

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ МАЙЕНИТА ИЗ ГОРЕЛОГО ТЕРРИКОНА ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА

В.В. Шарыгин

*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
630090, Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 3, Россия*

Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, Россия

В метакarbonатной породе с флюорэлластадитом (бывший фрагмент окаменелого дерева анкеритового состава) из горелого террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 выявлены три минерала надгруппы майенита: эльтюбуит $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$, его фтористый аналог $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$ и хлормайенит-вадалит $\text{Ca}_{12}(\text{Al},\text{Fe})_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2\text{-Ca}_{12}(\text{Al},\text{Fe})_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$. Две первые фазы присутствуют в реакционной оторочке агрегатов гематита, магнезиоферрита и Са-ферритов («кальциогексаферрит» $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, «грандиферрит» CaFe_4O_7 , «дорритовая фаза» $\text{Ca}_2(\text{Fe}_5^{3+}\text{Mn}_{0,5}^{3+}\text{Mg}_{0,5})(\text{Si}_{0,5}\text{Fe}_{5,5}^{3+}\text{O}_{20})$), реже в виде индивидуальных зерен в флюорэлластадит-куспидиновом (\pm ларнит \pm русиновит $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$) зернистом агрегате. Скопления зональных кристаллов хлормайенита-вадалита обнаружены во флюорэлластадит-куспидиновом зернистом агрегате, где отсутствуют агрегаты Са-ферритов. Помимо вышеуказанных минералов в породе также выявлены гармунит CaFe_2O_4 , хлорэлластадит, фторapatит, ангидрит, рондорфит $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, фтористый аналог рондорфита $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$, «Mg-куспидин» $\text{Ca}_{3,5}(\text{Mg},\text{Fe})_{0,5}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$, флюорит, бароферрит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, чжанпейшанит BaFCl и другие редкие фазы. Приводятся данные по химическому составу и рамановской спектроскопии минералов надгруппы майенита. Детально рассматривается генезис этой метакarbonатной породы: «окислительный обжиг» Fe-Са-карбонатов с образованием гематита и извести; реакция между гематитом и известью с формированием различных Са-ферритов; появление ларнита за счет реакции SiO_2 с известью или CaCO_3 ; реакционное воздействие горячих газов, обогащенных Cl, F и S, на ранее образовавшиеся ассоциации. Кристаллизация эльтюбуита и его F-аналога происходила на этапах воздействия газов. Предполагается, что максимальная температура при формировании породы могла достигать 1200—1230 °C.

Майенит, эльтюбуит, вадалит, надгруппа майенита, кальциевые ферриты, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, метакarbonатные породы, пирометаморфизм, горелые терриконы, Челябинский угольный бассейн.

MAYENITE-SUPERGROUP MINERALS FROM A BURNED DUMP OF THE CHELYABINSK COAL BASIN

V.V. Sharygin

Three minerals of the mayenite supergroup have been found in fluorellastadite-bearing metacarbonate rock (former fragment of petrified wood of ankeritic composition) from the dump of the Baturinskaya-Vostochnaya-1-2 mine. These are eltyubyuite $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$, its fluorine analog $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$, and chlormayenite-wadalite $\text{Ca}_{12}(\text{Al},\text{Fe})_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2\text{-Ca}_{12}(\text{Al},\text{Fe})_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$. The first two phases occur in the reaction mantle around hematite, magnesioferrite, and Ca-ferrite aggregates (“calcioghexaferrite” $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, “grandiferite” CaFe_4O_7 , and “dorrite phase” $\text{Ca}_2(\text{Fe}_5^{3+}\text{Mn}_{0,5}^{3+}\text{Mg}_{0,5})(\text{Si}_{0,5}\text{Fe}_{5,5}^{3+}\text{O}_{20})$) and, rarely, as individuals in grained aggregates of fluorellastadite-cuspidine (\pm larnite \pm rusinovite $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$). Assemblages of zoned chlormayenite-wadalite crystals are found in grained aggregates of fluorellastadite-cuspidine, which lack Ca-ferrite. Also, harmunite CaFe_2O_4 , chlorellastadite, fluorapatite, anhydrite, rondorfite $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, fluorine analog of rondorfite $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$, “Mg-cuspidine” $\text{Ca}_{3,5}(\text{Mg},\text{Fe})_{0,5}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$, fluorite, barioferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, zhangpeishanite BaFCl , and other rare phases are identified in this rock. Data on the chemical composition and Raman spectroscopy of the mayenite-supergroup minerals are given. The genesis of metacarbonate rock is considered in detail: “oxidizing calcination” of Ca-Fe-carbonates with the formation of hematite and lime; reaction between hematite and lime with the formation of different Ca-ferrites; formation of larnite as a result of reaction between SiO_2 and lime or CaCO_3 ; and reactionary impact of hot Cl-F-S-bearing gases on early assemblages. Eltyubyuite and its fluorine analog crystallized at the stages of gas impact. It is presumed that the maximum temperature during the formation of rock reached 1200—1230 °C.

Mayenite, eltyubyuite, wadalite, mayenite supergroup, Ca-ferrites, $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, metacarbonate rocks, pyrometamorphism, burned dumps, Chelyabinsk coal basin

ВВЕДЕНИЕ

Процессы горения в терриконах угольных шахт приводят к термальным преобразованиям и плавлению исходных осадочных пород [Чесноков, Щербакова, 1991; Sokol et al., 1998, 2002a-b; Чесноков, 1999; Шарыгин и др., 1999; Сокол и др., 2005; Шарыгин, 2011; Hršelova et al., 2013; Sharygin, 2010]. Карбонатные осадочные породы (известняки, сидериты, анкериты, доломиты и окаменелое дерево карбонатного состава) и продукты их преобразования являются обычными компонентами терриконов угольных шахт различных регионов мира, реже они встречаются в природных угольных пожарах [Чесноков, Щербакова, 1991; Сокол и др., 2005, 2014; Затева и др., 2007; Нигматулина, Нигматулина, 2009] и в виде ксенолитов в вулканитах основного—кислого состава [Hentschel, 1964; Herritsch, 1990; Tsukimura et al., 1993; Mihajlović et al., 2004; Galuskin et al., 2011, 2012b, 2013]. Метакарбонатные породы также входят в состав горелых комплексов в местах распространения древних грязевых вулканов, например, формация Хатрурим, Израиль—Иордания [Gross, 1977; Сокол и др., 2005, 2007, 2008, 2012; Шарыгин и др., 2008; Sokol et al., 2010, 2011; Sharygin et al., 2013; Novikov et al., 2013; Galuskina et al., 2014].

Вследствие самовозгорания и длительного горения терриконов исходные карбонатные породы превращались в своеобразные «орехи» (по образному выражению Б.В. Чеснокова). Строение, минералогия и условия происхождения таких «орехов» были подробно описаны на материале из горелых терриконов Челябинского угольного бассейна (ЧУБ), Россия [Чесноков, Щербакова, 1991; Чесноков и др., 1991, 1992, 1993, 1994, 1996; Чесноков, 1995, 1999; Чесноков, Бушмакин, 1995]. Многие метакарбонатные «орехи» из горелых терриконов представляют собой настоящие минералогические «шкатулки сюрпризов» [Чесноков, 1995, 1999] благодаря обилию редких и необычных минералов (флюорэллестадит, ларнит, спуррит и др.). Метакарбонатные породы из терриконов ЧУБ, а также из горелых терриконов других угольных бассейнов [Sharygin, 2010; Шарыгин, 2011; Hršelova et al., 2013] очень существенно варьируют по минеральному составу. Такому минералогическому разнообразию способствует ряд факторов: состав осадочной карбонатной породы, размеры фрагментов исходных карбонатных пород; их местоположение в терриконе; температура обжига; окислительно-восстановительная обстановка минералообразования; химический состав горячих газов, мигрирующих в терриконе; характер взаимодействия с вмещающими клинкерами и т.д.

Данная работа посвящена минералогическому изучению метакарбонатных пород из горелого террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2, г. Еманжелинск, ЧУБ, а именно — химизму минералов надгруппы майенита. Минералы этой надгруппы являются обычными компонентами метакарбонатных пород ЧУБ. Ранее Б.В. Чесноков с соавторами [Чесноков и др., 1991, 1996; Чесноков, Бушмакин, 1995] в метакарбонатных породах различного состава из терриконов ЧУБ описали майенит, «хлормайенит», «силикохлормайенит» и «деמידовскит», причем «силикохлормайенит» рассматривался как переходная разновидность к хлоргранатам. Более детальные исследования майенита выявили, что он также содержит хлор (4.6—4.8 мас. %) и, по сути, является «хлормайенитом» [Чесноков, Бушмакин, 1995]. В терриконе шахты Батуриная-Восточная-1-2 удалось обнаружить эльтюбюит («деמידовскит», по Б.В. Чеснокову), его фтористый аналог и хлормайенит-вадалит («силикохлормайенит», по Б.В. Чеснокову).

МИНЕРАЛЫ НАДГРУППЫ МАЙЕНИТА: ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Минерал майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ или $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_5\text{O}]$ был впервые описан в природе в 1964 г. в метакарбонатных ксенолитах из щелочно-базальтовых лав влк. Беллерберг, Восточный Айфель, Германия [Hentschel, 1964]. В 1993 г. был открыт вадалит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}[\text{Cl}_6]$, выявленный в скарновых ксенолитах из андезитовых лав Фукушима, Япония [Tsukimura et al., 1993] и по структуре близкий к майениту. С 2010 г. было утверждено шесть новых минералов, структурно относящихся к майениту и вадалиту: бреарлеит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{Cl}_2]$ (IMA2010-062 [Ma et al., 2011]); эльтюбюит $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{32}[\text{Cl}_6]$ (IMA2011-022 [Galuskin et al., 2013; Gfeller et al., 2015]); хлоркюгенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$ (IMA2012-046 [Galuskin et al., 2015b]); флюормайенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{F}_2]$ (IMA2013-019 [Galuskin et al., 2015c]), флюоркюгенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$ (IMA2013-043 [Sharygin et al., 2013; Galuskin et al., 2015c]) и андрианит $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_7)\text{O}_{32}\text{Cl}_6$ (IMA2014-028 [Ma, Krot, 2014a,b]).

В целом распространённость всех майенитовых минералов в природе ограничивается высококальциевыми ассоциациями: метакарбонатные ксенолиты в вулканитах основного—кислого состава [Hentschel, 1964; Herritsch, 1990; Tsukimura et al., 1993; Mihajlović et al., 2004; Galuskin et al., 2011, 2012b, 2013], метакарбонатные породы в природных горелых комплексах [Gross, 1977; Сокол и др., 2005, 2007, 2008; Шарыгин и др., 2008; Sharygin et al., 2013; Galuskina et al., 2014]; высококальциевые тугоплавкие ассоциации в метеоритах [Ishii et al., 2010; Ma et al., 2011; Ma, Krot, 2014a,b]. Они также являются обычными компонентами в метакарбонатных породах из терриконов угольных шахт [Чесноков и др., 1991, 1996; Чесноков, Бушмакин, 1995; Сокол и др., 2005; Затева и др., 2007; Sharygin, 2010; Шарыгин, 2011; Hršelova et al., 2013; Sharygin et al., 2013].

Изучение структуры майенитовых минералов [Tsukimura et al., 1993; Mihajlović et al., 2004; Galuskin et al., 2012a,b, 2013; Gfeller et al., 2015] показало, что все они относятся к одному структурному типу (группе), несмотря на то, что принадлежат к разным классам химических соединений (оксиды и силикаты). Структуры майенита и вадалита очень сильно напоминают структуры гидрогроссулярового твердого раствора (катоит-гроссуляр). В работах Б.В. Чеснокова с соавторами [Чесноков и др., 1991, 1996; Чесноков, Бушмакин, 1995] постоянно делался акцент на подобии майенитовых фаз из терриконов ЧУБ с хлоргранатами (хлоргибшит-хлоргроссуляр). Ранее майенит и вадалит условно относились к группе граната, но из новой номенклатуры надгруппы граната они теперь исключены [Grew et al., 2013]. Причиной послужили их структурные особенности: октаэдрические позиции не всегда присутствуют в их структуре. И в связи с этим возникла необходимость выделения майенитовых фаз в отдельную надгруппу, номенклатура которой была недавно принята ММА (Memorandum 29-SM/14 [Galuskin et al., 2015a]). Некоторые принципы классификации минералов надгруппы майенита изложены в [Galuskin et al., 2012a,b, 2013].

Синтетический аналог майенита был известен задолго до открытия природного минерала. Алюминат кальция $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ является одним из важных компонентов цементов. Помимо цементной индустрии синтетика на основе майенита активно используется в оптической физике (полупроводники), керамике и как сорбент [Sato et al., 2006; Hosono et al., 2007; Sushko et al., 2007; Iwata et al., 2008; Li et al., 2009]. Синтетический майенит $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_5\text{O}]$ является анионным проводником, поскольку «свободный» 33-й кислород может легко мигрировать в структуре из одной позиции в другую. В целом в структурном плане синтетический майенит можно рассматривать как позитивно заряженный каркас $\{\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\}^{2+}$ с шестью крупными «пустотами» (structural cage $\sim 5\text{Å}$), одна или две из которых заполнены негативно заряженной частицей: электрон e^- , O^{2-} , O_2^{2-} , O^- , S^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- и др. [Williams, 1973; Yu et al., 1997; Park, 1998; Sango et al., 2006; Iwata et al., 2008; Sun et al., 2009; Li et al., 2009; Sakakura et al., 2011; Толкачёва и др., 2012]. Известны также синтетические аналоги вадалита [Feng et al., 1988; Fujita et al., 2003, 2005].

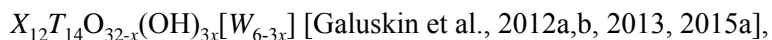
Ревизия всех природных фаз из разных проявлений мира, определенных ранее как $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, показала, что они всегда содержат значительное количество Cl, F и/или H_2O [Herritsch, 1990; Чесноков, Бушмакин, 1995; Galuskin et al., 2012a,b, 2013; Sharygin et al., 2013] и, по сути, являются другими членами супергруппы («хлормайенит», флюормайенит и т.д.). Согласно данным по структуре и синтезу, фаза $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ является эфемерной, она неизбежно активно реагирует с водой и галогенами (в зависимости от окружающей среды) с образованием других майенитовых фаз [Park, 1998; Stranbakke et al., 2009]. Вероятность сохранения в природе фазы $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ в качестве самостоятельного минерала крайне мала и, скорее всего, его находка возможна только лишь в виде включений в других минералах, которые надежно бронируют их от контакта с окружающей средой и вторичных преобразований.

