Российская академия наук Уральское отделение Уральский минералогический сборник, 1998, № 8

Б. В. Чесноков, А. Ф. Бушмакин, В. А. Вилисов, Ю. Л. Крецер, Е. П. Макагонов, Т. П. Нишанбаев, А. В. Рочев

## НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ ИЗ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА (СООБЩЕНИЕ ОДИННАДЦАТОЕ)

## B. V. Chesnokov, A. Ph. Bushmakin, V. A. Vilisov, Yu. L. Kretser, E. P. Makagonov, T. P. Nishanbaev, A. V. Rochev

# NEW MINERALS FROM BURNT DUMPS OF CHELYABINSK COAL BASIN (MESSAGE ELEVENTH)

The description of a new mineral species — yunikovite is given. Yunikovite  $Fe^{2+}(Fe^{3+},Al)_2Ti_3O_{10}$  (rhombic) is structural type of pseudo-brookite. Armalcolite and «armalcolite-( $Fe^{2+}$ )» from black blocks are described in details. On an example of Cl and F distribution in burnt dump, the stream transit concentration effect is illustrated.

Горелые отвалы Челябинского бассейна — один из наиболее полно изученных региональных минералогических объектов России [6, 7]. В данной статье продолжено описание новых находок в горелых отвалах бассейна.

### Новый минеральный вид

Юниковит (yunikovite) — Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, ромбический. Относится к структурному типу псевдобрукита. Назван в память о Борисе Александровиче Юникове (1916—1991), заведующем рентгеноструктурной лабораторией Института геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург). Одна из работ Б. А. Юникова посвящена изучению вариаций химического состава псевдобрукита [10].

Псевдобрукит в горелых отвалах бассейна не представляет редкости [9]. Мелкие (менее 1 мм) кристаллики его находятся на стенках трещин в кусках сильно обожженных аргиллитов. Титан в данном случае, очевидно, заимствован из аргиллитов: содержание TiO<sub>2</sub> в негорелых аргиллитах составляет 1.2—1.3 мас. % [9].

Весной 1991 г. Б. В. Чесноковым в экскаваторном забое в привершинной части горелого террикона шахты 47 в г. Копейске встречен образец с кристаллами, первоначально отнесенными к псевдобрукиту. Дальнейшее исследование их позволило считать минерал самостоятельным минеральным видом. Внешне от псевдобрукита он отличается более темным цветом — он темный красно-коричневый, а псевдобрукит коричневато-красный, явно более светлый. Псевдобрукит — минерал пород, сильно обожженных в окислительных условиях, а юниковит найден в образце из черного блока (высокотемпературная восстановительная среда) [9].

Образец с юниковитом — обломок корки «ореха», возникшего при прокаливании куска окаменелого дерева в черном блоке [9] (рис. 1). Во время последующего тления черного блока «орех» был обожжен: его углеродистое ядро выгорело, скопления пирротина превращены в гематит, голубовато-серые агрегаты секанинаита в периферических частях перешли в красновато-коричневый кордиерит. В окружающей горелой кирпично-красной породе сохранились черные участки с невыгоревшим углеродом (показатель того, что обжиг данного «ореха» был не очень сильным).

Кристаллы юниковита находятся на стенках каверн и пузырей во внешней части корки вместе с бесцветными листоватыми кристаллами тридимита и чуть голубоватыми призматическими кристаллами топаза.

Форма кристаллов юниковита плоскопризматическая, дли-на их не превышает 2 мм. Цвет темный красно-коричневый, блеск граней алмазовидный. Грани покрыты комбинационной штриховкой вдоль [001]. Один из кристаллов был измерен Е. П. Макагоновым на двукружном

гониометре ZRG-3 (рис. 2., табл. 1). Форма кристаллов и углы между гранями имеют близкое сходство с таковыми псевдобрукита [1].



Рис. 1. Обломок корки «ореха» с кристаллами юниковита: 1 — основная часть корки, состоящая из хлоргибшита; 2 — гематит (горелый пирротин); 3 — секанинаит, 4 — спеченные куски аргиллита; 5 — полость с кристаллами юниковита, тридимита и топаза

# Таблица 1

<b>Ф</b> ()		]	1	2		
Форма	Символ	φ	ρ	φ	ρ	
а	(100)	90	90	90	90	
b	(010)	0	90	0	90	
m	(110)*	44° 51'	90	45°39′	90	
μ	(210)	64°13′	90	63°57′	90	
e	(101)	90	20°44'	90	20°52′	

## Гониометрические данные кристаллов юниковита (1) и псевдобрукита (2) [1]

*Примечание:* \* — очень узкая грань, замер по отблеску.



