

ФТОРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ ИЗ ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА (ЮЖНЫЙ УРАЛ): КРИСТАЛЛОХИМИЯ, СПЕКТРОСКОПИЯ, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2025 г. А. С. Бражникова^{1,*}, А. А. Золотарев¹, М. С. Авдонцева¹, С. В. Кривовичев^{1,2},
М. Г. Кржижановская¹, В. Н. Бочаров¹, Н. С. Власенко¹, М. А. Рассомахин³

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

³Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс, Россия

*E-mail: st084249@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 09.11.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 29.11.2024 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и порошковой рентгенографии в широком диапазоне температур исследован техногенный фторосиликат кальция “кутюхинит” $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ из горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. “Кутюхинит” ($P2_1/a$, $a = 11.4985(4)$, $b = 5.0535(2)$, $c = 8.7848(3)$ Å, $\beta = 109.008(4)^\circ$, $V = 482.63(3)$ Å³, $R_1 = 0.0183$) является техногенным аналогом кумтубеита, который относится к структурному типу хондродита. Эмпирическая формула “кутюхинита” $\text{Ca}_{5.02}[\text{Si}_{1.99}\text{O}_{7.98}]\text{F}_{2.04}$. При нагревании его кристаллическая решетка расширяется анизотропно, направление максимального термического расширения близко к направлению [100]. Относительное изменение длин связей в кремнекислородных тетраэдрах при увеличении температуры (27–927°C) составляет менее 0.6%, что укладывается в рамки погрешности. В то же время относительный прирост средней длины связи $\langle\text{Ca}-\text{O}\rangle$ в полиэдрах варьируется от 1 (<Ca1–O>) до 1.5% (<Ca3–O>). Наибольшее относительное изменение 2% установлено для средней длины связи $\langle\text{Ca3}-\text{F1}\rangle$.

DOI: 10.31857/S0023476125030026, EDN: BEMFDN

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа посвящена детальному кристаллохимическому изучению “кутюхинита” (названия техногенных фаз даются в “кавычках”) $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ — техногенной фазы, найденной в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна (Южный Урал, Россия) [1]. В этих уникальных техногенных комплексах силикаты наряду с оксидами преобладают над прочими кристаллохимическими классами соединений. Помимо широко распространенных аналогов породообразующих минералов, таких как пироксены, амфиболы, полевые шпаты, оливины, слюды и т.д., в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна были обнаружены многочисленные редкие минералоподобные фазы, часть из которых выявлена впервые [2]. Ряд фаз, включая несколько силикатов, в свое время

были утверждены Международной минералогической ассоциацией как минеральные виды. В качестве примера можно привести метастабильные полиморфные модификации анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — дмшштейнбергит и святославит [3, 4], а также смешанный сульфат-силикат флюорэллестадит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}\text{F}$, принадлежащий к надгруппе апатита [5]. Особенности техногенных ассоциаций горелых отвалов Челябинского угольного бассейна являются разнообразием и широкое распространение фтор- и хлорсиликатов, к числу которых относится и “кутюхинит” [6, 7].

“Кутюхинит” $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ впервые обнаружил Б.В. Чесноков на северном терриконе шахты № 44 в 1982 г. Эта фаза была изучена и описана как новый фторосиликат кальция [1]. В 2009 г. И.В. Галускина и соавт. описали и изучили природный

аналог “кутюхинита”, названный ими кумтюбеитом [8]. Кумтюбеит $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$, кальциевый аналог хондродита, входит в состав скарных ассоциаций контактово-метасоматических пород, возникших при высокотемпературном преобразовании карбонатных ксенолитов, заключенных в игнимбриту (Верхнечегемская кальдера, Кабардино-Балкария, Россия) [9]. Кумтюбеит является фторзамещенным аналогом райнхардбраунсита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ [10]. Настоящая работа продолжает серию кристаллохимических исследований техногенных минералоподобных фаз Челябинского угольного бассейна и содержит результаты изучения кристаллохимических особенностей, спектроскопии и термического поведения “кутюхинита”.

ОБРАЗЕЦ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образец

Исследованный образец “кутюхинита” $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ (№ 066-94) взят из личной коллекции Б.В. Чеснокова (горелый террикон шахты № 44) и предоставлен для исследования Естественнo-научным музеем Ильменского государственного заповедника г. Миасс, Россия. Кристаллы “кутюхинита” достигают размера 100 мкм, имеют изометричную форму или слегка удлинены. Зерна обладают розоватым цветом и стеклянным блеском, который в изломе становится жирным, цвет — белым. Кристаллы “кутюхинита” прозрачные и хрупкие с твердостью 5.5 по шкале Мооса (рис. 1). “Кутюхинит” был обнаружен в составе метакарбонатных ассоциаций (вместе с флюорэллестадитом, серебродольскитом, подногинитом, ангидритом и другими фазами), возникших при высокотемпературном обжиге окаменелого дерева [2].