Обобщенная формула минералов с майенитовой структурой в сложном виде может быть представлена как:



где $x = 0-2$, X — полиэдрическая позиция Ca (иногда Sr); $T1$ и $T'1$ (модифицированная позиция $T1$) — искаженные тетраэдрические и октаэдрические позиции, заполненные Al, Fe^{3+} , Mg, Ti, Si, Fe^{2+} и др.; $T2$ — постоянная тетраэдрическая позиция, заполненная Al, Si и Fe^{3+} ; W — позиция, приуроченная к центру «пустот» и частично или полностью заполненная Cl^- , F^- , OH^- , H_2O и O^{2-} (в природных фазах).

В более простом варианте формула может быть написана как



где T — обобщенная тетраэдрическая позиция $T1$ и $T2$.

Следует отметить, что природные майенитовые фазы с вакансиями в позиции W нестабильны при ретроградных преобразованиях. Так, «хлормайенит» и фтормайенит легко трансформируются в хлоркюгенит, флюоркюгенит и $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{30}(\text{OH})_6[\square_6]$ [Galuskin et al., 2012a,b, 2013, 2015a-c; Sharygin et al., 2013] на ранних стадиях регидратации пород. При более интенсивных ретроградных преобразованиях все фазы группы майенита могут замещаться гидрогранатами [Sharygin et al., 2013]. Силикатные минералы (вадалит, эльтюбойт), не содержащие вакантных W позиций, более устойчивы к ретроградным преобразованиям [Galuskin et al., 2012b].

Находки природных алюминатных майенитов с фтором (флюормайенит, флюоркюгенит) [Galuskin et al., 2013] показали, что фторсодержащие члены вполне возможны и для силикатных майенитов. Выявление фтористого аналога эльтюбойта в терриконах ЧУБ (настоящая работа) на данный момент является первой ласточкой, и подобные фазы, по-видимому, скоро будут обнаружены и в природных метакарбонатных породах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Более 15 фрагментов метакарбонатной породы с флюорэллестадитом (бывший фрагмент окаменелого дерева анкеритового состава) были детально изучены посредством различных методов в ИГМ СО РАН, г. Новосибирск. Минеральный состав этой породы представлен в табл. 1. Двуполированные пластинки породы и отдельные ее фрагменты применяли для оптических исследований. Фотографии в обратнорассеянных электронах (BSE), элементные карты, качественный и количественный анализ минералов (по энергодисперсионным спектрам, EDS метод, время набора — 20—40 с) были выполнены на сканирующих микроскопах JEOL JSM-35 и TESCAN MIRA3 LMU (система микроанализа INCA Energy450). В качестве стандартов для большинства элементов на сканирующем микроскопе TESCAN MIRA3 LMU были использованы простые оксиды, металлы и силикаты: кварц (Si, O), корунд (Al), BaF₂ (Ba, F), Ti⁰, Fe⁰, Mn⁰, диоксид (Ca, Mg), Ca₂P₂O₇ (P), Cs₂ReCl₆ (Cl), FeS₂ (S) и др. Условия съемки: V = 20 кВ, I = 1 нА. Для количественной оптимизации (нормировка на ток зонда и калибровка спектрометра по энергии) применялся Co⁰.

Далее количественный состав большинства зерен был повторно определен на рентгеновских микроанализаторах Camebax-Micro и JEOL JXA-8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе 20 нА, размер пучка 2 мкм (WDS метод). В качестве стандартов на основные элементы были использованы

Таблица 1. Минеральные фазы, выявленные в метакарбонатной породе (прокаленный фрагмент окаменелого дерева анкеритового состава) из террикона шахты Батуринская-Восточная-1-2

Минерал	Формула
Ларнит	$\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4)$
Волластонит	$\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$
Куспидин	$\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$
«Куспидин-Mg»	$\text{Ca}_{3,5}(\text{Mg,Fe})_{0,5}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$
Рондорфит	$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$
«F-аналог рондорфита»	$\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{F}_2$
Русиновит (<i>чесофиит</i>)	$\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$
Тернесит	$\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{SO}_4)$
Фторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$
Флюорэллестадит	$\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)_x(\text{PO}_4)_y(\text{SiO}_4)_z](\text{F,Cl})_2$
Хлорэллестадит	$\text{Ca}_{10}[(\text{SO}_4)_x(\text{SiO}_4)_y(\text{PO}_4)_z](\text{Cl,F})_2$
«Ca-Cl-S-P-силикат»	$\text{Ca}_{10}(\text{Ca,Na})_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{0,5}(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{PO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_2\text{O}_7\text{Cl}_5\text{F}$
«Ca-F-S-силикат»	$\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{3,5}\text{F}_4$
«Ca-F-силикат»	$\text{Ca}_9\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{F}_{10}$
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Магнезиоферрит	$(\text{Mg,Mn}^{2+})(\text{Fe,Mn}^{3+})_2\text{O}_4$
«Кальциогексаферрит»	$\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$
Баритоферрит	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
«Суперферрит»	$(\text{Ca,Mg,Mn})\text{Fe}_6\text{O}_{10}$
«Грандиферрит»	$(\text{Ca,Mn}^{2+},\text{Mg})(\text{Fe,Mn}^{3+})_4\text{O}_7$
Гармунит (<i>ацикулит</i>)	CaFe_2O_4
«Дорритовая фаза»	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}_5\text{Mn}^{3+}_{0,5}\text{Mg}_{0,5})(\text{Si}_{0,5}\text{Fe}^{3+}_{5,5})\text{O}_{20}$
«Ca-силикоферрит»	$\text{Ca}_4\text{Fe}^{3+}_{14}(\text{Mg,Mn})_2\text{Si}_2\text{O}_{31}$
Хлормайнит-вадалит (<i>силикохлормайнит</i>)	$\text{Ca}_{12}(\text{Al,Fe})_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2\text{Ca}_{12}(\text{Al,Fe})_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$
Эльтюбюит (<i>демидовскит</i>)	$\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$
«F-аналог эльтюбюита»	$\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$
Ангидрит	$\text{Ca}(\text{SO}_4)$
Барит	$\text{Ba}(\text{SO}_4)$
Чжэньпейшанит	$(\text{Ba,Sr,Ca})\text{FCl}$
Флюорит	CaF_2

Примечание. Курсивом обозначены названия минеральных фаз, которые были впервые открыты и описаны Б.В. Чесноковым с соавторами [Чесноков и др., 1991, 1992, 1993, 1994, 1996; Чесноков, Бушмакин, 1995] в метакарбонатных породах ЧУБ, но так и неутвержденные ММА как новые минеральные виды либо не подававшиеся в ММА. В кавычках приведены потенциально новые минеральные виды. Русиновит, гармунит и эльтюбюит были утверждены как новые минеральные виды в 2011—2013 гг. [Galuskin et al., 2011, 2013; Galuskina et al., 2014].

гематит (Fe), волластонит (Ca, Si), диопсид (Mg), фторapatит (P, F), хлорapatит (P, Cl), Mn-гранат (Mn), корунд (Al), рутил (Ti), барит (S), V_2O_5 (V), Cr_2O_3 (Cr) и Sr силикатное стекло (Sr).

Некоторые минералы надгруппы майенита, а также Ca-силикаты были исследованы методом молекулярной колебательной микроскопии (рамановская спектроскопия) с помощью спектрометра LabRAM HR 800 мм (Horiba Scientific), соединенного с ССД детектором и конфокальным микроскопом Olympus BX40 (объектив 100x). Линия 514.5 нм от полупроводникового лазера и мощность 50 мВт использовались для возбуждения образца. Параметры съемки: 10 накоплений по 10—20 с, фокальная диафрагма 100 мкм. Спектры были зарегистрированы в интервале 100—1400 и 3400—3800 cm^{-1} . Монохроматор был откалиброван по рамановской линии рассеяния для кремния (520.7 cm^{-1}).

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРРИКОНА ШАХТЫ БАТУРИНСКАЯ-ВОСТОЧНАЯ-1-2

Террикон (высота 50 м) расположен на окраине г. Еманжелинск вблизи пос. Батуринский (дорога от с. Еманжелинка в районный центр пос. Еткуль). Отсыпка террикона закончилась в 1976 г. [Сокол и др., 2005], его возгорание, по-видимому, произошло в начале 80-х годов прошлого столетия. Следует отметить, что он не полностью прогорел, и остались участки, не затронутые пожаром. Это выяснилось в ходе частичной отработки отвала. В отличие от террикона шахты Батуриная-Восточная-3, который на данный момент полностью рекультивирован, здесь не было интенсивного плавления осадочных пород. Силикатный расплав лишь очень локально появлялся в зонах крупнообломочного спека на поверхности обломков пород. Оба террикона (шахты 1-2 и 3) «отметились» в эпопею метеорита Челябинск в 2013 г., поскольку попали в зону метеоритного дождя. Именно это способствовало большому количеству находок «метеоритных артефактов» в районе пос. Батуринский, так как некоторые интенсивно оплавленные породы из терриконов очень похожи по внешнему виду на оплавленные фрагменты метеорита Челябинск.

МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ МЕТАКАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ

Образцы метакарбонатных пород из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 были собраны в 2005 г. в ходе полевых работ отряда ИГМ СО РАН на Южном Урале. Один из образцов преобразованного окаменелого дерева (изначально, по-видимому, анкеритового состава) оказался очень интересным и привлекательным из-за значительного скопления ярко-голубого флюорэлластадита. При детальном изучении оказалось, что именно этот образец уникален в минералогическом плане, поскольку содержит большое количество редких и новых минералов [Затеева и др., 2007]. Данный фрагмент окаменелого дерева был выявлен в зоне крупноглыбового спека. Структурный рисунок окаменелого дерева сохраняется лишь в локальных участках, с которыми связаны скопления игольчатых кристаллов флюорэлластадита и ангидрита. Ангидритовая корка вокруг этого фрагмента отсутствует. Центральная часть дерева после обжига была замещена кавернозным агрегатом, состоящим из магнезиоферрита, гематита, Са-ферритов, ангидрита с небольшим количеством ларнита, куспидина, флюорэлластадита, русиновита, фторapatита и минералов надгруппы майенита. По направлению от центра к периферии появляется более значимое количество ларнита, куспидина, фторэлластадита, русиновита, рондорфита и Са-ферритов. Размер индивидов от 5 мкм до 1 мм.

Данный образец ранее изучался на предмет химизма флюорэлластадита, были также охарактеризованы наиболее распространенные минеральные фазы [Затеева и др., 2007]. Дальнейшие исследования выявили большое количество редких фаз в этом образце (см. табл. 1). К сожалению, некоторые фазы пока не удалось однозначно идентифицировать из-за их малых размеров либо из-за отсутствия природных аналогов. Среди прозрачных минералов породы преобладают флюорэлластадит, куспидин, ларнит, фторapatит, ангидрит и русиновит; на некоторых участках локально развиты либо мономинеральные (зональный флюорэлластадит), либо полиминеральные (флюорэлластадит + куспидин, ларнит + русиновит + флюорэлластадит + куспидин) ассоциации. На их фоне четко выделяются зональные силикатные агрегаты желтого цвета и ассоциации рудных фаз (рис. 1).

Центральная часть желтых агрегатов представлена реликтами рондорфита, затем следует зона тонких симплектитов «Mg-куспидина» с фтор-аналогом рондорфита; краевая зона сложена только «Mg-куспидином». В качестве отдельных включений здесь иногда присутствуют фторapatит, флюорэлластадит, хлорэлластадит, куспидин, ларнит, русиновит, магнезиоферрит, «дорритовая фаза» и более высококальциевый силикоферрит (см. рис. 1, обр. Е-4-8).

Рудные агрегаты также имеют сложное зональное строение (рис. 1, 2) и содержат большое количество фаз переменного состава, которые иногда трудно диагностировать. На данный момент по постоянству состава и оптическим характеристикам можно четко выделить несколько стабильных фаз: гематит, магнезиоферрит, «кальциогексаферрит» (по составу близок к эфемерному «суперферриту», описанному в Fe-метакарбонатных породах ЧУБ [Чесноков и др., 1992]), «грандиферрит», гармунит

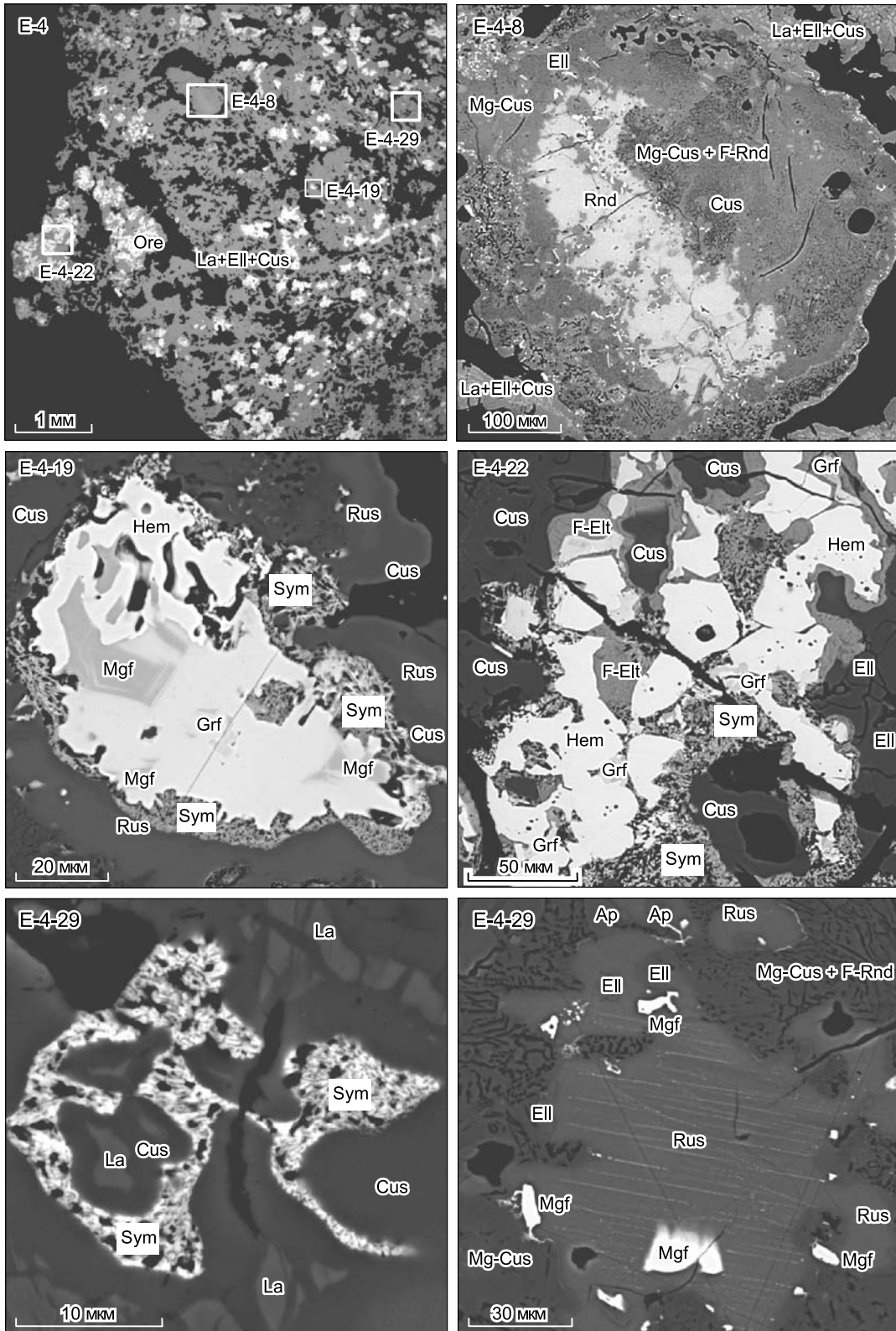


Рис. 1. Соотношение рудного и силикатного компонентов в метакarbonатной породе, террикон шахты Батуринская-Восточная-1-2, г. Еманжелинск и отдельные участки породы (BSE фотографии).