Рис. 2. Кристалл юниковита. а {100}, b {010},  $\mu$  {210}, e {101}

Дебаеграмма юниковита близка к дебаеграмме эталонного кеннедиита (табл. 2), а также псевдобрукита [1].

Параметры ячейки юниковита также близки к таковым минералов структурного типа псевдобрукита (табл. 3). Рентгеновское отношение а : b : c=0.981 : 1 : 0.374; р<sub>выч</sub>= 4.32 г/см<sup>3</sup>.

Химический состав юниковита (табл. 4) определен А. В. Рочевым на микроанализаторе GEOL-Superprobe 733 в лаборатории ИМин.

Тот факт, что юниковит образовался в черном блоке, заставляет предполагать наличие в его составе  $Fe^{2+}$ . Нужно отметить, что в черных блоках неоднократно встречались кристаллы армолколита (Mg,Fe<sup>2+</sup>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (см. ниже), структурного типа псевдобрукита. Поскольку по содержанию титана юниковит наиболее близок к кеннедииту MgFe<sup>3+</sup><sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (табл. 5), мы считали, что юниковит является  $Fe^{2+}$ - аналогом кеннедиита:  $Fe^{2+}Fe^{3+}Ti_3O_{10}$ . Исходя из этого, общее содержание Fe в пробе было пропорционально разделено на те же доли FeO и  $Fe_2O_3$ , что и в «Fe-кеннедиите» (см. табл. 4). Пересчет анализа «на 5 кислородов» привел к эмпирической формуле юниковита:

 $(Fe^{2+}0.44Al_{0.09})_{0.53}(Fe^{3+}0.83Al_{0.17})_{1.00}(Ti_{1.45}Fe^{3+}0.05)_{1.50}O_{5.00}$ 

Идеализированная формула: Fe<sup>2+</sup>0.5(Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>1.0</sub>Ti<sub>1.5</sub>O<sub>5.0</sub>, или Fe<sup>2+</sup>(Fe<sup>3+</sup>,Al)<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, или FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>.

		1			2	
Ι	d <sub>изм</sub> , А	d <sub>выч</sub> , A	hkl	Ι	d, A	hkl
4	4.90	4.88	200	80	4.88	200
9	3.47	3.49	220	100	3.485	220, 101
2	3.26	3.28	111	-	-	-
10	2.74	2.75	230	80	2.743	230
3	2.44	2.43	400	60	2.450	301
2	2.39	2.40	311	40	2.403	131
4	2.22	2.22	240	40	2.217	240
4	2.19	2.19	420	40	2.195	321
5	1.964	1.972	331	60	1.970	331
5	1.855	1.861	002	80	1.865	002
-	-	-	-	40	1.843	250
4	1.741	1.743	022	40	1.746	022
5	1.657	1.660	060	40	1.661	060
3	1.629	1.628	600	40	1.631	600
1	1.572	1.572	260	-	-	-
-	-	-	-	60	1.544	-
8	1.535	1.534	531	40	1.529	-
1	1.499	1.491	042	20	1.490	-
3	1.419	1.419	422	20	1.419	-
3	1.473	1.473	460	-	-	-
1	1.364	1.363	640	20	1.370	-
3	1.350	1.347	152	20	1.350	-
1	1.315	1.317	171	20	1.312	-
1	1.306	1.306	551	-	-	-
1.	1.293	1.296	771	20	1.288	-
2	1.263	1.264	721	20	1.259	-
2	1.237	1.239	062	20	1.240	-

Таблица 2 Порошкограммы юниковита (обр. 063-58) (1) и эталонного кеннедиита [12, карта 13-353] (2)

*Примечание:* 1— РКD — 57.3 мм; FeK<sub>α</sub>, Mn-фильтр, внутренний эталон-Ge. Аналитик А. Ф. Бушмакин. 2 — Камера D = 9 см, FeK<sub>α</sub>.