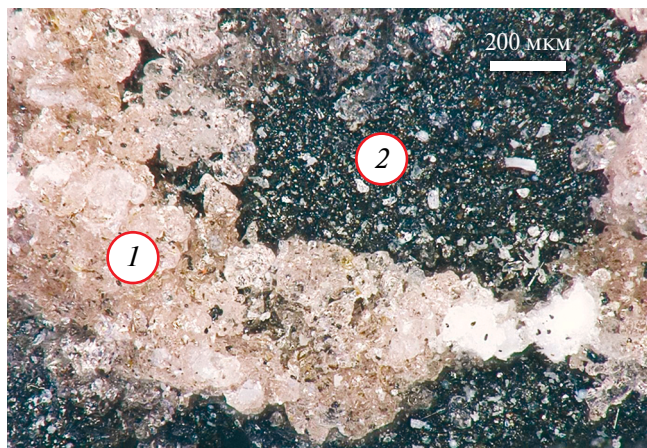


Рис. 1. Сегрегация светло-розовых изометричных кристаллов “кутюхинита” (1), а также мелкокристаллические выделения серебродольскита (2) (№ 066-94).

Химический состав

Исследование химического состава “кутюхинита” выполнено с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi S-3400N с энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока на зонде 1.7 нА. Были использованы следующие эталоны: CaSO_4 — для определения содержания Ca, SiO_2 — для Si, BaF_2 — для F.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектр комбинационного рассеяния “кутюхинита” получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR800 (твердотельный лазер, 532 нм). Прибор калибровали по кремниевому эталону (520.7 см^{-1}). Исследуемый образец помещали на предметное стекло в произвольной ориентации. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $70\text{--}4000\text{ см}^{-1}$, мощность пучка лазера на образце достигала 8 мВт. Время накопления сигнала составляло от 2 до 10 с. Полученные спектры исследовали с помощью программы CrystalSleuth [11], построенной на базе данных RRUFF. Рисунки спектров выполнены с использованием программы Veusz.

Высокотемпературная порошковая рентгенография

Высокотемпературное рентгенографическое исследование “кутюхинита” проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгга—Брентано, высокоскоростной энергодисперсионный детектор DTEX Ultra, Pt-подложка). Образцы изучали в температурном диапазоне $30\text{--}840^\circ\text{C}$ с шагом 30°C . Полученные дифрактограммы первично обрабатывали в программном комплексе PDXL 2 [12], далее использовали пакет программ TOPAS [13] для расчета параметров элементарной ячейки при разных температурах. С помощью программы TTT [14] были рассчитаны коэффициенты тензора термического расширения образцов, а также визуализированы его фигуры.

Рентгеноструктурный анализ

Монокристалльную съемку “кутюхинита” проводили на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK_α -излучение) с острофокусным источником рентгеновского излучения PhotonJet-S и высокоскоростным детектором HyPix-6000HE. Интенсивности были скорректированы с помощью программного обеспечения CrysAlisPro [15]. Поправка на поглощение введена с помощью алгоритма SCALE3 ABSPACK. Монокристалльный рентгеноструктурный анализ “кутюхинита” проводили *in situ* с использованием системы Hot Air gas blower

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры “кутюхинита”

Формула	$\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_8\text{F}_2$
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/a$, 2
a, b, c , Å	11.4985(4), 5.0535(2), 8.7848(3)
β , град	109.008(4)
V , Å ³	482.63(3)
D , г/см ³	2.908
μ , мм ⁻¹	3.080
$F(000)$	420.0
Излучение; λ , Å	MoK_α ; 0.71073
2θ , град	7.496–59.408
Пределы h, k, l	$-15 \leq h \leq 10$, $-7 \leq k \leq 6$, $-11 \leq l \leq 11$
Число отражений: измеренных ($N1$)/независимых с $I > 2\sigma(I)(N2)$	4567/1190
R_{int}/R_σ	0.0208 / 0.0208
Количество уточняемых параметров	79
R_1/wR_2 по $N1$	0.0183/0.0459
R_1/wR_2 по $N2$	0.0208/0.0469
S	1.135
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	–0.3/0.35

(FMB Oxford) в диапазоне температур 27–927°C с шагом 100°C. Расшифровку и уточнение структур осуществляли при помощи программного комплекса ShelX [16], интегрированного в оболочку Olex2 [17]. Для визуализации структурных данных использовали программу VESTA 3 [18]. При анализе изменений длин связей с ростом температуры была введена поправка на тепловые колебания атомов, которую рассчитывали по формуле [19]:

$$L^2 = l_0^2 + 3 / 8\pi^2 (B_{\text{eq}}(A_2) - B_{\text{eq}}(A_1)),$$

где L и l_0 – скорректированные и наблюдаемые длины связей между атомами A_1 и A_2 соответственно, $B_{\text{eq}}(A_1)$ и $B_{\text{eq}}(A_2)$ – изотропные тепловые параметры для катиона (A_1) и аниона (A_2).

Кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, координаты атомов и эквивалентные параметры смещения атомов – в табл. 2, основные

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры смещения атомов (U_{eq}) в структуре “кутюхинита”

Атом	x/a	y/b	z/c	U_{eq} , Å ²
Ca1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0084(1)
Ca2	0.16886(3)	0.00308(7)	0.30696(4)	0.0076(1)
Ca3	0.38200(3)	0.00766(7)	0.07727(4)	0.0080(1)
Si1	0.35358(4)	0.57471(8)	0.29670(5)	0.0058(1)
O1	0.48401(9)	0.7020(2)	0.2921(1)	0.0080(2)
O2	0.24848(9)	0.7098(2)	0.1421(1)	0.0079(2)
O3	0.33028(9)	0.7045(2)	0.4557(1)	0.0082(2)
O4	0.3516(1)	0.2534(2)	0.2944(1)	0.0086(2)
F1	0.05855(8)	0.2761(2)	0.1072(1)	0.0166(2)

Таблица 3. Межатомные расстояния (Å) в структуре “кутюхинита”

Ca1–O1	$2.327(1) \times 2$	Ca3–O1	2.425(1)
–O3	$2.386(1) \times 2$	–O2	2.264(1)
–O4	$2.410(1) \times 2$	–O2	2.349(1)
<Ca1–O>	2.374	–O4	2.395(1)
		<Ca3–O>	2.358
Ca2–O1	2.327(1)	Ca3–F1	2.244(1)
–O2	2.450(1)	–F1	2.277(1)
–O3	2.316(1)	<Ca3–F>	2.261
–O3	2.420(1)	<Ca2–φ>	2.310
–O4	2.489(1)		
<Ca2–O>	2.400	Si1–O1	1.644(1)
Ca2–F1	2.267(1)	–O2	1.644(1)
<Ca2–φ>	2.334	–O3	1.643(1)
		–O4	1.624(1)
(φ = O, F)		<Si1–O>	1.639

межатомные расстояния – в табл. 3, параметры анизотропного смещения – в табл. 4 (все данные приведены для комнатной температуры).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав

Химическая формула “кутюхинита” рассчитана с использованием анионного метода по данным, усредненным по пяти анализам. Концентрации главных компонентов, за исключением фтора, укладываются в узкие диапазоны: CaO 66.15 (65.63–66.51), SiO₂ 28.04 (27.96–28.11), F 9.1 (8.00–10.34) мас. % (табл. 5). Содержание Ti, Fe, Mg находится ниже лимита обнаружения (0.1 мас. %).

Таблица 4. Параметры анизотропного смещения ($\text{\AA}^2$) атомов “кутюхинита”

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ca1	0.0091(2)	0.0072(2)	0.0077(2)	−0.0011(2)	0.0008(2)	−0.0008(2)
Ca2	0.0072(2)	0.0079(2)	0.0081(2)	0.0001(1)	0.0031(1)	0.0005(1)
Ca3	0.0081(2)	0.0088(2)	0.0069(2)	0.0009(1)	0.0026(1)	0.0002(1)
Si1	0.0066(2)	0.0047(2)	0.0062(2)	−0.0003(2)	0.0020(2)	0.0001(1)
O1	0.0072(5)	0.0078(5)	0.0094(5)	0.0000(4)	0.0034(4)	0.0001(4)
O2	0.0075(5)	0.0086(5)	0.0064(5)	0.0018(4)	0.0004(4)	0.0002(4)
O3	0.0098(5)	0.007(5)	0.0077(5)	−0.0003(4)	0.0031(4)	0.0009(4)
O4	0.0102(5)	0.0057(5)	0.0101(6)	0.0001(4)	0.0037(4)	0.0004(4)
F1	0.0129(5)	0.0194(6)	0.0190(5)	0.0096(4)	0.0072(4)	0.0049(4)

Таблица 5. Химический состав “кутюхинита” в сравнении с данными для голотипного образца кумтюрбеита

	Кумтюбеит [8]		“Кутюхинит” *	
Компоненты	мас. %			
	Диапазон	Среднее	Диапазон	Среднее
SiO ₂	27.85–28.54	28.20	27.96–28.11	28.04
TiO ₂	0–0.29	0.09		
Fe ₂ O ₃	0–0.29	0.05		
CaO	64.51–67.26	66.19	65.63–66.51	66.15
MgO	0–0.09	0.05		
F	5.54–6.73	6.22	8.00–10.34	9.1
–O≡F		2.64		3.83
Сумма		99.40		99.46
Формульные коэффициенты				
Si	1.99		1.99	
Ti	0.01			
Ca	5.00		5.02	
F	1.39		2.04	
ОН	0.71			
Эмпирическая формула	Ca ₅ (Si _{1.99} Ti _{0.01}) _{Σ2} O ₈ (F _{1.39} ОН _{0.61}) _{Σ2}		Ca _{5.02} (Si _{1.99} O _{7.98})F _{2.04}	

*Содержание Ti, Fe, Mg находится ниже лимита обнаружения.