Ore — рудные агрегаты, La — ларнит, Cus — куспидин, Ell — флюорэлластадит, Ap — фторапатит; Rnd — рондорфит; Mg-Cus — «куспидин-Mg», F-Rnd — фтористый аналог рондорфита, Grf — «грандиферрит» CaFe_4O_7 ; F-Elt — фтористый аналог эльлюбионита, Sym — губчатый агрегат Ca-феррита («грандиферрит») и/или «дорритовой фазы» и куспидина (\pm ангидрит \pm флюорэлластадит); Hem — гематит; Mgf — магнезиоферрит; Rus — русиновит. Обр. E-4-8 — зональный агрегат желтого цвета.

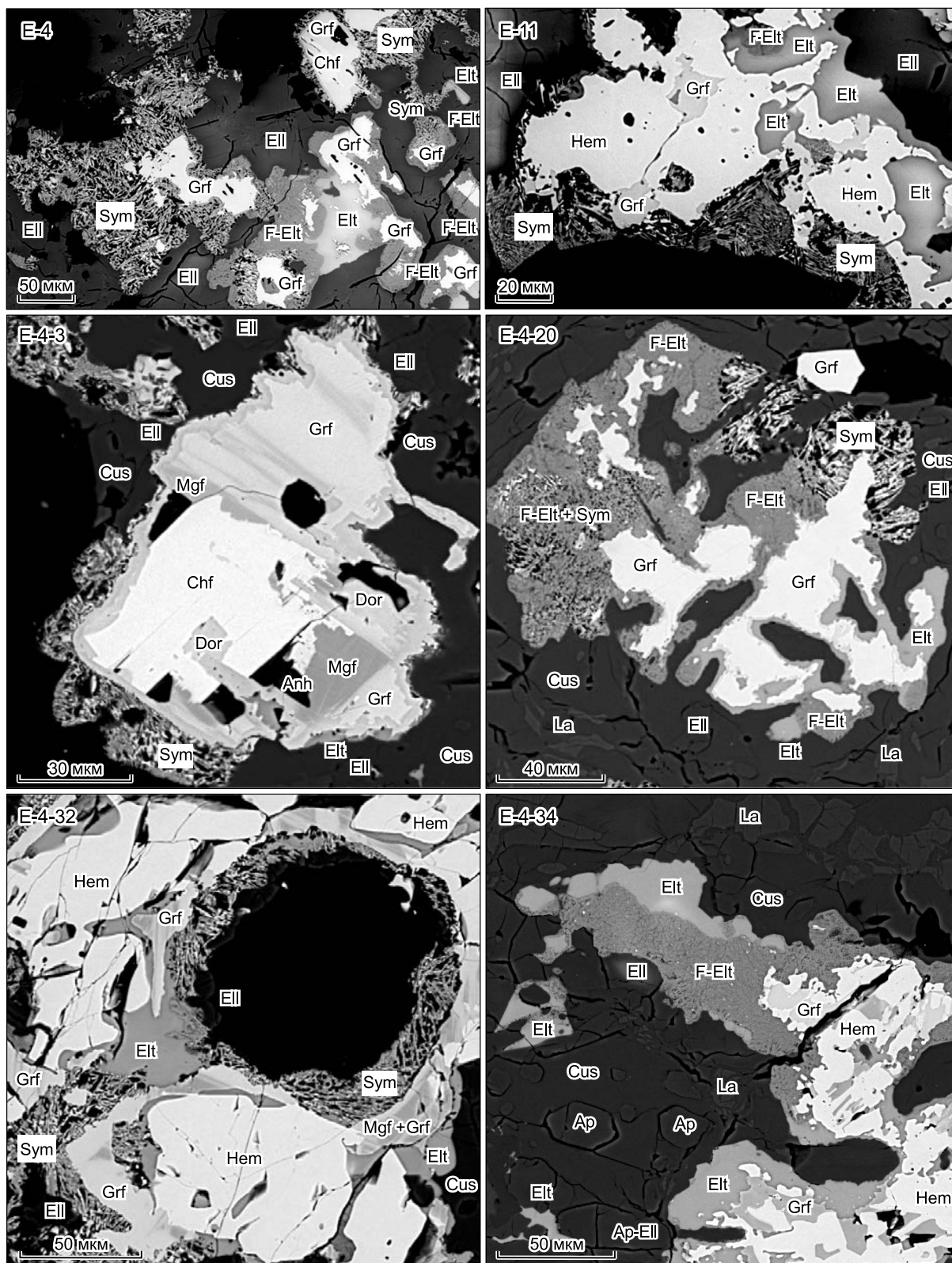


Рис. 2. Эльтюбит и его фтористый аналог в метакarbonатной породе, террикон шахты Батурина-Восточная-1-2, г. Еманжелинск (BSE фотографии).

Elt — эльтюбит, Chf — «кальциогексаферрит» $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, Dor — «дорритовая фаза». Остальные усл. обозн. см. на рис. 1.

(«ацикулит»), «дорритовую фазу» и галогенсодержащие силикоферриты (надгруппа майенита: эльтюбюит и его фтористый аналог). Не исключено присутствие фаз, промежуточных между «кальциогексаферритом» $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и «грандиферритом» CaFe_4O_7 . Центральная часть рудных агрегатов содержит гематит, магнезиоферрит, «кальциогексаферрит» и «грандиферрит», иногда «дорритовую фазу»; далее идет губчатая зона скелетных кристаллов «грандиферрита» или «дорритовой фазы» в сростании с куспидином, реже с ангидритом, флюорэлластадитом и фторсодержащим силикат-сульфатом; и затем появляются эльтюбюит и «F-эльтюбюит». В большинстве случаев губчатая зона лишь локально присутствует вокруг агрегатов рудных фаз, и ее наиболее мощное развитие обычно приурочено к пустотам (см. рис. 1, 2), при этом галогенсодержащие силикоферриты могут нарастать непосредственно на Са-ферриты или замещать их. Оптические наблюдения указывают на то, что «F-эльтюбюит» является наиболее поздней фазой, так как иногда частично или полностью замещает губчатую зону и эльтюбюит (см. рис. 2). Следует также отметить, что гематит и «кальциогексаферрит» часто отсутствуют в центральной зоне, и «грандиферрит» становится преобладающей фазой.

Гармунит очень редко появляется в агрегатах Са-ферритов, чаще он образует индивидуальные зерна в мономинеральных скоплениях флюорэлластадита. Такие зерна обычно содержат включения гематита и магнезиоферрита. Зональные кристаллы хлормайенита-вадалита присутствуют только на тех флюорэлластадит-куспидиновых участках метакарбонатной породы, где не наблюдаются агрегаты Са-ферритов. Следует отметить, что для всех Са-ферритов и простых Са-силикоферритов характерны постоянные примеси Mg и Mn, тогда как в минералах надгруппы майенита содержания этих компонентов минимальны или отсутствуют. По сравнению с дорритом и «малаховитом», выявленными ранее в горелых породах ЧУБ [Чесноков и др., 1993], «дорритовая фаза» из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 является более высокожелезистой и низкокремнистой (см. табл. 1). Фаза по составу наиболее близка к синтетическим соединениям, известным как SFC и SFCA [Scarlett et al., 2004; Grew et al., 2008].

Для минералов надгруппы апатита характерны как отдельные зерна (фторapatит, фторэлластадит, иногда хлорэлластадит), так и зональные кристаллы (центр — фторapatит, край — флюорэлластадит) [Затева и др., 2007]. Волластонит был выявлен в виде включений в рустумите и куспидине. Бариевые минералы (барит, чжаньпейшанит, бариоферрит) присутствуют в аксессуарных количествах. Барит встречается как в силикатной части, так и в рудных агрегатах. Кристалл бариоферрита (до 3 мкм) был выявлен между зернами куспидина и флюорэлластадита, а чжаньпейшанит в ассоциации с баритом и ангидритом — в виде включения (до 3 мкм) в куспидине. Сложный сульфат-фосфат-силикат Са с высоким содержанием Cl (до 16.5 мас. %) был обнаружен совместно с флюоритом, эльтюбюитом и ларнитом в полиминеральном включении (10 мкм) в гематите из рудных агрегатов. Тернесит и высокофтористый Са-силикат иногда образуют оторочки вокруг зерен куспидина. На данный момент находка бариоферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в породах террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2, по-видимому, является третьей в мире после выявления его в метакарбонатных породах Хатрурим Бэзин, Израиль [Мурашко и др., 2010] и паралавах Зеленки, Чехия [Žáček et al., 2005], а находка чжаньпейшанита BaFCl — второй в мире после обнаружения его в качестве включения во флюорите Баян Обо, Китай [Shimazaki et al., 2008].

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИНЕРАЛОВ НАДГРУППЫ МАЙЕНИТА

В метакарбонатной породе из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 пока удалось найти три минерала надгруппы майенита: эльтюбюит, его фтористый аналог и хлормайенит-вадалит. Две первые фазы присутствуют в оторочке рудных агрегатов (см. рис. 1, 2), реже в виде индивидуальных зерен в флюорэлластадит-куспидиновом (\pm ларнит \pm русиновит) зернистом агрегате (рис. 3, 4). Они, по-видимому, образовались за счет реакции Са-ферритов и силикоферритов с горячими газами, содержащими Cl и F. Оба минерала хорошо различаются по оптическим характеристикам в отраженном свете и на BSE фотографиях. В проходящем свете у эльтюбюита наблюдается темно- или светло-зеленая окраска, тогда как «F-эльтюбюит» имеет красно-коричневый до красного цвет. Согласно их взаимоотношениям, эльтюбюит является более ранней фазой, чем его фтористый аналог (см. рис. 1—4). Это хорошо фиксируется в проходящем свете на ограненных кристаллах в куспидине: светло-зеленый эльтюбюит образует тонкой оторочкой красного «F-эльтюбюита» или замещается им. Скопления зональных и зонально-секториальных кристаллов хлормайенита-вадалита обнаружены во флюорэлластадит-куспидиновом зернистом агрегате, где отсутствуют агрегаты Са-ферритов (рис. 5). Цвет кристаллов варьирует от светло-желтого (центр) до темно-желтого (край).

Эльтюбюит $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$. Этот минерал зеленого цвета образует зерна (оторочки) вокруг агрегатов Са-ферритов (см. рис. 1, 2), реже мелкие индивидуальные кристаллы в силикатном агрегате (куспидин, флюорэлластадит, ларнит, русиновит, см. рис. 3). До регистрации нового минерала эльтюбюита [Galuskin et al., 2013] эта фаза была впервые описана Б.В. Чесноковым с соавторами [Чесноков и

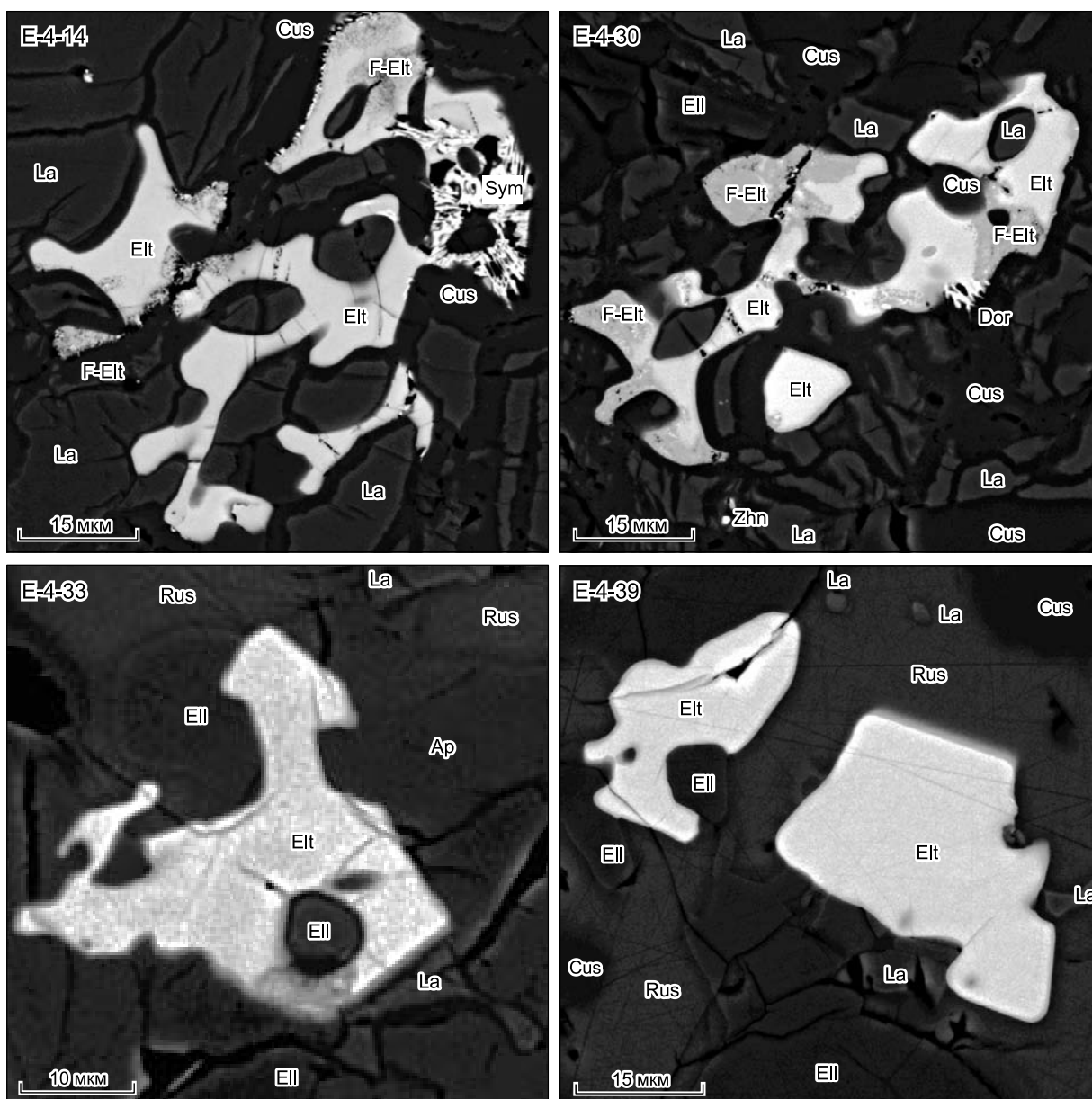


Рис. 3. Зерна эльтюбюита в силикатной части метакarbonатной породы, террикон шахты Бату-ринская-Восточная-1-2, г. Еманжелинск (BSE фотографии).