Состав юниковита можно представить суммой двух миналов — «армолколита-(F e<sup>2+</sup>)» и псевдобрукита:

$$FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2 = FeO \cdot 2TiO_2((арм.)) + Fe_2O_3 \cdot TiO_2(псевд.).$$

Отнесение к псевдобрукиту всех членов в пределах треугольника Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·TiO<sub>2</sub>-MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>-FeO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3TiO<sub>2</sub>[9] представляется необоснованным и противоречащим правилам выделения минеральных видов, принятым КНМ ММА [13].

Авторы изучения и описания: Б. В. Чесноков, А. Ф. Бушмакин, Е. П. Макагонов, А. В. Рочев.

Таблица 3

Параметры ячеек минералов со структурой псевдобрукитового типа

Цорроние	форуция		Парамет	ры, А	Пространственная	
Пазванис	Формула	а	b	с	Z	группа
Псевдобрукит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	9.77	9.95	3.72	4	Bbmm
Кеннедиит	$MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$	9.77	9.95	3.73	2	-
Юниковит	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>	9.77	9.96	3.72	2	
«Армолколит-(Fe <sup>2+</sup> )»	FeO·2TiO <sub>2</sub>	9.74	10.02	3.74	4	Bbmm
Тайилит*	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	9.44	9.65	3.56	4	-

*Примечание:* \* — синтетическое соединение.

### Таблица 4

Vonnoueutu	Mac.	Катионы, на 5	
КОМПОНСНІВ	среднее из 7	от до	«кислородов»
TiO <sub>2</sub>	47.92	47.81-48.03	1.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общее	44.91	43.69-45.86	-
$Fe_2O_3^*$	29.94	-	0.88
$Al_2O_3$	5.68	5.09-6.00	0.26
$\mathrm{FeO}^*$	13.47	-	0.44
MgO	0.31	0.25-0.36	-
MnO	0.12	0.11-0.15	-
Сумма	97.44		

## Химический состав юниковита, проба 063-58

*Примечание:* \* — вычислено в пропорции «F е<sup>2+</sup>кеннедиита» (см. текст).

Таблица 5

Сопоставление химического состава (мас. %) соединений структурного типа псевдобрукита

Название	Формула	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Псевдобрукит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	33.35	66.65	-	-	-
Кеннедиит	MgO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>	54.51	36.32	-	9.17	-
Юниковит	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3TiO <sub>2</sub>	50.86	33.89	15.25	-	-
«Армолколит-(Fe)»	FeO·2TiO <sub>2</sub>	68.98	-	31.02	-	-
Армолколит-(Мд)	MgO·2TiO <sub>2</sub>	79.85	-	-	20.15	-
Тайилит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·TiO <sub>2</sub>	43.93	-	-	-	56.07

### Армолколит и «армолколит-(Fe<sup>2+</sup>)» из черных блоков

Открытый на Луне [3] армолколит (Mg,Fe<sup>2+</sup>)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (структурный тип псевдобрукита) характерен для восстановительных сред минералообразования. Летом 1987 г. черные таблички армолколита были обнаружены Б. В. Чесноковым в черном блоке отвала шахты 45 (Копейск). Тогда они условно были отнесены к псевдобрукиту. После выяснения химического состава (весна 1989 г.) минерал был сочтен за армолколит [8]. Затем проводилось исследование кристаллической структуры армолколита из черного блока [2].

Армолколит встречается в виде прямоугольных табличек, редко превышающих 1 мм. Они располагаются на поверхности кусков измененных аргиллитов и на стенках полостей в силикатных корках, окружающих куски измененного окаменелого дерева [8]. Их сопровождают кристаллы пирротина, магнетита, шпинели, рутила, анортита, фторфлогопита и других безводных силикатов, скопления сажистого углерода.

Цвет армолколита черный, черта коричневато-серая. Блеск от яркого смолистого до полуметаллического; на гранях нередко видна побежалость. Твердость около 6, хрупкий, излом раковистый. В иммерсии наиболее мелкие частицы просвечивают красновато-коричневым цветом. Их цвета интерференции маскируются собственной густой окраской. В полированных шлифах голубовато-серый, отражательная способность около 15 %. Слабо анизотропен. Есть кристаллы без микровключений и кристаллы с тонкими включениями рутила (см. ниже). Встречаются кристаллы с гладкими блестящими гранями и кристаллы, покрытые корочкой магнетита.