Эмпирическая формула “кутюхинита” Ca_{5.02}(Si_{1.99}O_{7.98})F_{2.04} хорошо согласуется с идеальной формулой соединения Ca₅(SiO₄)₂F₂.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектр комбинационного рассеяния “кутюхинита” (рис. 2) схож со спектрами других ортосиликатов [20, 21] и практически идентичен спектру природного аналога кумтюрбеита из группы гумита (табл. 6) [8]. В спектре можно выделить полосы,

соответствующие колебаниям группы [SiO₄]^{4–}: полоса при 821 см^{–1} относится к симметричным колебаниям ν₁, полосы при 850, 898 и 923 см^{–1} – к асимметричным колебаниям ν₃, частоты в области 685 и 727 см^{–1} – к деформационным колебаниям ν₂ [22]. Частоты в промежутке 430–200 см^{–1} отнесены к различным модам деформационных колебаний в тетраэдрах SiO₄, а также валентным колебаниям связи Ca–O в Ca-полиэдрах. Полосы в области 3500–3600 см^{–1} отнесены к валентным колебаниям O–H-связей в ОН-группах [23].

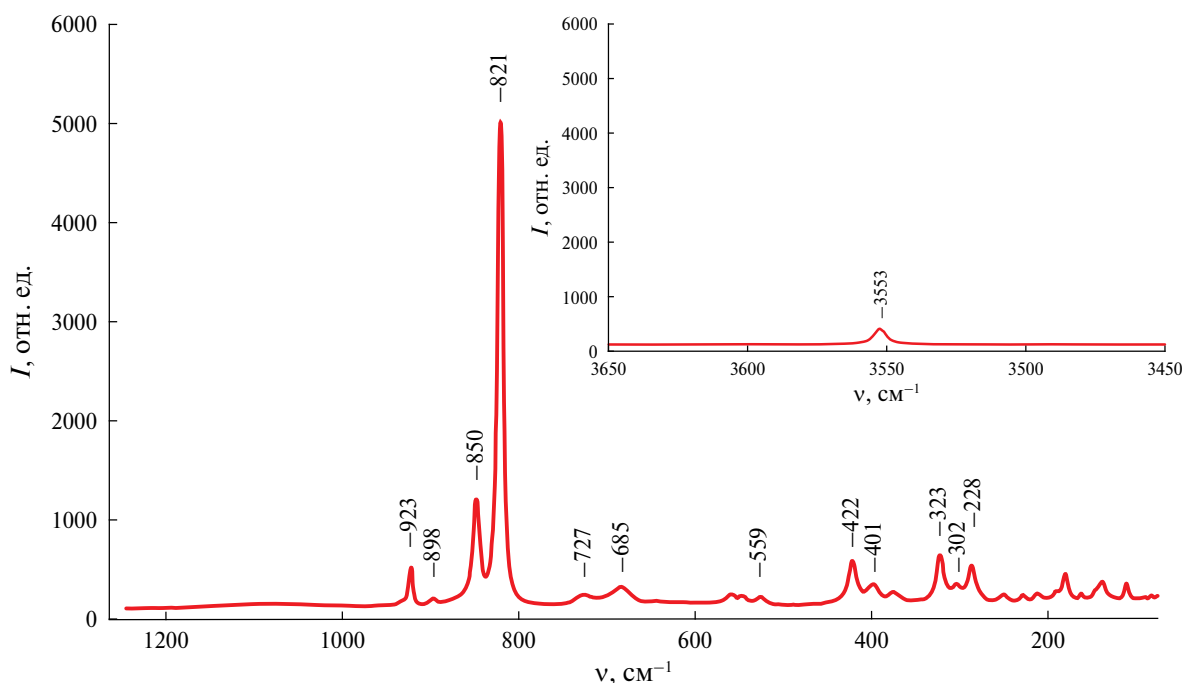


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния “кутюхинита”.