Zhn — чжаньпейшанит BaFCl. Остальные усл. обозн. см. на рис. 1, 2.

др., 1996] как «демидовскит» $\text{Ca}_{18}\text{Fe}^{3+}_{15}\text{Al}_1\text{Si}_4\text{O}_{47}\text{Cl}_6$ (формула в виде майенитового минерала — $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10.5}\text{Al}_{0.5}\text{Si}_3\text{O}_{32}[\square_{1.5}\text{O}_{0.5}\text{Cl}_4]$). Он был обнаружен на терриконе шахты № 45 г. Копейск в метакarbonатном «орехе», образовавшемся при обжиге куска окаменелого дерева доломитового состава, в зоне скорлупы, прилегающей к клинкеру. Было предсказано [Чесноков и др., 1996], что находки фазы такого состава возможны в метакarbonатных ксенолитах в вулканитах, что впоследствии и произошло [Galuskin et al., 2013]. Эльтюбюит из Еманжелинска однороден по составу, зональность в отдельных зернах не выявлена. Концентрации Al_2O_3 обычно минимальны (< 0.2 мас. %), и лишь в некоторых зернах они могут достигать до 3.3 мас. % (табл. 2, рис. 6). Количество MgO , MnO и SO_3 также минимальны (< 0.1 мас. %). Именно по низким содержаниям Al_2O_3 и высоким концентрациям хлора он существенно отличается от «демидовскита» и эльтюбюитов из других проявлений, включая голотипный образец. Еманжелинский эльтюбюит по всем компонентам наиболее близок к идеальному составу $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$, тогда как голотип из Кабардино-Балкарии больше соответствует формуле $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Al}_1\text{Si}_3\text{O}_{32}[\square\text{Cl}_5]$ [Galuskin et al., 2013].

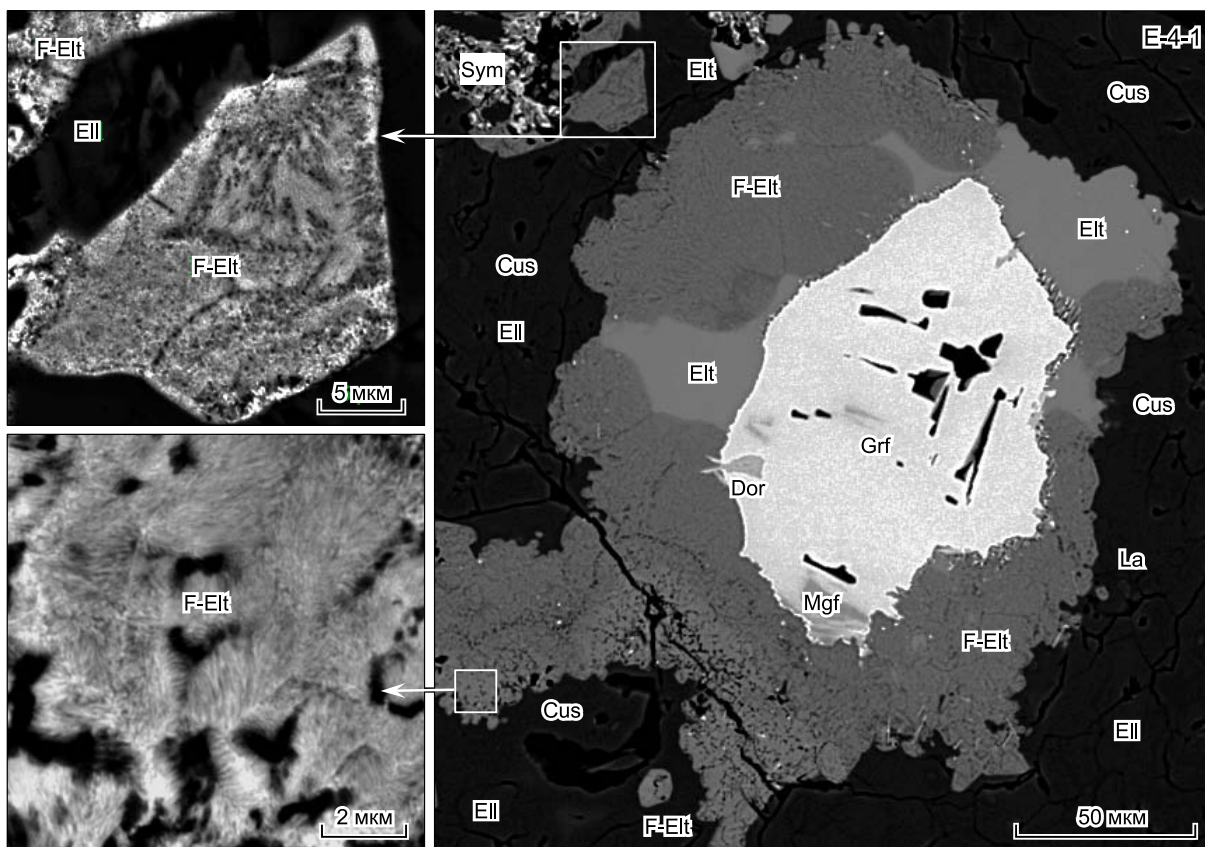


Рис. 4. Субмикронный твердофазный распад (?) фтористого аналога эльтюбиита из оторочки вокруг «грандиферрита» в куспидин-флюорэллерстадитовом агрегате, метакarbonатная порода, террикон шахты Батуриная-Восточная-1-2, г. Еманжелинск (BSE фотографии).

Усл. обозн. см. на рис. 1, 2.

Фтористый аналог эльтюбиита $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$. Минерал образует самую внешнюю зону вокруг агрегатов Са-ферритов (см. рис. 1, 2). Отнесение его к аналогу эльтюбиита на данный момент пока чисто условное: идеальный аналог должен иметь формулу, близкую к $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}^{3+}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{F}_6$. Выявленный минерал имеет более высокие концентрации фтора (см. табл. 1, 3), к сожалению, пока не удалось найти каких-либо близких ему фаз среди природных минералов и синтетических соединений. BSE фотографии при больших увеличениях показали, что, в отличие от эльтюбиита, данный минерал не является гомогенным и во всех случаях его зерна представляют собой субмикронный продукт распада двух фаз близкого состава или тонкий криптокристаллический агрегат одной фазы (см. рис. 4). Неоднородность состава фиксируется и в отраженном свете по перламутровому эффекту. По-видимому, именно с негомогенностью связаны широкие вариации состава для отдельных зерен (см. табл. 3), хотя в пределах одного зерна такие вариации не видны и на элементных картах какие-либо значимые различия по отдельным элементам не выявляются. Не фиксируются такие различия и при анализе на микрозонде (WDS анализ, размер пучка 2 мкм) и сканирующем микроскопе (точечный и площадной EDS анализ). Лишь в некоторых агрегатах Са-ферритов в зоне «F-эльтюбиита» наблюдается постепенное снижение концентраций F (от 13 до 9 мас. %) от границы с «грандиферритом» к краю (см. рис. 4, табл. 3, анализы 11, 12). Природа таких вариаций пока не ясна. В целом высокофтористые (> 10 мас. %) зерна минерала варьируют в диапазоне составов $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{28}\text{F}_{14}$ и даже иногда могут достигать $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{27}\text{F}_{16}$ (см. рис. 6). Зерна с более низкими концентрациями фтора (< 10 мас. %) в большей степени соответствуют $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{30}\text{F}_{10}$ и $\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{30,5}\square_{0,5}\text{F}_9$. Во всех анализах постоянно присутствует примесь SO_3 (0.1—0.5 мас. %), концентрации Al_2O_3 , MgO и MnO минимальны (< 0.1—0.2 мас. %). Широкие вариации по содержанию фтора при практически постоянных концентрациях Fe_2O_3 и SiO_2 , по-видимому, предполагают не только заполнение фтором всех возможных вакансий и пустот в структуре, но и активный изоморфизм между фтором и кислородом, присутствующим в каркасе $\{\text{Ca}_{12}\text{Fe}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\}^{6+}$.

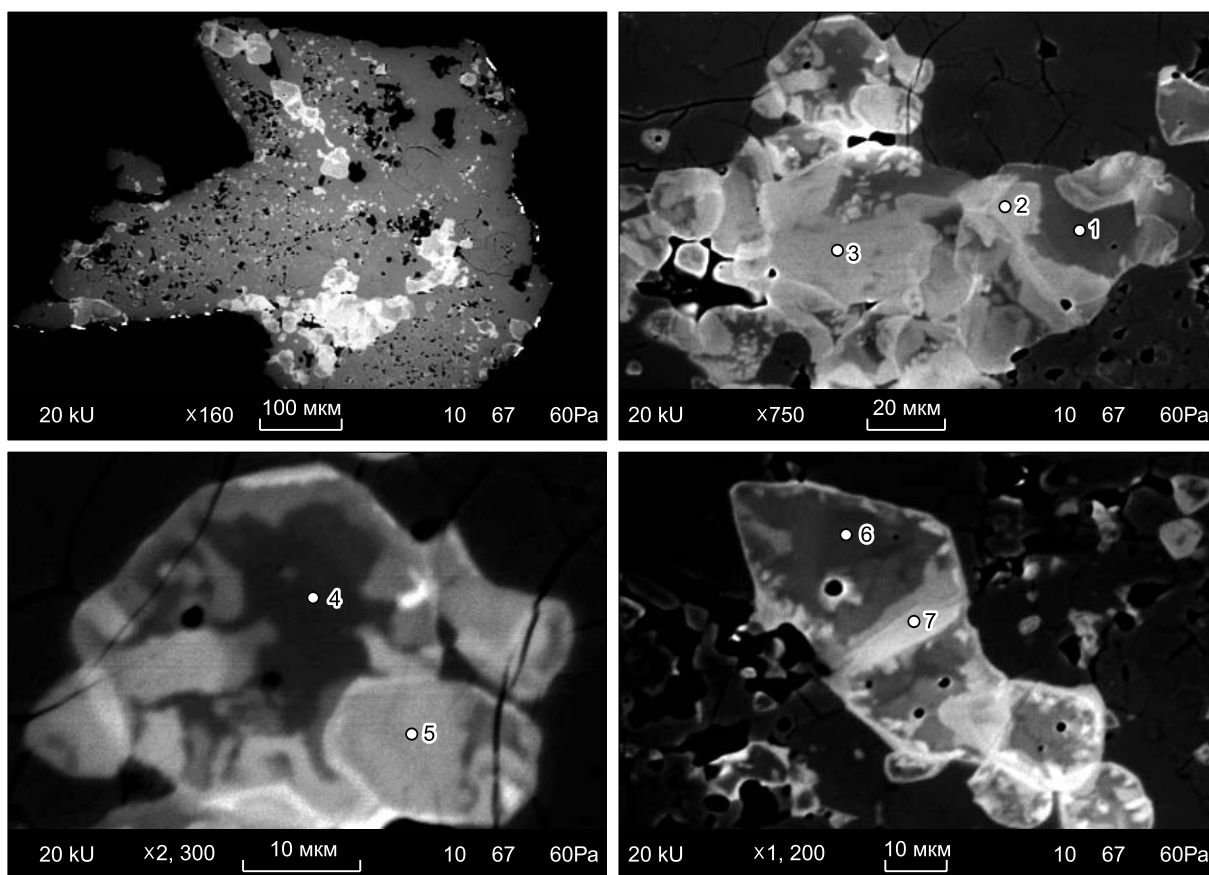


Рис. 5. Зональные кристаллы минерала надгруппы майенита (хлормайенит-вадалит) в куспидин-флюорэлластадитовом агрегате, обр. Е-17, метакарбонатная порода, террикон шахты Батуриная-Восточная-1-2, г. Еманжелинск (BSE фотографии).

Точки состава 1—7 см. табл. 4.

Хлормайенит-вадалит $\text{Ca}_{12}(\text{Al,Fe})_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ — $\text{Ca}_{12}(\text{Al,Fe})_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$. Зональные кристаллы желтого цвета, обнаруженные во флюорэлластадит-куспидиновом зернистом агрегате, варьируют по составу от «хлормайенита» до вадалита. На BSE фотографиях более темные зоны (центр) соответствуют составам с низкими концентрациями SiO_2 , Cl , Fe_2O_3 и высокими Al_2O_3 , тогда как наиболее светлые зоны (край), наоборот, обогащены SiO_2 , Cl , Fe_2O_3 и обеднены Al_2O_3 (см. рис. 5). В целом от центра к краю минерал постепенно эволюционирует от $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{FeSiO}_{32}[\square_3\text{Cl}_3]$ до $\text{Ca}_{12}\text{Al}_8\text{Fe}_4\text{Si}_4\text{O}_{32}[\square_2\text{Cl}_4]$, при этом наблюдается постепенное нарастание не столько вадалитового, сколько эльтюбюитового компонента (см. табл. 4, рис. 6). Ранее в породах ЧУБ минерал подобного состава был описан как «силикохлормайенит» [Чесноков, Бушмакин, 1995]. Следует заметить, что зональные кристаллы схожего состава были также обнаружены в метакарбонатных породах Донбасса [Sharygin, 2010] и в метакарбонатных ксенолитах из щелочных базальтов Восточного Айфеля (см. табл. 4).

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МИНЕРАЛОВ НАДГРУППЫ МАЙЕНИТА

Для всех минералов надгруппы майенита, выявленных в терриконе шахты Батуриная-Восточная-1-2, проводились исследования на Рамановском спектрографе. Были получены спектры только для некоторых зерен эльтюбюита и зонального кристалла хлормайенита-вадалита (рис. 7). К сожалению, из-за высокой чувствительности прибора к прозрачности минералов не удалось получить полные спектры в диапазоне $100\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ для «F-эльтюбюита» и большинства зерен эльтюбюита. В процессе съемки возникали кратеры на поверхности зерен.