Ранее кристаллы армолколита не встречались ни на Луне, ни в других объектах. Кристаллы его изучены Е. П. Макагоновым на гониометре ZRG-3 (рис. 3, табл. 6). Гониометрические данные имеют большое сходство с таковыми псевдобрукита и юниковита.

Таблица 6

 пометрически	с данные крист	алла армолкол	ита (00р. 05 <del>4</del> -5
Форма	Символ	φ	ρ
а	(100)	90°	90°
b	(010)	00	90°
μ	(210)	63°56'	90°
e	(101)	90	20°37′

Гониометрические данные кристалла армолколита (обр. 054-367)



Рис. 3. Кристаллы армолколита. <br/>а $\{100\},$ b $\{010\},$ μ $\{210\},$ е $\{101\}$ 

Порошкограмма армолколита соответствует эталонной (табл. 7). Изучение кристаллической структуры армолколита из черного блока шахты 45 (обр. 054-367) выполнено Е. В. Соколовой с соавторами [2].

Таблица 7

	1	2			
Ι	d, A	Ι	d, A	hkl	
3	5.03	40	5.02	020	
2	4.86	80	4.88	200	
10	3.48	100	3.493	101, 220	
9	2.75	80	2.762	230	
2	2.46	10	2.452	301	
2	2.42	6	2.438	400	
1	2.41	10	2.415	131	
3	2.24	16	2.233	2.40	
3	2.19	4	2.194	420	
4	1.971	18	1.972	430	
8	1.864	8	1.858	250	
1	1.753	8	1.755	341	
5	1.672	10	1.675	060	
3	1.630	30	1.634	521	
1	1.622	14	1.625	600	
4	1.550	18	1.549	232, 620+	
1	1.533	8	1.537	531	

# Порошкограммы армолколита (обр. 054-367) (1) и синтетического армолколита [12, карта 24-522] (2)

*Примечание:* 1 — PKD — 57.3 мм; FeK<sub>α</sub>. Аналитик А. Ф. Бушмакин. 2 — дифрактометр; CuK<sub>α</sub>,Ni фильтр, Si — внутренний стандарт.

Структура армолколита — геометрическое повторение структуры псевдобрукита. Отличие заключается в заполнении катионных позиций атомами Fe, Ti и Mg [2]. Параметры ячейки исследованного образца приведены в цитируемой работе: a = 9.725(3); b = 10.018(4), c = 3.727(2) A; v = 363.1(3) A<sup>3</sup>;  $\rho_{выч} = 3.88$  г/см<sup>3</sup>; z = 4. Пространственная группа Bbmm.

Микрозондовые анализы ряда кристаллов армолколита выполнены В. А. Вилисовым (Институт геологии и геохимии им. акад. А. Н. Заварицкого УрО РАН) и Ю. Л. Крецером (Институт «Механобр», Ленинград). Кристаллы пробы 054-367 отличаются однородностью и чистотой (на одном из них изучалась кристаллическая структура — см. выше). В них преобладает Мg-минал (табл. 8, анализ 1). В других пробах находится как армолколит (Mg,Fe), так и «армолколит-(Fe<sup>2+</sup>)» (табл. 8, анализ 2). Между составами, указанными в табл. 8, имеются переходы. Намечается тенденция увеличения содержания железа по направлению к периферии некоторых кристаллов. Примеси (мас. %): МпО — до 0.26; SiO<sub>2</sub> — до 0.19; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — до 0.15; CaO — до 0.05.

Согласно требования КНМ ММА [13], армолколит (Mg,Fe)Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и «армолколит-(Fe<sup>2+</sup>)» — два разных минеральных вида, и объединение их в один минеральный вид [11] представляется нам необоснованным.

Ранее [8] отмечалось, что в восстановительных высокотемпературных условиях черных блоков титан в ряде минералов присутствует и в форме Ti<sup>3+</sup>(синий фторфлогопит, густо-синий титанит, черный рутил). Очевидно, и в армолколитах часть титана находится в виде Ti<sup>3+</sup>. Эта

возможность препятствует детальному обсуждению результатов микрозондовых определений титана (см. табл. 8).

Таблица 8

Химический состав армолколитов				
Vonnoutri	Mac. %			
компоненты	1	2		
TiO <sub>2</sub>	79.58	67.58		
MgO	14.10	3.91		
FeO	5.36	29.38		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.23	-		
Сумма	102.27	100.87		

Примечание: 1 — однородный кристалл с блестящими гранями, пр. 054-367. 2 — неоднородный кристалл с корочкой мелких кристалликов магнетита на гранях, пр. 054H-2/6.