Таблица 6. Частоты колебаний “кутюхинита” в сравнении с частотами колебаний для голотипного образца кумтюбеита

Колебания	Кумтюбеит, см^{-1} [8]	“Кутюхинит”, см^{-1}
Асимметричные колебания $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -группы – ν_3	924.8	923
	901.1	898
	848.6	850
Симметричные колебания $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -группы – ν_1	820.3	821
Деформационные колебания $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -группы – ν_2		727
		685
	546.5	559
	525.4	
Валентные колебания Ca–O-связей	420	422
	397.3	401
	322.5	323
	298.5	302
	281.3	288
Колебания решетки	<250	<250
Колебания OH-группы	3560.8	
	3553.1	3553
	3543.8	

Кристаллическая структура

В кристаллической структуре “кутюхинита” имеют место три независимые позиции Ca и одна позиция Si. Координационные полиэдры атомов кальция можно описать как искаженные октаэдры, где Ca координирован O и F в разном соотношении: Ca1O_6 ($\langle \text{Ca1-O} \rangle = 2.374 \text{ \AA}$; здесь и далее значения указаны для комнатной температуры), $\text{Ca2O}_5\text{F}$ ($\langle \text{Ca2-O} \rangle = 2.400$, $\langle \text{Ca2-F} \rangle = 2.267 \text{ \AA}$), $\text{Ca3O}_4\text{F}_2$ ($\langle \text{Ca3-O} \rangle = 2.358$, $\langle \text{Ca3-F} \rangle = 2.261 \text{ \AA}$). Группы SiO_4 имеют структурно-геометрические характеристики, типичные для кремнекислородных тетраэдров ($\langle \text{Si-O} \rangle = 1.639 \text{ \AA}$). Полиэдры $\text{Ca2O}_5\text{F}$, соединяясь общими вершинами, образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль оси *b*. Полиэдры $\text{Ca3O}_4\text{F}_2$, связанные попарно общими F–F-ребрами, образуют димеры, которые связаны между собой общими O-вершинами и формируют слои, расположенные в плоскости *ab*. Полиэдры Ca1O_6 изолированы друг от друга. В то же время все Ca-полиэдры связаны между собой, а также с изолированными SiO_4 -тетраэдрами общими вершинами и ребрами в единый трехмерный каркас (рис. 3).

Высокотемпературное исследование

При нагревании “кутюхинита” фазовые переходы не обнаружены. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры показана на рис. 4. Кристаллическая решетка “кутюхинита” расширяется анизотропно, причем максимальное тепловое расширение α_{11} наблюдается вдоль оси

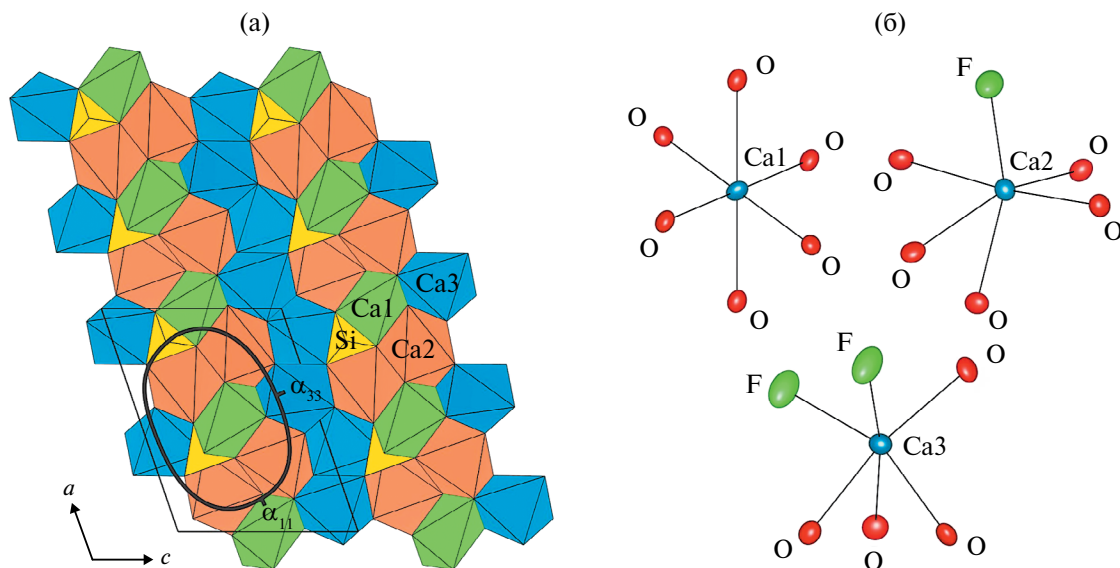


Рис. 3. Проекция кристаллической структуры “кутюхинита” на плоскость ac и ориентированная фигура тензора термического расширения (а), координационное окружение атомов кальция (б).