Основные пики в спектрах эльтюбюита соответствуют колебаниям для $[\text{FeO}_4]^{5-}$ тетраэдров: $700\text{—}710\text{ см}^{-1}$ — валентные колебания; $440\text{—}450\text{ см}^{-1}$ — деформационные колебания (см. рис. 7). Пики в диапазоне $100\text{—}400\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям Ca-O и $\text{Ca-}[\text{FeO}_4]$. Слабое плечо в интервале $770\text{—}780\text{ см}^{-1}$ и пик в области $900\text{—}910\text{ см}^{-1}$, по-видимому, это валентные колебания для $[\text{AlO}_4]^{5-}$ и $[\text{SiO}_4]^{4-}$

Таблица 2. Химический состав (мас. %) эльтюбюита из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2

Компо- нент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	Е-4-4	Е-4-2	Е-11-1	Е-11-2	Е-11-3	Е-16-3	Е-4-39	Е-4-5	054-530-3				
	2	6	2	3	4	4	1	1	1	9	1	1	
SiO ₂	11.48	11.73	12.59	12.30	11.61	11.75	11.77	13.07	9.23	9.57	10.06	9.44	12.81
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.48	0.56	0.21	—
Al ₂ O ₃	0.06	0.14	0.08	0.16	0.11	0.14	0.81	3.31	1.56	3.45	2.23	1.49	—
Fe ₂ O ₃	43.45	43.50	43.01	43.02	43.44	43.24	42.66	37.80	44.84	40.37	42.54	43.69	42.55
MnO	0.01	0.05	0.03	0.09	0.03	0.02	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	0.00	—
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.08	0.03	0.06	—
CaO	35.85	36.13	36.03	35.75	35.66	36.36	35.84	36.28	38.24	36.84	35.02	36.23	35.86
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	—
SO ₃	0.06	0.05	0.02	0.04	0.05	0.08	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.05	—
Cl	11.07	11.49	11.28	11.18	11.04	10.84	11.35	11.46	7.46	9.60	9.70	9.98	11.34
Сумма	101.98	103.09	103.04	102.53	101.93	102.41	102.43	101.92	102.34	100.43	100.15	101.14	102.56
O = Cl ₂	2.50	2.60	2.55	2.53	2.49	2.45	2.57	2.59	1.69	2.17	2.15	2.25	2.56
Сумма	99.48	100.50	100.49	100.01	99.43	99.96	99.86	99.33	100.65	98.26	98.00	98.90	100.00

Расчет формулы на 26 катионов

Si	3.61	3.66	3.91	3.84	3.65	3.66	3.68	4.03	2.77	2.96	3.16	2.95	4.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.11	0.13	0.05	—
Al	0.02	0.05	0.03	0.06	0.04	0.05	0.30	1.20	0.55	1.26	0.83	0.55	—
Fe ³⁺	10.28	10.21	10.06	10.11	10.28	10.14	10.03	8.77	10.12	9.41	10.06	10.28	10.00
Mn	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.16	—	0.00	0.00	—
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.03	—
Сумма T	13.92	13.93	14.00	14.03	13.98	13.86	14.01	14.01	13.70	13.78	14.20	13.86	14.00
Ca	12.08	12.07	12.00	11.97	12.02	12.14	12.00	11.99	12.29	12.22	11.80	12.14	12.00
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	—
Сумма X	12.08	12.07	12.00	11.97	12.02	12.14	12.00	11.99	12.30	12.22	11.80	12.14	12.00
S	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	—	0.00	0.00	0.01	—
Cl	5.90	6.07	5.94	5.92	5.88	5.72	6.01	5.99	3.79	5.04	5.17	5.29	6.00

Примечание. Микронзондовый анализ. F, SrO, Cr₂O₃ и V₂O₅ — ниже пределов обнаружения. 1—8 — эльтюбюит, метакarbonатная порода, террикон шахты Батуриная-Восточная-1-2, г. Еманжелинск, индивидуальные зерна (WDS анализ), 7, 8 — зерна с высокой концентрацией Al₂O₃; 9 — эльтюбюит («деמידовскит»), метакarbonатная порода, террикон шахты 45, г. Копейск [Чесноков и др., 1996]; 10 — эльтюбюит (голотип), метакarbonатный ксенолит в игнимбрите, Верхнечегемская кальдера, Кабардино-Балкария [Galuskin et al., 2013]; 11 — эльтюбюит, метакarbonатный ксенолит в андезитодацитовой лаве, влк. Шади́л-Хох, Южная Осетия [Galuskin et al., 2013]; 12 — эльтюбюит, ксенолит метакarbonатной породы в тефрите, влк. Беллерберг, Восточный Айфель, Германия [Galuskin et al., 2013]; 13 — идеальный состав эльтюбюита Ca₁₂Fe₁₀Si₄O₃₂Cl₆. Здесь и далее: курсивом — среднее.

тетраэдров соответственно. Не было выявлено каких-либо пиков, относящихся к колебаниям (ОН)-групп и H₂O (область 3000—3800 см⁻¹). В целом по набору пиков спектры эльтюбюита из Еманжелинска очень близки к спектрам голотипного эльтюбюита из Кабардино-Балкарии [Galuskin et al., 2013; Gfeller et al., 2015].

Рамановские спектры для зонального хлормайнита-вадалита хорошо отражают особенности составов, промежуточных между алюминатными и силикатными майенитами [Galuskin et al., 2012b, 2013; 2015a-c; Gfeller et al., 2015]. В отличие от эльтюбюита, наблюдается существенное смещение пика в районе 400—500 см⁻¹, что уже больше соответствует деформационным колебаниям в [AlO₄] тетраэдрах, чем в [FeO₄] тетраэдрах (см. рис. 7). Кроме того, пик в интервале 770—780 см⁻¹ (валентные колебания для [AlO₄]⁵⁻) становится ярко выраженным. В интервале 3000—3800 см⁻¹ не выявлены пики, относящиеся к колебаниям (ОН)-групп и H₂O. Появление явного пика вблизи 1000 см⁻¹ пока трудно интерпретировать, возможно, это результат захвата флюорэллестадита, в котором располагается изученный зональный кристалл (см. рис. 6, 7).

Следует также отметить, что рамановская спектроскопия не выявила присутствия воды или (ОН)-групп во всех кальциевых силикатах изученной породы, что свидетельствует о безводных условиях кристаллизации.

Таблица 3. Химический состав (мас. %) F-аналога эльлюбонита из террикона шахты Батурииская-Восточная-1-2

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	E-4-2	E-4-2	E-4-2	E-4-4	E-4-4	E-4-5	E-4-6	E-4-7	E-4-7	E-4-7	E-4-7	E-4-1	E-4-20	E-4-20	E-7					
	I	3	I	6	5	5	3	I	2	2	I	I	I	I	5					
SiO ₂	10.92	11.39	11.65	10.72	11.23	10.64	11.79	10.85	11.07	11.33	11.79	12.02	11.32	11.19	11.93	13.19	9.73	13.27	12.88	12.73
Al ₂ O ₃	—	0.04	—	0.06	0.05	0.00	0.12	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	45.33	43.82	44.24	45.20	44.50	45.42	44.35	44.75	44.91	44.39	43.42	44.25	43.88	43.66	45.25	43.83	47.41	44.10	42.80	42.30
MnO	0.04	0.04	0.00	0.08	0.04	0.18	0.04	0.06	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	—	—	—	—	—
MgO	0.05	0.02	0.06	0.22	0.07	0.06	0.13	0.00	0.10	0.07	0.00	0.20	—	—	0.07	—	—	—	—	—
CaO	36.58	37.41	36.35	35.97	36.72	36.27	36.40	36.33	36.00	35.90	36.14	36.24	36.05	36.28	35.95	36.94	36.33	37.16	36.07	35.07
SO ₃	0.16	0.20	0.40	0.34	0.10	0.13	0.40	0.12	0.48	0.13	0.00	0.30	0.00	0.00	0.25	—	—	—	—	—
F	10.03	11.53	10.48	10.88	11.12	11.04	10.42	10.49	10.21	11.07	13.92	9.93	13.42	15.27	9.28	10.43	11.28	9.44	14.26	16.10
Cl	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.01	0.02	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01	—	—	—	—	—
Сумма	103.12	104.45	103.20	103.49	103.86	103.75	103.67	102.62	102.85	102.96	105.27	102.94	104.76	106.67	102.85	104.39	104.75	103.98	106.00	106.78
O = (F,Cl) ₂	4.22	4.86	4.42	4.58	4.69	4.65	4.39	4.42	4.30	4.67	5.86	4.18	5.67	6.43	3.91	4.39	4.75	3.98	6.00	6.78
Сумма	98.89	99.59	98.78	98.91	99.17	99.10	99.28	98.20	98.55	98.29	99.41	98.76	99.09	99.94	98.94	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Расчет формулы на 26 каттонов																				
Si	3.37	3.50	3.61	3.33	3.46	3.30	3.63	3.38	3.44	3.53	3.69	3.70	3.55	3.51	3.66	4.00	3.00	4.00	4.00	4.00
Al	—	0.01	—	0.02	0.02	0.00	0.04	—	—	—	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—	—	—	—
Fe ³⁺	10.51	10.14	10.30	10.56	10.33	10.59	10.26	10.48	10.50	10.42	10.21	10.25	10.34	10.30	10.45	10.00	11.00	10.00	10.00	10.00
Mn	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.05	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	—	—	—	—	—
Mg	0.02	0.01	0.03	0.10	0.03	0.03	0.06	0.00	0.05	0.03	0.00	0.09	—	—	0.03	—	—	—	—	—
Сумма T	13.91	13.67	13.94	14.03	13.85	13.95	14.00	13.87	14.01	14.00	13.90	14.05	13.89	13.81	14.17	14.00	14.00	14.00	14.00	14.00
Ca	12.09	12.33	12.06	11.97	12.15	12.05	12.00	12.13	11.99	12.00	12.10	11.95	12.11	12.19	11.83	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
S	0.04	0.05	0.09	0.08	0.02	0.03	0.09	0.03	0.11	0.03	0.00	0.07	0.00	0.00	0.06	—	—	—	—	—
F	9.78	11.21	10.26	10.67	10.85	10.81	10.14	10.33	10.03	10.91	13.76	9.67	13.30	15.15	9.01	10.00	11.00	9.00	14.00	16.00
Cl	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	—	—	—	—	—

Примечание. Микронзондовый анализ. SrO, Na₂O, TiO₂, Cr₂O₃ и V₂O₅ — ниже пределов обнаружения. 1—15 — индивидуальные зерна F-аналога эльлюбонита, метакрибонатная порода, террикон шахты Батурииская-Восточная-1-2, г. Еманжельск: 1—10, 15 — WDS анализ; 11—14 — EDS анализ; 11, 12 — центр и край отгорочки агрегата «F-эльлюбонита» вокруг «грандиферрита» (см. рис. 4); 16—20 — идеальные составы: Ca₁₂Fe₁₀Si₄O₃₀F₁₀, Ca₁₂Fe₁₁Si₃O₂₉F₁₁, Ca₁₂Fe₁₀Si₄O_{30.5}F_{9.5}, Ca₈Fe₁₀Si₄O₂₈F₁₄ и Ca₁₂Fe₁₀Si₄O₂₇F₁₆ соответственно.

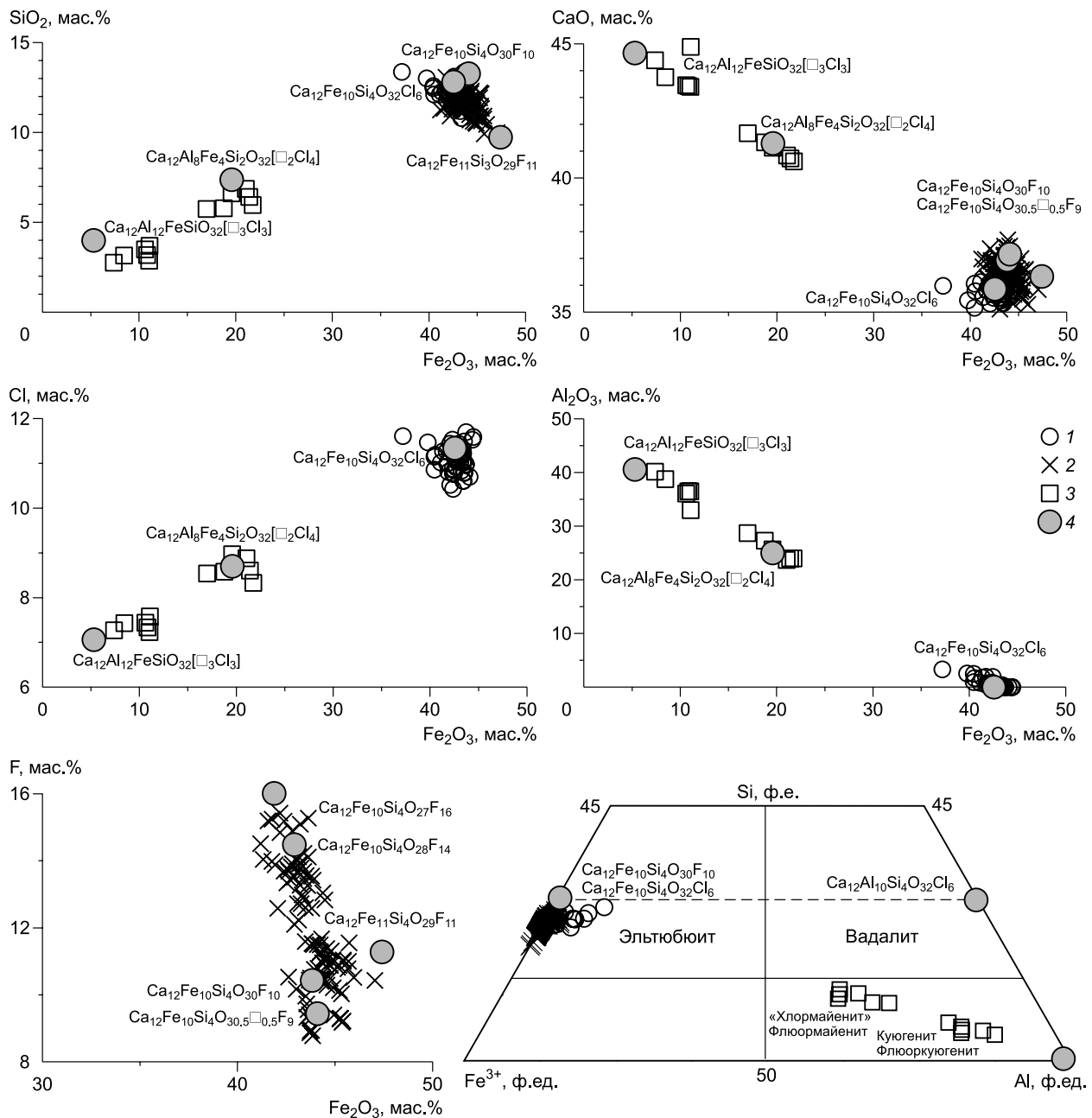


Рис. 6. Вариации состава минералов надгруппы майенита из террикона шахты Батуринская-Восточная-1-2 на двухкомпонентных диаграммах (Fe_2O_3 — другие компоненты) и тройной диаграмме Fe^{3+} —Al—Si (классификация по [Galuskin et al., 2012a,b, 2013]).