Нередко кристаллы армолколита замещены с периферии ильменитом (содержит до 4.96 % MgO). На такие кристаллы нарастает в виде внешней корочки микрозернистый магнетит (содержит до 1.28 MgO). В индивидах армолколита отмечались системы тонких включений рутила. Намечается такая схема выделения Ti-Fe минералов во времени: армолколит-(Mg)  $\rightarrow$  «армолколит-(Fe<sup>2+</sup>)» $\rightarrow$ ильменит $\rightarrow$ магнетит. Наличие в некоторых кристаллах армолколита ядер, содержащих систему тонких включений рутила, заставляет предполагать и наличие более ранней фазы, обогащенной титаном по сравнению с армолколитом. Геометрия таких ядер (в сечении полированного шлифа) указывает на более низкую симметрию этой фазы (моноклинная?). Титан во всех этих случаях, по-видимому, происходит из аргиллитов (см. юниковит).

При горении (тлении) черных блоков сгорают углерод, карбиды, сульфиды, изменяют свои свойства ранее образованные «негорючие» минералы. В этом процессе кристаллы армолколита окисляются, превращаясь в микрокристаллические агрегаты гематита и рутила.

Авторы изучения и описания: Б. В. Чесноков, В. А. Вили-сов, Ю. Л. Крецер, Е. П. Макагонов, Т. П. Нишанбаев.

### Струйный транзитный концентрационный эффект

(на примере распределения хлора и фтора)

Особенности формирования газовой минералообразующей струи в тезисной форме изложены нами ранее [4] (рис. 4). В данной статье минералообразование с участием газовых струй рассмотрено более подробно.

Отложение минералов из струй газов и жидкостей хорошо известно (фумаролы, минеральные источники, «черные курильщики» на дне океанов и др.). Но до сих пор не было примеров, когда были бы достоверно известны исходные концентрации переносимых элементов в области питания (см. рис. 4). При изучении горелых и горящих отвалов такая возможность представилась, поскольку вся минералообразующая система в них наблюдалась (и опробовалась) от области питания до области рассеивания газовых струй в экскаваторных разрезах отвалов (от подошвы до вершины).

Содержания Cl и F в породах областей питания газовых струй даны в табл. 9. Если учесть, что глинистые породы в отвалах резко преобладают, то содержания Cl и F в общей отвальной (негорелой) массе составляют порядка 0.1 и 0.05 % соответственно. При обжиге пород значительная часть этих элементов выносится и попадает в газовые струи (см. табл. 9). В черных блоках идет такой же процесс.

Таким образом, в исходной отвальной массе концентрации Cl и F низкие, но в горелых отвалах локальные концентрации этих элементов могут быть очень высокими. Так, в некоторых частях черных блоков безводный хлорид кальция аквацидит (CaCl<sub>2</sub>) пропитывает отвальную массу, являясь ее цементом (содержания CaCl<sub>2</sub> до 10 % и более) [6]. В горелых породах и в черных блоках отмечались высокие содержания флюорита (CaF<sub>2</sub>) и селлаита (MgF<sub>2</sub>). Более же низкие содержания Cl- и F-минералов — обычное явление в интенсивно горевших отвалах (например, террикон шахты 45 в Копейске). Но и в таких случаях, содержания Cl и F во много раз превышают их содержания в исходной массе. В табл. 10 и 11 приведены списки минералов хлора и фтора, отложением которых и обусловлены высокие концентрации рассматриваемых элементов в отдельных частях интенсивно горевших отвалов.



Содержание хлора и фтора в породах областей питания газовых струй в горелых отвалах Копейска

Породи	Ma	ac. %
породы	Cl	F
1. Негорелые породы («сырые»)		
Аргиллиты (7)	0.10	0.07
Доломиты (окаменелое дерево) (7)	0.21	0.03
Сидериты (9)	0.18	0.05
Угли (5)	0.10	0.02
2. Горелые породы		
Аргиллиты (11)	0.01	0.01
Средняя проба горелой породы, фракция -	0.01	0.02
5+1см (2)		
Средняя проба горелой породы, фракция -	0.06	0.04
1мм (2)		
3. Негорелые породы черных блоков		
Аргиллиты (4)	0.02	0.02
Термоантрацит (7)	-	0.05

Примечание: В скобках указано число проб. Химические анализы выполнены в лаборатории ИМин, аналитик М. Н. Маляренок.

