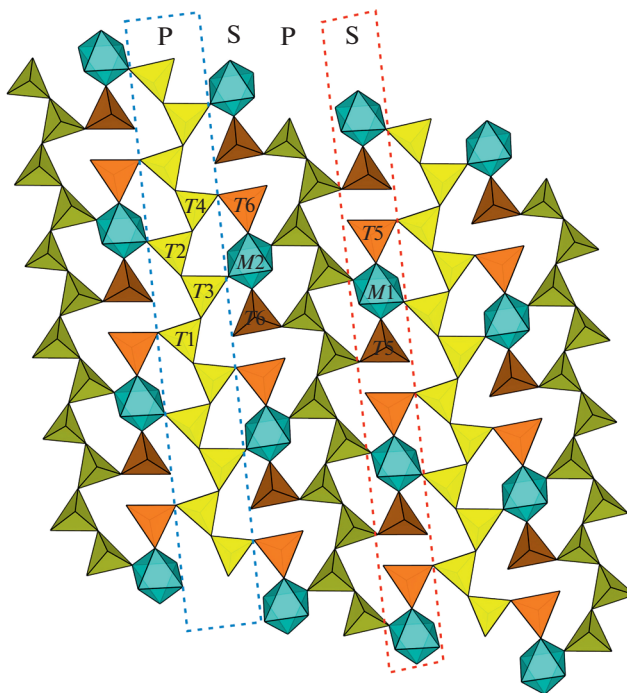


Рис. 5. Октаэдрически-тетраэдрический слой в структуре “малаховита”: P – “пироксеновый модуль”, состоящий из тетраэдров T1–T4 (выделен пунктирной линией); S – “шпинелевый модуль”, образованный тройными комплексами T5–M1–T5 и T6–M2–T6, где T5 и T6 – тетраэдрические позиции, а M1 и M2 – октаэдрические позиции (выделен пунктирной линией).

тров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Геомодель” Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чесноков Б.В. // Уральский мин. сборник. 1997. Т. 7. С. 5.
2. Чесноков Б.В. // Уральский мин. сборник. 1999. Т. 9. С. 138.
3. Чесноков Б.В., Щербакоева Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. УрО РАН: Миасс, 2008. 139 с.
4. Zolotarev A.A., Zhitova E.S., Krzhizhanovskaya M.G. et al. // Minerals. 2019. V. 9. P. 486.
5. Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф. // Уральский мин. сборник. 1995. Т. 5. С. 3.
6. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. и др. // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала. Уральское отделение РАН, 1991. С. 5.
7. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. и др. // Уральский мин. сборник. 1993. Т. 1. С. 3.
8. Затеева С.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2007. Ч. 136. № 3. С. 19.
9. Kokh S.N., Sokol E.V., Sharigin V.V. // Coal Peat Fires: A Global Perspective. 2015. V. 3. P. 543.
10. Нигматулина Е.Н., Нигматулина Е.А. // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2009. № 1. С. 52.
11. Galuskin E.V., Kusz J., Armbruster T. et al. // Mineral. Mag. 2012. V. 76. P. 707.
12. Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T. et al. // Eur. J. Mineral. 2015. V. 27. P. 123.
13. Galuskina I.O., Vapnik Y., Lazic B. et al. // Am. Mineral. 2014. V. 99. P. 965.
14. Гобечия Е.Р., Ямнова Н.А., Задов А.Е., Газеев В.М. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 3. С. 437.
15. Задов А.Е., Газеев В.М., Перцев Н.Н. и др. // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2008. Ч. 137. № 6. С. 46.
16. Środek D., Galuskina I., Dulski M. et al. // Mineral. Petrol. 2018. V. 112. P. 743.
17. Parafiniuk J., Hatert F. // Eur. J. Mineral. 2020. V. 32. P. 215.
18. Чесноков Б.В., Вилисов В.А., Баженова Л.Ф. и др. // Уральский мин. сборник. 1993. Т. 2. С. 3.
19. Grew E.S., Hålenius U., Pasero M., Barbier J. // Mineral. Mag. 2008. V. 72. P. 839.
20. Bonaccorsi E., Merlino S., Pasero M. // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 203.
21. Cannillo E., Mazzi F., Fang J.H. et al. // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 427.
22. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Pakhomova A.S. et al. // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 101.
23. Kunzmann T. // Eur. J. Mineral. 1999. V. 11. P. 743.
24. Mills S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. // Eur. J. Mineral. 2009. V. 21. P. 1073.
25. Sokol E.V., Gaskova O.L., Kokh S.N. et al. // Am. Mineral. 2011. V. 96. P. 659.
26. Hancart J., Leroy V., Bragard A. // CNRM Metall Rep. 1967. /DS 24/67. P. 3.
27. Mumme W.G. // Neues Jb. Mineral. Mh. 1988. V. 160. S. 359.
28. Mumme W.G. // Neues Jb. Mineral. Abh. 2003. B. 178. S. 307.
29. Mumme W.G., Clout J.M.F., Gable R.W. // Neues Jb. Mineral. Abh. 1998. B. 173. S. 93.
30. Hamilton J.D.G., Hoskins B.F., Mummne W.G. et al. // Neues Jb. Mineral. Abh. 1989. V. 161. P. 1.
31. Liles D.C., de Villiers J.P.R., Kahlenberg V. // Mineral. Petrol. 2016. V. 110. P. 141.
32. Sugiyama K., Monkawa A., Sugiyama T. // ISIJ Int. 2005. V. 45. P. 560.
33. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л. // Минералы и минеральное сырье Урала. Екатеринбург: УрО РАН, 1992. С. 127.
34. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1985. № 2. P. 195.
35. Cosca M.A., Rouse R.R., Essene E.J. // Am. Mineral. 1988. V. 73. P. 1440.
36. Чесноков Б.В., Рочев А.В., Баженова Л.Ф. // Уральский мин. сборник. 1996. С. 3.
37. Bruker-AXS. APEX2; Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.
38. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.
39. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3.
40. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
41. Brese N.E., O’Keeffe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192.
42. Gasparik T., Parise J.B., Reeder R.J. et al. // Am. Mineral. 1999. V. 84. P. 257.
43. Merlino S. // Z. Kristallogr. 1972. B. 136. S. 81.
44. Shchipalkina N.V., Pekov I.V., Chukanov N.V. et al. // Mineral. Petrol. 2019. V. 113. P. 249.
45. Frezzotti M.L., Tecce F., Casagli A. // J. Geochem. Explor. 2012. V. 112. P. 1.
46. Shchipalkina N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Koshlyakova N.N. // Neues Jb. Miner. Abh. 2016. B. 3. S. 275.
47. Zvyagin B.B. // EMU Notes in Mineralogy: Modular Aspects of Minerals / Ed. Merlino S. Budapest: Eötvös University Press, 1997. V. 1. P. 345.
48. Merlino S., Pasero M. // EMU Notes in Mineralogy: Modular Aspects of Minerals / Ed. Merlino S. Budapest: Eötvös University Press, 1997. V. 1. P. 297.