1 — эльтюбуит, 2 — фтористый аналог эльтюбуита, 3 — хлормайнит-вадалит, 4 — идеальные составы.

ГЕНЕЗИС МЕТАКАРБОНАТНОЙ ПОРОДЫ С ФЛЮОРЭЛЛЕСТАДИТОМ

Минералогия изученной метакarbonатной породы ярко свидетельствует о том, что формирование парагенезисов происходило при активном участии газотранспортных реакций.

Газотранспортный перенос является основным механизмом тепло- и массопереноса в горящем и остывающем терриконе. Он обеспечивает перераспределение элементов между участками с различным режимом обжига, а также вынос части из них за пределы отвала в результате активной фумарольной деятельности. По мере интенсификации термических преобразований очаги горения перемещаются в глубинные зоны отвалов, и в процесс газовойделения последовательно вовлекаются все новые блоки отвальных осадочных пород, что обеспечивает существование стабильного газового потока. Эта осо-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) промежуточных майенитовых фаз (хлормайенит-вадалит) из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2

Компонент	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>	2	2	<i>I</i>	<i>I</i>	<i>I</i>		
SiO ₂	3.15	6.61	5.74	2.75	5.78	3.18	6.41	6.21	0.67	2.16	3.99	7.37
TiO ₂	0.19	0.27	0.30	0.17	0.15	0.04	0.17	0.70	0.03	0.46	—	—
Al ₂ O ₃	38.78	25.68	28.72	40.17	27.31	36.50	24.00	38.39	42.54	38.27	40.59	25.02
Fe ₂ O ₃	8.45	19.57	16.98	7.38	18.77	10.83	21.40	2.13	5.57	8.60	5.30	19.59
MnO	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	—	—
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.36	0.00	0.00	—	—
CaO	43.76	41.13	41.67	44.39	41.33	43.43	40.73	41.55	43.55	42.72	44.66	41.29
SrO	—	—	—	—	—	—	—	3.28	0.35	0.11	—	—
F	—	—	—	—	—	0.48	0.22	0.22	0.00	0.36	—	—
Cl	7.43	8.97	8.54	7.27	8.58	7.34	8.61	7.07	6.02	6.72	7.06	8.70
Сумма	101.78	102.24	101.98	102.13	101.93	101.80	101.56	99.90	98.72	99.41	101.60	101.97
O-(F,Cl) ₂	1.68	2.03	1.93	1.64	1.94	1.66	1.94	1.69	1.36	1.67	1.60	1.97
Сумма	100.10	100.21	100.05	100.49	99.99	100.14	99.62	98.21	97.36	97.74	100.00	100.00

Расчет формулы на 26 катионов

Si	0.80	1.79	1.53	0.69	1.56	0.82	1.76	1.61	0.17	0.56	1.00	2.00
Ti	0.04	0.05	0.06	0.03	0.03	0.01	0.04	0.14	0.01	0.09	—	—
Al	11.62	8.21	9.05	11.91	8.67	11.08	7.77	11.71	12.80	11.74	12.00	8.00
Fe ³⁺	1.62	3.99	3.42	1.40	3.81	2.10	4.43	0.41	1.07	1.68	1.00	4.00
Mn	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	—	—
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.13	0.00	0.00	—	—
Сумма <i>T</i>	14.08	14.05	14.06	14.03	14.07	14.01	14.01	13.99	14.04	14.07	14.00	14.00
Ca	11.92	11.95	11.94	11.97	11.93	11.99	11.99	11.52	11.91	11.91	12.00	12.00
Sr	—	—	—	—	—	—	—	0.49	0.05	0.02	—	—
Сумма <i>X</i>	—	—	—	—	—	—	—	12.01	11.96	11.93	12.00	12.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.39	0.19	0.18	0.00	0.30	—	—
Cl	3.20	4.12	3.87	3.10	3.92	3.20	4.01	3.10	2.60	2.96	3.00	4.00

Примечание. Микронзондовый анализ. F, SO₃, Na₂O, Cr₂O₃ и V₂O₅ — ниже пределов обнаружения. 1—7 — зональные зерна хлормайенита-вадалита, обр. Е-17, метакарбонатная порода, террикон шахты Батуриная-Восточная-1-2, г. Еманжелинск (позицию точек анализа смотри на рис. 5); 8 — хлормайенит-вадалит, метакарбонатная порода, террикон № 7-8 шахты Калинина, г. Донецк, Украина (данные автора); 9, 10 — центр и край зонального зерна хлормайенита-вадалита, ксенолит метакарбонатной породы в тефрите, влк. Беллерберг, Восточный Айфель, Германия (данные автора); 11, 12 — идеальные составы Ca₁₂Al₁₂FeSiO₃₂[□₃Cl₃] и Ca₁₂Al₈Fe₄Si₂O₃₂[□₂Cl₄].

бенность горения крупных отвалов обусловила широкое развитие в них явлений телескопирования, т. е. наложения одних минеральных ассоциаций на другие [Чесноков, 1995, 1999].

Газовый массоперенос в отвалах особенно ярко проявляется при обжиге карбонатных пород. Двухэтапная схема их преобразования была впервые предложена Б.В. Чесноковым [Чесноков, 1995, 1999]. На первой стадии осуществляются реакции декарбонатизации с образованием простых оксидов (CaO, MgO и FeO). При обжиге ($P \approx 1$ бар) в диапазоне температур 600—1000 °С все карбонаты разлагаются по схеме $MeCO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$. Кальцит декарбонатируется при $T = 700—900$ °С. Доломит разлагается при $T < 750$ °С с образованием CO₂, периклаза и кальцита, который, в свою очередь, при более высоких температурах декарбонатируется, образуя известь CaO. Наиболее низкую температуру разложения имеет сидерит, который активно диссоциирует, начиная с 600 °С. В целом температура диссоциации карбонатов находится в прямой зависимости от парциального давления CO₂ в газовой фазе и заметно снижается, начиная с $P_{CO_2} < 0.8 P_{общ}$. На второй стадии происходит реакционное взаимодействие этих оксидов с компонентами горячих газовых струй. Известь CaO является эффективным осадителем широкого спектра анионов — S²⁻, (SO₄)²⁻, Cl⁻, F⁻ из газовых струй. В отношении фтора аналогичным образом ведет себя и периклаз MgO [Сокол и др., 2005; Затева и др., 2007].

При высокотемпературном ($T = 1000—1200$ °С) взаимодействии декарбонатизированного субстрата с газами, содержащими сульфидную серу, возникают ольдгамит CaS и овчинниковит 4FeS·FeO·3CaO·CaCO₃ [Чесноков, Щербакова, 1991; Чесноков, 1995, 1999]. Если газовая струя транспортирует

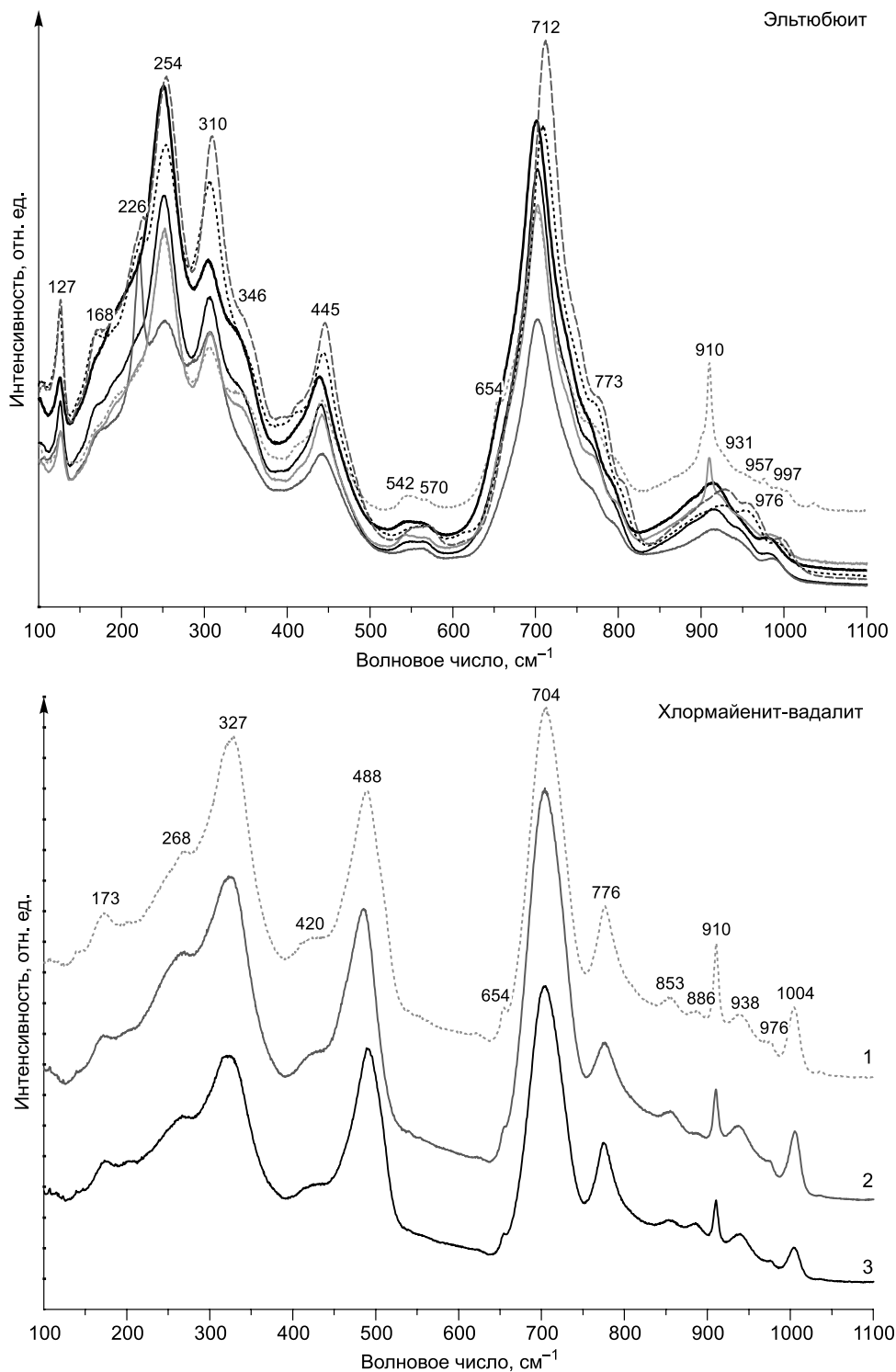


Рис. 7. Рамановские спектры эльтюбуита и хлормайенита-вадалита из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2.

Спектры 1—3 для хлормайенита-вадалита соответствуют точкам 1—3 на рис. 5 и составам 1—3 в табл. 4. Для эльтюбуита спектры получены для разных зерен.

преимущественно сульфатную серу, на месте метакарбонатных пород возникает ангидрит; если в ее составе преобладает хлор, то продуктами обменных реакций являются CaCl_2 , хлорсодержащие силикооксиды и силикат-хлориды [Чесноков, Щербакова, 1991; Чесноков, 1995, 1999]. Формирование поли-

анионных соединений (в частности, фтор- и хлорэллестадита) возможно только при участии газовых струй, обеспечивающих совместный транспорт нескольких элементов-анионообразователей — F, Cl и S. Таким образом, продолжительное действие газовых струй с относительно низкими концентрациями фтора, хлора и серы, выносимых из очагов горения, приводит к формированию в локальных областях разгрузки комплекса минералов с высокими содержаниями этих элементов. В результате на месте карбонатных пород возникают ассоциации уникальных минералов сложного анионного состава, содержащих фтор-, хлор-, сульфат-, фосфат- и реже сульфид-ионы.

В целом это уже классическая схема, объясняющая процесс преобразования карбонатных пород разного состава в горящих терриконах. Есть несколько сложных моментов, требующих, по-видимому, более детального объяснения, в частности, для Fe-метакарбонатных пород. Всегда ли в процессе обжига карбонатных пород изначально появлялся FeO (вюстит) и на каком этапе происходила трансформация FeO в Fe₂O₃? Либо возможен вариант возникновения сразу Fe₂O₃? Когда происходила реакция между CaO и Fe₂O₃ с образованием кальциевых ферритов: до или во время взаимодействия с газами? Является ли SiO₂ привнесенным компонентом, либо какое-то количество силикатного вещества изначально присутствовало в карбонатной породе?

Сидерит и Fe-компонент в анкерите могут разлагаться по схеме $\text{FeCO}_3 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}_2\uparrow$. Эта простая реакция описывает обжиг в относительно восстановительных условиях. Однако в более окислительных условиях возможна реакция $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CO}_2\uparrow$. Эта реакция, конечно же, энергетически более затратная и требует присутствия избытка кислорода, но, по-видимому, может реализоваться при высоких температурах. Избыток кислорода может появляться за счет реакций дегидратации гидрооксидов Fe, которые могут присутствовать в исходных сидеритовых и анкеритовых породах в качестве второстепенных компонентов. В этом случае на следующем этапе происходят реакции между Fe₂O₃ и CaO с образованием разных Ca-ферритов в зависимости от соотношения FeO и CaO в исходном субстрате и температуры. И на этом этапе уже не требуется присутствия газа как окислителя FeO в Fe₂O₃. В дальнейшем происходило взаимодействие Ca-ферритов и CaO (или Ca-силикатов) с горячими газами, содержащими летучие компоненты (S, F, Cl), и, вероятно, Si и P в виде комплексных соединений, что приводило к образованию разнообразных сложных силикатов, силикооксидов, фосфатов и т.д. с хлором, фтором и серой. Вполне возможно, что такая предлагаемая схема («окислительный» обжиг карбонатов) частично реализуется для Fe-метакарбонатных пород ЧУБ, содержащих «грандиферрит» и гематит [Чесноков и др., 1992]. Постоянное присутствие ларнита, а иногда и спуррита, в метакарбонатных породах подразумевает, что исходный субстрат изначально содержал небольшое количество силикатного компонента. Их образование, возможно, происходило на ранних стадиях за счет реакций: $5\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3) + 4\text{CO}_2\uparrow$, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{CO}_3) \rightarrow 2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$, $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2\uparrow$ и $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Хотя в целом не исключается привнос SiO₂ посредством газовой фазы и из вмещающих силикатных пород (клинкеров).