Таблица 10

Минералы с высоким содержанием хлора из горелых отвалов				
Название	Формула	Сl, мас. %		
ашатырь	NH <sub>4</sub> Cl	70.25*		
квацидит	CaCl <sub>2</sub>	63.89*		
опейскит	$(NH_4)_2FeCl_5 \cdot H_2O$	57.46		
едикорцевит	$(NH_4)MgCl_3\cdot 6H_2O$	39.21		
орисит	CaClF	34.24		
ИТМИТ	$Ca_4[SiO_4]_2 \cdot 3CaCl_2$	31.06		
гумновит	$Ca_3Al_2[SiO_4]_2 \cdot Cl_4$	28.25		
льбовит	$Ca_2[SiO_4] \cdot CaCl_2$	23.72		

Η А К

Редикорцевит(NH4)MgCl <sub>3</sub> ·6H2O39.21РориситCaClF34.24РитмитCa4[SiO4]2·3CaCl231.06ИгумновитCa3Al2[SiO4]2·Cl428.25АльбовитCa2[SiO4]·CaCl223.72ХлоргибшитCa3Al2[SiO4]3···Cl4x (x=0.3-0.4)8-12		(	
Рорисит РитмитCaClF34.24РитмитCa4[SiO4]2·3CaCl231.06ИгумновитCa3Al2[SiO4]2·Cl428.25АльбовитCa2[SiO4]·CaCl223.72ХлоргибшитCa3Al2[SiO4]3·x·Cl4x (x=0.3-0.4)8-12	Редикорцевит	$(NH_4)MgCl_3\cdot 6H_2O$	39.21
РитмитCa4[SiO4]2·3CaCl231.06ИгумновитCa3Al2[SiO4]2·Cl428.25АльбовитCa2[SiO4]·CaCl223.72ХлоргибшитCa3Al2[SiO4]3·x·Cl4x (x=0.3—0.4)8—12	Рорисит	CaClF	34.24
Игумновит АльбовитCa <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> ·Cl <sub>4</sub> 28.25Альбовит ХлоргибшитCa <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]·CaCl <sub>2</sub> 23.72КлоргибшитCa <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3-x</sub> ·Cl <sub>4x</sub> (x=0.3—0.4)8—12	Ритмит	$Ca_4[SiO_4]_2 \cdot 3CaCl_2$	31.06
Альбовит Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]·CaCl <sub>2</sub> 23.72   Хлоргибшит Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3-x</sub> ·Cl <sub>4x</sub> (x=0.3—0.4) 8—12	Игумновит	$Ca_3Al_2[SiO_4]_2 \cdot Cl_4$	28.25
Хлоргибшит Са <sub>3</sub> Аl <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>3-x</sub> ·Cl <sub>4x</sub> (x=0.3—0.4) 8—12	Альбовит	$Ca_2[SiO_4] \cdot CaCl_2$	23.72
	Хлоргибшит	$Ca_3Al_2[SiO_4]_{3-x} \cdot Cl_{4x} (x=0.3-0.4)$	8—12
Силикохлормайенит   Са <sub>13</sub> Аl <sub>14</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>24</sub> Cl <sub>4</sub> 5-8	Силикохлормайенит	$Ca_{13}Al_{14}(SiO_4)_4O_{24}Cl_4$	5-8
Хлоросидерит $4Fe^{2+}(OH)_2Fe^{3+}O\cdot Cl\cdot 4H_2O$ 7.92	Хлоросидерит	$4Fe^{2+}(OH)_2Fe^{3+}O\cdot Cl\cdot 4H_2O$	7.92
Демидовскит $Ca_{18}Fe^{3+15}AlSi_4O_{47}Cl_6$ 7.46	Демидовскит	$Ca_{18}Fe^{3+}_{15}AlSi_4O_{47}Cl_6$	7.46
Чесофиит $Ca_9[Si_2O_7]_3 \cdot CaCl_2$ 7.33	Чесофиит	$Ca_9[Si_2O_7]_3 \cdot CaCl_2$	7.33
Афанасьеваит $Ca_8[Si_2O_7]_2 \cdot Cl_2O$ 6.19	Афанасьеваит	$Ca_8[Si_2O_7]_2 \cdot Cl_2O$	6.19
Хлоркуспидин Са <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ](F,Cl) <sub>2</sub> 5.94	Хлоркуспидин	$Ca_{4}[Si_{2}O_{7}](F,Cl)_{2}$	5.94
Хлормайенит Са <sub>13</sub> Al <sub>14</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>0.5</sub> O <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> 4.5—4.7	Хлормайенит	$Ca_{13}Al_{14}(SiO_4)_{0.5}O_{32}Cl_2$	4.5—4.7