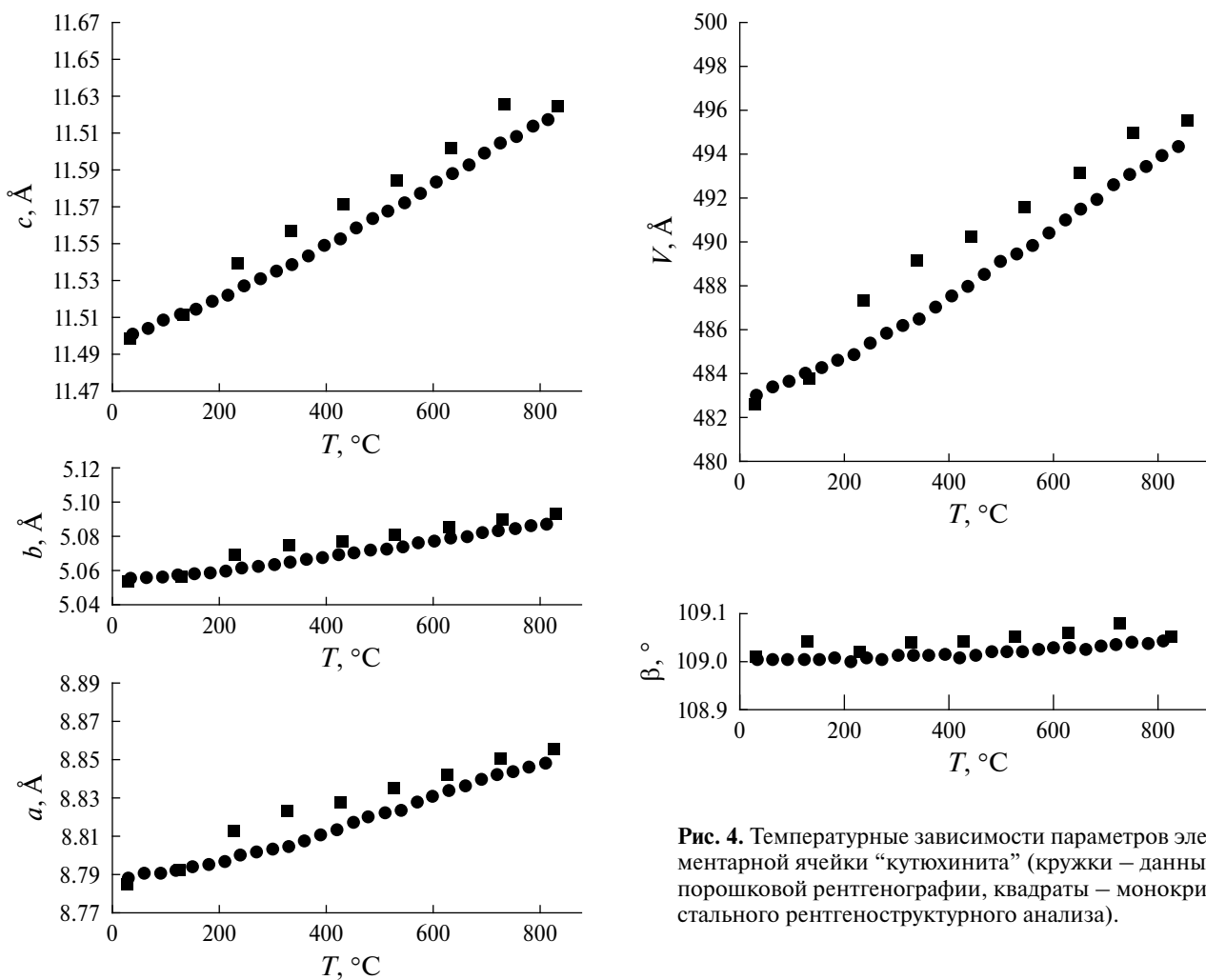


Рис. 4. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки “кутюхинита” (кружки — данные порошковой рентгенографии, квадраты — монокристалльного рентгеноструктурного анализа).

Таблица 7. Коэффициенты термического расширения ($10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) и углы для ориентации тензора термического расширения “кутюхинита”

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

a ($\mu a_1 = 3.3^\circ$) (табл. 7). Исследование “кутюхинита” методами высокотемпературной рентгенографии позволило установить, что эта фаза устойчива как минимум до температуры 840°C (по данным порошковой рентгенографии) или до 927°C (по данным монокристалльного анализа). Для аппроксимации температурных зависимостей параметров элементарной ячейки использовали следующие уравнения (для данных порошковой высокотемпературной рентгенографии):

$$a = 11.4909 + 0.1 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (R^2 = 0.9953),$$

$$b = 5.0515 + 0.04 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (R^2 = 0.9930),$$

$$c = 8.7811 + 0.08 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (R^2 = 0.9884),$$