Минеральный состав изученной метакарбонатной породы из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 и практически равное соотношение кальциевых и железистых минералов в ней свидетельствуют о том, что исходный субстрат (окаменелое дерево) имел существенно анкеритовый состав. Предполагается, что «окислительный» обжиг карбонатов имел доминирующее влияние, при этом реакции декарбонатизации прошли полностью (отсутствие карбонатов и спуррита). В результате железистая составляющая (агрегаты Ca-ферритов в породе) изначально была представлена гематитом (± магнезиоферрит). Поэтапные реакции между гематитом и известью сначала приводили к образованию «кальциогексаферрита» ($6\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Затем появлялся «грандиферрит» за счет реакций гематита и/или «кальциогексаферрита» с известью ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaFe}_4\text{O}_7$ или $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19} + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaFe}_4\text{O}_7$). Не исключено, что в редких случаях реакции могли протекать вплоть до образования гармунита (ацикулита CaFe_2O_4). О таких возможных реакциях свидетельствует строение центральной части агрегатов Ca-ферритов в породе: в одних агрегатах она представлена ассоциациями гематит + «кальциогексаферрит», гематит + «грандиферрит» или «кальциогексаферрит» + «грандиферрит», в других — только «грандиферритом» с незначительными включениями гематита и/или «кальциогексаферрита» (см. рис. 1, 2, 5). Следует отметить, что $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ обычно рассматривалась как нестабильная фаза в системе CaO—Fe₂O₃ [Сирота и др., 1975], однако в последнее время соединения такого состава, иногда с Al, успешно синтезируются [Gawali et al., 2012]. Следующим этапом в железистых агрегатах было образование «губчатой зоны» за счет замещения Ca-ферритов и гематита. Из-за малых размеров кристаллов (около 1 мкм) не всегда удается выяснить ее минеральный состав. Но, согласно картам распределения элементов, в большинстве случаев она обычно представлена срастаниями «грандиферрита» и/или силикоферрита («доритовая фаза») с купидином и ангидритом, здесь же в незначительных количествах могут присутствовать флюорэллестадит и другие Ca-силикаты с сульфат-группой и фтором (см. рис. 1, 2). Появление ангидрита и Ca-F-минералов указывают на то, что это первый этап воздействия горячих газов на Ca-ферриты. Последующее образование эльтюбюита, а затем его фтористого аналога, свидетельствует о

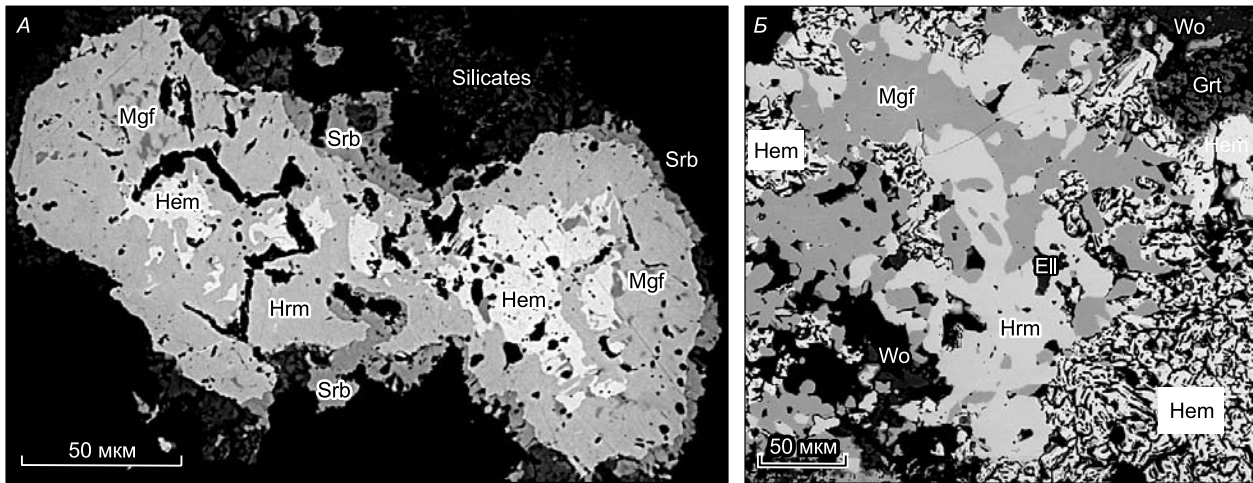


Рис. 8. Ассоциации гематит + магнезиоферрит + Са-ферриты вблизи контакта ксенолитов метакarbonатных пород с вмещающим тефритом, Восточный Айфель, Германия (BSE фотографии).

А — карьер Каспар, Беллерберг, *Б* — карьер Эммельберг. Hem — гематит, Hrm — гармунит, Srб — сребродольскит, Mgф — магнезиоферрит, Silicates — водные Са-силикаты, Wo — волластонит, Grt — андрадит, Ell — флюорэллестадит.

том, что состав воздействующих газов существенно менялся: сначала в газовых струях преобладал хлор, а затем доминирующим компонентом стал фтор. Примерно такая же картина фиксируется и в желтых силикатных агрегатах: центральная часть сложена рондорфитом $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2$, который впоследствии замещался «Mg-куспидином» $\text{Ca}_{3,5}(\text{Mg},\text{Fe})_{0,5}(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{F}_2$ (внешняя зона) (см. рис. 1, обр. E-4-8). Формирование купсидин-флюорэллестадитового зернистого агрегата, а также хлормайенита-вадалита, по видимому, происходило одновременно с агрегатами Са-ферритов и ларнита и на этапах воздействия газовых струй (флюорэллестадит, русиновит, купсидин). Взаимоотношения Са-силикатов (см. рис. 1—3) указывают на то, что ларнит является самой ранней фазой, а купсидин — самым поздним силикатом, который, вполне возможно, формировался за счет реакции ларнита с фторсодержащими газами. В русиновите $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ постоянно присутствуют включения ларнита и флюорэллестадита, а в купсидине — реликты ларнита и включения флюорэллестадита и русиновита. Хлормайенит-вадалит, скорее всего, кристаллизовался на тех участках бывшего окаменелого дерева, которые локально были обогащены алюмосиликатным компонентом.

Следует отметить, что поэтапные реакции между Fe_2O_3 и СаО иногда хорошо фиксируются не только в горелых терриконах, но и в природных метакarbonатных породах, в частности, в их ксенолитах в вулканитах. Два относительно ярких примера приведены на рис. 8 для ксенолитов метакarbonатных пород из щелочных базальтов Восточного Айфеля. В первом случае (Беллерберг) ферритные агрегаты имеют зональное строение: центр — гематит + магнезиоферрит, далее зона гармунита, а затем зона сребродольскита. Во втором случае (Эммельберг) твердофазные реакции прекращаются на этапе формирования гармунита, а последующее воздействие газов привело к образованию силикоферритов (доррит) и галогенсодержащих фаз (флюорэллестадит).

В целом образование агрегатов Са-ферритов и других минеральных ассоциаций в изученной метакarbonатной породе из террикона Еманжелинска оценивается в очень широком температурном интервале (800—1200 °С), что соответствует высокотемпературной области спуррит-мервинитовой фации. Среди простых Са-силикатов и сложных Са-силикатов (с F, Cl, P и S) нет индикаторных минералов или минеральных ассоциаций, позволяющих конкретизировать этот интервал. Все кальциевые силикаты и фосфаты, скорее всего, кристаллизовались в интервале температур 800—1100 °С. Так, например, $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$ (русиновит) в системе СаО—SiO₂—СаCl₂ стабилен в интервале температур 850—1165 °С [Hermoneit et al., 1981; Stemmermann, Pöllmann, 1992]. При более высоких температурах он разлагается с образованием $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (ранкинит) и СаCl₂. Однако некоторые минералы и минеральные ассоциации в составе агрегатов Са-ферритов позволяют оценить пиковые температуры их образования и первых этапов воздействия газов. Так, присутствие «грандиферрита» CaFe_4O_7 указывает на температурный интервал 1130—1230 °С на основании фазовой диаграммы СаО—Fe₂O₃ [Phillips, Muan, 1958]. Не исключено, что и «кальциогексаферрит» $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеет достаточно узкий температурный интервал образования, но для этого соединения пока нет данных. Другие Са-ферриты ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_2O_4) не информативны в этом плане. При этом нужно учитывать, что «грандиферрит» в изученной породе содержит значитель-

ные примеси MgO и MnO, которые могут существенно сужать (или смещать) интервал стабильности этого минерала. Температуру раннего воздействия газов на ферритные ассоциации на данный момент можно грубо оценить как ≤ 1200 °С, исходя из экспериментальных данных [Scarlett et al., 2004]. В высококальциевых системах с SiO₂ ферриты и алюмоферриты разного состава (Ca₂Fe₂O₅, CaFe₂O₄, CaFe₄O₇ и др.) стабильны до температур 1200—1210 °С, а с повышением температуры они будут реагировать с SiO₂ или Са-силикатами с образованием Са-силикоферритов группы энigmatита-рэнита-доррита [Scarlett et al., 2004]. Следует отметить, что «дорритовая фаза» из террикона шахты Батуриная-Восточная-1-2 является наиболее высокожелезистой и низкокремнистой среди минералов и фаз этой структурной группы, и, следовательно, температура ее формирования могла быть значительно ниже. Подобные реакции с образованием силикоферритов были также описаны для процессов агломерации в металлургическом производстве [Малышева, 1988]. Таким образом, на данный момент температурный интервал 1200—1230 °С можно рассматривать как максимально возможный для агрегатов Са-ферритов в изученной метакarbonатной породе из Еманжелинска. Образование минералов надгруппы майенита, скорее всего, происходило за счет замещения ассоциаций Са-ферритов под воздействием горячих газов и при снижении температуры. Формирование Са-силикатов с Cl и F, вполне вероятно, протекало в этих же условиях.

Таким образом, изучение минерального состава и химизма отдельных минералов в исследованной метакarbonатной породе немного проливает свет на сложные процессы, которые протекают при преобразовании исходных карбонатных пород не только в горелых терриконах, но и в природных условиях (угольные пожары, ксенолиты в вулканиках). В целом изучение минералогии пирометаморфических метакarbonатных пород важно и для цементной индустрии, так как способствует пониманию того, насколько устойчивы те или иные минеральные ассоциации, образующиеся в цементных клинкерах разного состава.

Автор крайне признателен сотрудникам ИГМ СО РАН (г. Новосибирск) за помощь в проведении исследований: Е.Н. Нигматулиной (микронзондовый анализ) и Н.С. Карманову (сканирующая микроскопия), а также М.Н. Мурашко (Санкт-Петербург), Б. Тернесу и В. Шюллеру (Германия) за предоставление образцов метакarbonатных пород Восточного Айфеля для исследований и рецензентам Э.В. Сокол и И.В. Пекову за их ценные критические замечания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-05-00057).

ЛИТЕРАТУРА

Затеева С.Н., Сокол Э.В., Шарыгин В.В. Специфика пирометаморфических минералов группы элестадита // Зап. РМО, 2007, ч. 136, № 3, с. 19—35.

Малышева Т.Я. Железорудное сырье: упрочение при термообработке. М., Наука, 1988, 198 с.

Мурашко М.Н., Чуканов Н.В., Муханова А.А., Вапник Е., Бритвин С.Н., Кривовичев С.В., Полевоский Ю.С., Ивакин Ю.Д. Бароферрит BaFe³⁺₁₂O₁₉ — новый минерал группы магнетоплюмбита из формации Хатрурим (Израиль) // Зап. РМО, 2010, ч. 139, № 3, с. 22—30.

Нигматулина Е.Н., Нигматулина Е.А. Пирогенные железные руды древних угольных пожаров Кузбасса // Зап. РМО, 2009, ч. 138, № 1, с. 52—68.

Сирота Н.Н., Бондарь В.И., Фоменко Г.В. Физические и физико-химические свойства ферритов. Минск, Наука и техника, 1975, 125 с.

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

Сокол Э.В., Новиков И.С., Вапник Е., Шарыгин В.В. Горение газов грязевых вулканов как причина возникновения высокотемпературных пирометаморфических пород формации Хатрурим (район Мертвого моря) // ДАН, 2007, т. 413, № 6, с. 803—809.

Сокол Э.В., Новиков И.С., Затеева С.Н., Шарыгин В.В., Вапник Е. Пирометаморфические породы спуррит-мервинитовой фации как индикаторы зон разгрузки залежей углеводородов (на примере формации Хатрурим, Израиль) (район Мертвого моря) // ДАН, 2008, т. 420, № 1, с. 104—110.

Сокол Э.В., Козьменко О.А., Кох С.Н., Вапник Е. Газовые коллекторы района Мертвого моря — реконструкция на базе геохимических характеристик пород грязевого палеовулкана Наби Муса // Геология и геофизика, 2012, т. 53 (8), с. 975—997.

Сокол Э.В., Новикова С.А., Алексеев Д.В., Травин А.В. Природные угольные пожары Кузбасса: геологические предпосылки, климатические обстановки, возраст // Геология и геофизика, 2014, т. 55 (9), с. 1319—1343.

Толкачёва А.С., Шкерин С.Н., Корзун И.В., Плаксин С.В., Хрустов В.Р., Ординарцев Д.П. Фазовый переход в майените Ca₁₂Al₁₄O₃₃ // Журнал неорганической химии, 2012, т. 57, № 7, с. 1089—1093.