Примечание: \* — содержание хлора вычислено по формуле. Содержание фтора в рорисите 23.29 % и в хлоркуспидине 5.56 %. Химические и микрозондовые анализы выполнены в разных лабораториях в разное время.

#### Таблица 11

Минералы с высоким содержанием фтора из горелых отвалов				
Название	Формула	F, мас. %		
Селлаит	MgF <sub>2</sub>	60.30*		
Флюорит	CaF <sub>2</sub>	48.67*		
Норбергит	$Mg_2[SiO_4] \cdot MgF_2$	19.27		
Хондродит	$2Mg_2[SiO_4] \cdot MgF_2$	11.13		
Вагнерит	$Mg_2[PO_4] \cdot F$	10.97		
F-флогопит	$KMg_3[AlSi_3O_{10}] \cdot F_2$	8.40		
Гумит	$3Mg_2[SiO_4] \cdot MgF_2$	7.80		
Кутюхинит	$Ca_4[SiO_4]_2 \cdot CaF_2$	6.60		
Клиногумит	$4Mg_2[SiO] \cdot MgF_2$	5.39		
F-Mg-роговая обманка	$(Na,Ca)_{1-x}Ca_2Mg_5[(Si,Al)_4O_{11}]_2 \cdot F_2$	4.55		
F-Мg-гастингсит	$(K,Ca,Na)_{1-x}Ca_2(Mg,Fe,Al)_5[Si_3AlO_{11}]_2\cdot F_2$	4.40		
Флюорэллестадит	$Ca_{10}[(SO_4)_3(SiO_4)_3]_6 \cdot F_2$	3.60		

*Примечание:* \* — содержание фтора вычислено по формуле. Содержание хлора в кутюхините 1.52 %. Химические и микрозондовые анализы выполнены в разных лабораториях в разное время.

## Таблица 12

Содержание хлора и фтора в скорлупах «орехов»		
Вид скорлупы	Mac. %	
	Cl	F
Чисто ангидритовая скорлупа (1)	0.00	0.00
Толстая (до 5 см) силикатная скорлупа (14)	3.05	2.72
Обычная (1—3 см) силикатная скорлупа (18)	1.65	2.62

Примечание: В скобках указано число проб. Химические анализы выполнены в лаборатории ИМин, аналитик М. Н. Маляренок.

Указанные особенности распределения Cl и F в горелом отвале объясняются нами с позиций струйного газового массопереноса [4, 6].

На рис. 5 приведен схематический разрез прихребтовой части горящего террикона. Плоскость разреза вертикальна и идет по линии хребта через вершину отвала. Значительная часть отвала прогорела, и представлена горелыми породами (горель-никами). В средней части разреза находится черный блок, горящий (тлеющий) в верхней и нижней части. В этих частях и находятся области питания газовых струй; площадь областей питания доходит до десятков квадратных метров. Над областями питания температура газов значительно выше, чем в окружающей отвальной массе. В поле тяжести горячие (легкие) газы поднимаются вверх; на их место со стороны поступают свежие порции газов. В поднимающемся потоке создается пониженное давление, что еще более усиливает подток газов со стороны и поперечное сечение поднимающегося потока все более уменьшается. Над областью питания формируется, таким образом, область сбора и над нею— газовая струя более или менее постоянного сечения и субвертикального направления (см. также рис. 4). В близповерхностных частях отвала происходит расхождение струи, а при выходе из отвала — ее рассеяние.

При длительном прохождении «высокоскоростной» газовой струи через реакционноспособный участок формируются продукты с высокими содержаниями хлора и фтора, на порядки превышающими содержания этих элементов в областях питания. Такое явление мы называем струйным транзитным концентрационным эффектом (СТКЭ) [6].