$$\beta = 108.996 + 0.05 \cdot 10^{-3} \cdot T \quad (R^2 = 0.8929),$$

$$V = 482.934 + 0.02 \cdot 10 \cdot T \quad (R^2 = 0.9931).$$

Анализ изменений длин связей с ростом температуры показал, что в температурном диапазоне $27\text{--}927^\circ\text{C}$ относительное изменение длин связей Si—O в кремнекислородных тетраэдрах не превышает 0.6%, что укладывается в рамки погрешности. В то же время относительный прирост средней длины связи $\langle\text{Ca—O}\rangle$ в искаженных октаэдрах Ca составляет 1% (Ca_2O_6), 1.48% ($\text{Ca}_2\text{O}_5\text{F}$) и 1.24% ($\text{Ca}_3\text{O}_4\text{F}_2$) соответственно. Связи Ca2—F1 и Ca3—F1 также претерпевают изменения, их относительное удлинение не превышает 2%, наибольший прирост зафиксирован для связи Ca3—F1 и составляет 2%. Несмотря на то что в целом анизотропия теплового расширения в этой структуре проявляется слабо, такое изменение длин связей по мере роста температуры отражается непосредственно на значениях коэффициентов тензора теплового расширения. Так, максимальное термическое расширение наблюдается как раз в направлении, перпендикулярном сочленению двух Ca-октаэдров через F—F-ребро, образованное четырьмя связями Ca3—F1.

Отметим, что схожий характер термического расширения свойственен хондродиту: слабая ани-

зотропия ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} \sim 1.4$ — хондродит, $\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}} \sim 1.6$ — “кутюхинит”), близкие значения для α_V ($\alpha_V = 38.0$ — хондродит, $\alpha_V = 31.1$ — “кутюхинит”), максимальное термическое расширение хондродита наблюдается практически в том же направлении, что и в случае “кутюхинита” [24].

В ходе проведенного кристаллохимического исследования установлено, что “кутюхинит”, впервые обнаруженный в 1982 г. в горелых отвалах Челябинского угольного бассейна, является техногенным аналогом природного кальциевого фторосиликата кумтубеита, который был описан и утвержден в качестве действительного минерального вида И.В. Галускиной и соавт. спустя несколько десятилетий [8]. Кумтубеит относится к структурному типу хондродита [25–27], а сам минерал является фторзамещенным аналогом райнхардбраунсита (Ca- и OH-аналог гумита) [8, 10, 25]. Изученный техногенный “кутюхинит”, за исключением заселенности позиции F, идентичен природному кумтубеиту. Для природного образца характерна частичная заселенность позиции фтора OH-группами [8]. В настоящей работе структурные данные и результаты микронзондового анализа (содержание фтора, близкое к предельному в стехиометрическом соединении $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$) не выявили в его составе OH-групп. Независимо следовые количества OH-групп подтвердили данные спектроскопии комбинационного рассеяния — полоса, обусловленная колебаниями OH-группы, отличается чрезвычайно малой интенсивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждено, что “кутюхинит” является техногенным аналогом кумтубеита $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ [8] и фазой с максимальным содержанием F, тогда как в структуре кумтубеита помимо фтора присутствует значительное количество OH-групп: $\text{Ca}_5(\text{Si}_{1.99}\text{Ti}_{0.01})_{\Sigma 2}\text{O}_8(\text{F}_{1.39}(\text{OH})_{0.61})_{\Sigma 2}$ (эмпирическая формула голотипного образца кумтубеита согласно [8]). Спектр комбинационного рассеяния “кутюхинита” содержит малоинтенсивную полосу в высокочастотной области, относящуюся к

колебаниям ОН-группы, что говорит о возможном присутствии малых количеств гидроксильных групп в отдельных зернах “кутюхинита”. Исследование “кутюхинита”, который был описан задолго до находки и утверждения минерала кумтюбеита, демонстрирует значимость изучения техногенных минералоподобных соединений, так как такие обстановки образования фаз, как горелые отвалы Челябинского угольного бассейна, могут быть источниками новых, ранее неизвестных науке, минеральных фаз.

Эти исследования важны также в плане получения петрологической информации. В частности, определение верхнего температурного предела термической устойчивости структуры, выполненное в работе, позволяет обосновать использование фазы $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ в качестве нового температурного репера обстановок высокотемпературного контактового метаморфизма.