- Чесноков Б.В.** Высокотемпературная хлорсиликатная минерализация в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна // ДАН, 1995, т. 343, № 1, с. 94—95.
- Чесноков Б.В.** Опыт минералогии техногенеза — 15 лет на горелых отвалах угольных шахт, разрезов и обогатительных фабрик Южного Урала // Уральский минералогический сборник, 1999, № 9, с. 138—167.
- Чесноков Б.В., Щербакова Е.П.** Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М., Наука, 1991, 152 с.
- Чесноков Б.В., Бушмакин А.Ф.** Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение восьмое) // Уральский минералогический сборник, 1995, № 5, с. 3—22.
- 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 (сообщение второе) // Новые данные по минералогии эндогенных месторождений и зон техногенеза Урала. Свердловск, УрО РАН, 1991, с. 5—14.
- Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л.** Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение третье) // Минералы и минеральное сырье Урала. Екатеринбург, УрО РАН, 1992, с. 127—136.
- Чесноков Б.В., Вилисов В.А., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф., Котляров В.А.** Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение пятое) // Уральский минералогический сборник, 1993, № 2, 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 (сообщение шестое) // Уральский минералогический сборник, 1994, № 3, с. 3—34.
- Чесноков Б.В., Рочев А.В., Баженова Л.Ф.** Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение девятое) // Уральский минералогический сборник, 1996, № 6, с. 3—25.
- Шарыгин В.В.** Лакаргииит и минералы серии перовскит-браунмиллерит в метакarbonатных породах из горелых терриконов г. Донецка // Наукові праці Донецького національного технічного університету, Серія «Гірничо-геологічна», 2011, випуск 15 (192), с. 113—123.
- Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Нигматулина Е.Н., Лепезин Г.Г., Калугин В.М., Френкель А.Э.** Минералогия и петрография техногенных парабазальтов Челябинского бурогоугольного бассейна // Геология и геофизика, 1999, т. 40 (6), с. 896—915.
- Шарыгин В.В., Сокол Э.В., Вапник Е.** Минералы псевдобинарной серии перовскит — браунмиллерит в пирометаморфических ларнитовых породах формации Хатрурим (Израиль) // Геология и геофизика, 2008, т. 49 (10), с. 943—964.
- Feng Q.L., Glasser F.P., Howie R.A., Lachowski E.E.** Chlorosilicate with the $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ structure and its relationship to garnet // Suppl. Acta Crystallogr., 1988, v. C44, p. 589—592.
- Fujita S., Ohkawa M., Suzuki K., Nakano H., Mori T., Masuda H.** Controlling the quantity of radical oxygen occluded in a new aluminum silicate with nanopores // Chem. Material, 2003, v. 26, p. 4879—4881.
- Fujita S., Suzuki K., Mori T., Masuda H.** Preparation of aluminum silicate, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$, using waste materials and its activity for combustion of hydrocarbons // J. Eur. Ceramic Soc., 2005, v. 25, p. 3479—3484.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Lazic B., Armbruster T., Zadov A.E., Krzykawski T., Banasik K., Gazeev V.M., Pertsev N.N.** Rusinovite, $\text{Ca}_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3\text{Cl}_2$: a new skarn mineral from the Upper Chegem caldera, Kabardino-Balkaria, Northern Caucasus, Russia // Eur. J. Miner., 2011, v. 23, p. 837—844.
- Galuskin E.V., Grew E.S., Galuskina I.O., Armbruster T., Bailau R.** The mayenite supergroup: A reexamination of mayenite and related minerals // Eur. Mineralogical Conference, 2012a, Abstract Volume 1, EMC2012-54-2, Frankfurt/Main.
- Galuskin E.V., Kusz J., Armbruster T., Bailau R., Galuskina I.O., Ternes B., Murashko M.** A reinvestigation of mayenite from the type locality, the Ettringer Bellerberg volcano near Mayen, Eifel District, Germany // Mineral. Mag., 2012b, v. 76, p. 707—716.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Bailau R., Prusik K., Gazeev V.M., Zadov A.E., Pertsev N.N., Ježak L., Gurbanov A.G., Dubrovinsky L.** Eltyubyuite, $\text{Ca}_{12}\text{Fe}^{3+}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{32}\text{Cl}_6$ — Fe^{3+} analogue of wadalite, a new mineral from the Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Eur. J. Miner., 2013, v. 25, p. 221—229.
- Galuskin E.V., Gfeller F., Galuskina I.O., Armbruster T., Bailau R., Sharygin V.V.** Mayenite supergroup, part I: Recommended nomenclature // Eur. J. Miner., 2015a, v. 27, p. 99—111.
- Galuskin E.V., Galuskina I.O., Kusz J., Gfeller F., Armbruster T., Bailau R., Dulski M., Gazeev V.M., Pertsev N.N., Zadov A.E., Dzierżanowski P.** Mayenite supergroup, part II: Chlorokyuygenite from Upper Chegem, Northern Caucasus Kabardino-Balkaria, Russia, a new microporous mayenite supergroup mineral with «zeolitic» H_2O // Eur. J. Miner., 2015b, v. 27, p. 113—122.

Galuskin E.V., Gfeller F., Armbruster T., Galuskina I.O., Vapnik Ye., Dulski M., Murashko M., Dzierżanowski P., Sharygin V.V., Krivovichev S.V., Wirth R. Mayenite supergroup, part III: Fluormayenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\square_4\text{F}_2]$, and fluorkyuygenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[(\text{H}_2\text{O})_4\text{F}_2]$, two new minerals from pyrometamorphic rocks of the Hatrurim Complex, South Levant // *Eur. J. Miner.*, 2015c, v. 27, p. 123—136.

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, West Bank, Palestinian Autonomy, Israel // *Amer. Mineral.*, 2014, v. 99, p. 965—975.

Gawali S.R., Rewatkar K.G., Nanoti V.M. Structural and electrical properties of M-type nanocrystalline aluminium substituted calcium hexaferrites // *Advances in Appl. Sci. Res.*, 2012, v. 3, № 5, p. 2672—2678.

Gfeller F., Šrodek D., Kusz J., Dulski M., Gazeev V.M., Galuskina I.O., Galuskin E.V. Mayenite supergroup, part IV: Crystal structure and Raman investigation of Al-free eltyubuyite from the Southern Ossetia // *Eur. J. Miner.*, 2015, v. 27, p. 137—143.

Grew E.S., Hålenius U., Pasero M., Barbier J. Recommended nomenclature for the sapphirine and surinamite groups (sapphirine supergroup) // *Mineral. Mag.*, 2008, v. 72, p. 839—876.

Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U. Nomenclature of the garnet supergroup // *Amer. Mineral.*, 2013, v. 98, p. 785—811.

Gross S. The mineralogy of the Hatrurim Formation, Israel. Geological Survey of Israel, 1977, Bull. № 70, 80 p.

Hentschel G. Mayenit, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO}\cdot (\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des Ettringer Bellerberges // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1964, p. 22—29.

Hermoneit B., Ziemer B., Malewski G. Single crystal growth and some properties of the new compound $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7\cdot 1/3\text{CaCl}_2$ // *J. Crystal Growth*, 1981, v. 52, p. 660—664.

Herritsch H. Eine Kontaktbildung aus dem Nephelinbasaltsteinbruch von Klöch (Südoststeiermark) mit seltenen Mineralien: natürliches Vorkommen der Verbindung $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ // *Mitt. Abt. Miner. Landemuseum Joanneum*, 1990, Heft 58, p. 15—35.

Hosono H., Hayashi K., Hirano M. Active anion manipulation for emergence of active functions in the nanoporous crystal $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$: a case study of abundant element strategy // *J. Material Sci.*, 2007, v. 42, p. 1872—1883.

Hršelová P., Cempírek J., Houzar S., Sejkora J. S. F. Cl-rich mineral assemblages from burned spoil heaps in the Rosice-Oslavany coalfield, Czech Republic // *Can. Mineral.*, 2013, v. 51, p. 171—188.

Ishii H.A., Krot A.N., Bradley J.P., Kei K., Nagashima K., Teslich N., Jacobsen B., Qing-Zhu Y. Discovery, mineral paragenesis, and origin of wadalite in a meteorite // *Amer. Mineral.*, 2010, v. 95, p. 440—448.

Iwata T., Masahide M., Fukuda K. Crystal structure of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ and luminescence properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$: Eu^{2+} // *J. Solid State Chem.*, 2008, v. 181, p. 51—55.

Li C., Hirabayashi D., Suzuki K. A crucial role of O^{2-} and O_2^{2-} on mayenite structure for biomass tar steam reforming over $\text{Ni}/\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // *Appl. Catalysis B: Environmental*, 2009, v. 88, p. 351—360.

Ma C., Krot A.N. Adrianite, IMA 2014-028. CNMNC Newsletter № 21, August 2014, page 801 // *Mineral. Mag.*, 2014a, v. 78, p. 797—804.

Ma C., Krot A.N. Discovery of a new Cl-rich silicate mineral, $\text{Ca}_{12}(\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Si}_7)\text{O}_{32}\text{Cl}_6$: an alteration phase in Allende // *Meteoritics and Planet. Sci.*, 2014b, v. 49, special iss., supp. 1, p. A248—A248.

Ma C., Connolly H.C. Jr., Beckett J.R., Tschauer O., Rossman G.R., Kampf A.R., Zega T.J., Smith S.A.S., Schrader D.L. Brearleyite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$, a new alteration mineral from the NWA 1934 meteorite // *Amer. Mineral.*, 2011, v. 96, p. 1199—1206.

Mihajlović T., Lengauer K.L., Ntafos T., Kolitsch U., Tillmanns E. Two new minerals, rondorfite, $\text{Ca}_8\text{Mg}[\text{SiO}_4]_4\text{Cl}_2$, and almarudite, $\text{K}(\square,\text{Na})_2(\text{Mn},\text{Fe},\text{Mg})_2[(\text{Be},\text{Al})_3\text{Si}_2\text{O}_{30}]$, and a study of iron-rich wadalite, $\text{Ca}_{12}[(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{Fe}_2)\text{O}_{32}]\text{Cl}_6$, from the Bellerberg (Bellberg) volcano, Eifel, Germany // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 2004, v. 179, p. 265—294.

Novikov I., Vapnik Ye., Safonova I. Mud volcano origin of the Mottled Zone, South Levant // *Geosci. Frontiers*, 2013, v. 4, p. 597—619.

Park C.-K. Characteristic and hydration of $\text{Ca}_{12-x}\text{A}_7(\text{CaF}_2)$ ($x = 0—1.5$) minerals // *Cement and Concrete Res.*, 1998, v. 28, p. 1357—1362.

Phillips B., Muan A. Phase equilibria in the system $\text{CaO}—\text{iron oxide}$ in air and at 1 atm. O_2 pressure // *J. Amer. Ceramic Soc.*, 1958, v. 41, p. 445—454.

Sakakura T., Tanaka K., Takenaka Y., Matsuishi S., Hosono H., Kishimoto S. Determination of the local structure of a cage with an oxygen in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // *Acta Crystallogr.*, 2011, v. B67, p. 193—204.

Sango H. Ion-exchange characteristics of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ for halide and hydroxyl ions // *J. Eur. Ceramic Soc.*, 2006, v. 26, p. 803—807.

Sato K., Yamaguchi M., Fujita S., Suzuki K., Mori T. Enhancement of the activity of calcium aluminosilicate ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{35}$) for the combustion of diesel soot via the substitution of Ca^{2+} ions with transition metal ions // *Catalysis Communications*, 2006, v. 7, iss. 3, p. 132—135.

Scarlett N.V.Y., Pownceby M.I., Madsen I.C., Christensen A.N. Reaction sequences in the formation of silico-ferrites of calcium and aluminum in iron ore sinter // *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2004, v. 35B, p. 929—936.

Sharygin V.V. Mineralogy of Ca-rich metacarbonate rocks from burned dumps of the Donetsk coal basin // Latest developments in coal fire research. Bridging the science, economics, and politics of a global disaster. Proceedings of «ICCFR2 — Second International Conference on Coal Fire Research», Berlin, Germany, 2010, p. 162—170.

Sharygin V.V., Lazic B., Armbruster T.M., Murashko M.N., Wirth R., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Vapnik Ye., Britvin S.N., Logvinova A.M. Shulamite $\text{Ca}_3\text{TiFe}^{3+}\text{AlO}_8$ — a new perovskite-related mineral from Hatrurim Basin, Israel // *Eur. J. Miner.*, 2013, v. 25, p. 97—111.

Shimazaki H., Miyawaki R., Yokoyama K., Matsubara S., Yang Z.M. Zhangpeishanite, BaFCl , a new mineral in fluorite from Bayan Obo, Inner Mongolia, China // *Eur. J. Miner.*, 2008, v. 20, p. 1141—1144.

Sokol E.V., Volkova N.I., Lepezin G.G. Mineralogy of pyrometamorphic rocks associated with naturally burned coal-bearing spoil-heaps of the Chelyabinsk coal basin, Russia // *Eur. J. Miner.*, 1998, v. 10, p. 1003—1014.

Sokol E.V., Nigmatulina E.N., Volkova N.I. Fluorine mineralization from burning coal spoil-heaps in the Russian Urals // *Miner. Petrol.*, 2002a, v. 75, p. 23—40.

Sokol E., Sharygin V., Kalugin V., Volkova N., Nigmatulina E. Fayalite and kirschsteinite solid solutions in melts from burned spoil-heaps, South Urals, Russia // *Eur. J. Miner.*, 2002b, v. 14, p. 795—808.

Sokol E., Novikov I., Zateeva S., Vapnik Ye., Shagam R., Kozmenko O. Combustion metamorphic rocks as indicators of fossil mud volcanism: New implications for the origin of the Mottled Zone, Dead Sea rift area // *Basin Res.*, 2010, v. 22, p. 414—438.

Sokol E.V., Gaskova O.L., Kokh S.N., Kozmenko O.A., Seryotkin Y.V., Vapnik Y., Murashko M. Chromatite and its Cr^{3+} - and Cr^{6+} -bearing precursor minerals from the Nabi Musa Mottled Zone complex, Judean Desert // *Amer. Mineral.*, 2011, v. 96, p. 659—674.

Strandbakke R., Kongshaug C., Haugrud R., Norby T. High-temperature hydration and conductivity of mayenite, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // *J. Phys. Chem.*, 2009, v. C113, p. 8938—8944.

Stemmermann P., Pöllmann H. The system $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CaCl}_2$ — phase equilibria and polymorphs below 1000 °C — an interpretation on garbage combustion ashes // *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 1992, part 9, p. 409—431.

Sun J., Chong-fu Song C., Ninga S., Lina S., Lia Q. Preparation and characterization of storage and emission functional material of chlorine anion: $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}(\text{Cl}^-)_{3,80}(\text{O}^{2-})_{0,10}$ // *Chinese J. Chem. Phys.*, 2009, v. 22, p. 417—422.

Sushko P.V., Shluger A.L., Hirano M., Hosono H. From insulator to electride: A theoretical model of nanoporous oxide $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, v. 129, p. 942—951.

Tsukimura K., Kanazawa Y., Aoki M., Bunno M. Structure of wadalite $\text{Ca}_6\text{Al}_3\text{Si}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_3$ // *Acta Crystallogr.*, 1993, v. C49, p. 205—207.

Williams P.P. Refinement of structure of $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ // *Acta Crystallogr.*, 1973, v. B29, p. 1550—1551.

Yu Q., Sugita S., Feng X., Mi J. On the preparation of single crystal of $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ and the confirmation of its structure // *Cement and Concrete Res.*, 1997, v. 27, p. 1439—1449.

Žaček V., Skála R., Chlupáčová M., Dvůrák Z. Ca-Fe³⁺-rich Si-undersaturated buchite from Želénky, North-Bohemian brown coal basin, Czech Republic // *Eur. J. Miner.*, 2005, v. 17, p. 623—633.