Конечно, реальные пути движения газовых струй в отвалах более сложны. Очень часто струи проходят по наиболее грубообломочным слоям, а иногда и по трещинам усадки отвальной массы. При очень интенсивных проявлениях высокотемпературных газовых струй формируются субвертикальные жерла диаметром до 10—30 см и с более сильно оплавленными стенками. Последнее указывает на интенсивное горение проходящих по жерлам газов.

По нашим многолетним наблюдениям можно заключить, что время «работы» наиболее крупных газовых струй измеряется месяцами и годами (в последнем случае имеет место неинтенсивное тление черных блоков).



Рис. 5. Газовые струи, возникшие при горении черного блока: А-А — поверхность террикона; Б-Б — верхняя граница черного блока; В-В — нижняя граница черного блока. Косая штриховка — горящие части черного блока; стрелки — газовые потоки и струи. 1, 2 — места образования высокотемпературных Cl и F-минералов, 3 — места отложения нашатыря

Широкое проявление на отвалах СТКЭ имеет важное экологическое значение. Хлор и фтор в исходной (негорелой) массе прочно связаны в силикатах, карбонатах и угле. Без обжига этих пород они никакой заметной опасности не представляли бы. И при обжиге без действия СТКЭ, например, при горении плоского горизонтального слоя (плоского отвала небольшой мощности) они были бы относительно равномерно рассеяны. Но высокий конический или хребтовидный отвал действует как долговременная автономная тепловая машина, пропускающая через себя большие объемы газов [9]. Появление относительно стабильных газовых струй и СТКЭ в таких объектах неизбежно. Вследствие СТКЭ образуются скопления минералов хлора и фтора, в подавляющем большинстве малоустойчивых в зоне гипергенеза, например, гигроскопичных и водорастворимых. Попадая с отвальной массой на дороги и другие объекты, такие скопления являются интенсивными источниками хлористого и фтористого заражения среды. При разработке терриконов материал хребтовой и вершинной части, как наиболее химически опасный, следует отделять от основной массы отвала и изолировать [5].

Автор изучения и описания Б. В. Чесноков.

Часть исследований выполнена при поддержке РФФИ, проект 96-05-66258.

#### Литература

1. Минералы. Справочник, т. 2., вып. 3. Сложные окислы, титанаты, ниобаты, танталаты, антимонаты, гидроокислы. М.: Наука, 1967. 676 с.

2. Соколова Е. В., Егоров-Тисменко Ю. К., Нишанбаев Т. П. Кристаллическая структура армолколита // Вестн. Моск. ун-та, сер. 4, геология. 1991. № 3. С. 82—86.

3. Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 334 с.

4. Чесноков Б. В. Струйное движение вещества при минералообразовании // Теория минералогии. II-е Всесоюзн. совещ., тезисы докл. Т. 2. Сыктывкар. С. 42—43.

5. Чесноков Б. В. Удаление наиболее токсичных частей горелых отвалов угледобывающих предприятий перед их разработкой // Информац.-рекламный листок. Челябинск: Челяб. межотрасл. территор. центр научно-технич. инф. 1989. 2 с.

6. Чесноков Б. В. Новые минералы из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (сообщение десятое — обзор результатов за 1982—1995 гг.) // Уральский минералогический сборник, № 7, Миасс: ИМин УрО РАН. 1997. С. 3—30.

7. *Чесноков Б. В.* Коэффициент К — новая характеристика минералогических объектов// Там же. С. 267—271.

8. 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, 1991. С. 5—14.

9. Чесноков Б. В., Щербакова Е. П. Минералогия горелых отвалов Челябинского угольного бассейна (опыт минералогии техногенеза). М.: Наука, 1991. 152 с.

10. Юников Б. А., Латыш И. К. О растворимости рутила в псевдобруките // Минералогический сборник № 5. Тр. Горно-геол. ин-та УФАН, в. 56. Свердловск, 1961. С. 137—143.

11. Bowles J. F. W. Definition and range of composition of naturally occurring minerals with the pseudobrookite structure // Am. Miner. 1988. V. 73. № 11—12. P. 1377—1383.

12. JCPDS. Joint Committee on Powder Diffraction Standards. USA. Pennsilvania. 1977. Cards 13-353, 24-522.

13. Nickel E. N., Mandarino J. A. Procedures involving the IMA Comission on new minerals and mineral names, and guidelines on mineral nomenclature// Canad. Miner. 1987. V. 25. P. 353—377.