Авторы выражают благодарность Э.В. Сокол и Т.Л. Паниковскому за ценные замечания и рекомендации. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ “РДМИ” и “Геомодель” Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00147, <https://rscf.ru/project/23-27-00147/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф. и др. // Минералы и минеральное сырье Урала. Сборник № 1. 1993. С. 3.
2. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. Миасс: УрО РАН, 2008. 139 с.
3. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L. et al. // Minerals. 2019. V. 9. № 10. P. 570. <https://doi.org/10.3390/min9100570>
4. Krivovichev S.V., Shcherbakova E.P., Nishanbaev T.P. // Can. Mineral. 2012. V. 50. P. 585. <https://doi.org/10.3749/canmin.50.3.585>
5. Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. et al. // Mineral. Petrol. 2021. V. 115. P. 271. <https://doi.org/10.1007/s00710-021-00740-4>
6. Brazhnikova A.S., Avdontceva M.S., Zolotarev A.A. et al. // Minerals. 2023. V. 13. № 5. P. 668. <https://doi.org/10.3390/min13050668>
7. Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Brazhnikova A.S. et al. // Minerals. 2024. V. 14. № 10. P. 1048. <https://doi.org/10.3390/min14101048>
8. Galuskina I.O., Lazic B., Armbruster T. et al. // Am. Mineral. 2009. V. 94. P. 1361. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3256>
9. Газеев В.М., Задов А.Е., Гурбанов А.Г. и др. // Вестник Владикавказского научного центра. 2006. Т. 6. № 1. С. 18.
10. Hamm H.M., Hentschel G. // Neues Jahrb. für Mineral. Monatshefte. 1983. P. 119.
11. Laetsch T., Downs R. Abstracts from the 19th General Meeting of the International Mineralogical Association. Kobe, Japan, 23–28 July 2006.
12. Integrated X-Ray Powder Diffraction Software PDXL // Rigaku J. (English version). 2010. 26. № 1. P. 23.
13. BRUKER-AXS Topas V4.2 General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data. Karlsruhe, Germany. 2009.
14. Бубнова Р.С., Фурсова В.А., Филатов С.К. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505.
15. CrysAlisPro Software System, version 1.171.39.44. Rigaku Oxford Diffraction: Oxford, UK. 2015.
16. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
17. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al. // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
18. Momma K., Izumi F. // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 1272. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
19. Downs R.T. // Rev. Mineral. Geochem. 2000. V. 41. P. 61. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.41.3>
20. Kolesov B.A., Geiger C.A. // Phys. Chem. Miner. 2004. V. 31. P. 142. <https://doi.org/10.1007/s00269-003-0370-y>
21. Kolesov B.A., Geiger C.A. // Phys. Chem. Miner. 1998. V. 25. P. 142. <https://doi.org/10.1007/s002690050097>
22. Dowty E. // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 14. P. 542. <https://doi.org/10.1007/BF00308290>
23. Frost R.L., Palmer S.J., Bouzaid J.M. et al. // J. Raman Spectrosc. 2007. V. 38. P. 68. <https://doi.org/10.1002/jrs.1601>
24. Ye Y., Smyth J.R., Jacobsen S.D. et al. // Contrib. Mineral. Petrol. 2013. V. 165. P. 563. <https://doi.org/10.1007/s00410-012-0823-8>
25. Kirfel A., Hamm H.M., Will G. // Tscherma's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1983. V. 31. P. 137.
26. Gibbs G.V., Ribbe P.H., Anderson C.P. // Am. Mineral. 1970. V. 55. P. 1182.
27. Ribbe P.H., Gibbs G.V. // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 1155.

CALCIUM FLUOROSILICATE $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ FROM BURNT DUMPS OF THE CHELYABINSK COAL BASIN (SOUTH URALS): CRYSTAL CHEMISTRY, SPECTROSCOPY, THERMAL BEHAVIOR

A. S. Brazhnikova^{a,*}, A. A. Zolotarev^a, M. S. Avdontceva^a, S. V. Krivovichev^{a,b},
M. G. Krzhizhanovskaya^a, V. N. Bocharov^a, N. S. Vlasenko^a, M. A. Rassomakhin^c

^a*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia.*

^b*Kola Science Center RAS, Apatity, Russia.*

^c*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of UB RAS, Miass, Russia*

**E-mail: st084249@student.spbu.ru*

Abstract. The anthropogenic calcium fluorosilicate “kutyukhinite” $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ from burnt dumps of the Chelyabinsk coal basin has been studied by single crystal and powder X-ray diffraction analyses in a wide temperature range. “Kutyukhinite” ($P2_1/a$, $a = 11.4985(4)$, $b = 5.0535(2)$, $c = 8.7848(3)$ Å, $\beta = 109.008(4)^\circ$, $V = 482.63(3)$ Å³, $R_1 = 0.0183$) is an anthropogenic analogue of kumtyubeite which belongs to the structural type of chondrodite. The empirical formula of “kutyukhinite” is $\text{Ca}_{5.02}(\text{Si}_{1.99}\text{O}_{7.98})\text{F}_{2.04}$. Upon heating, its crystal structure expands anisotropically, with the direction of maximum thermal expansion close to the direction [100]. The relative change in bond lengths in silicon-oxygen tetrahedra with increasing temperature (27–927°C) is less than 0.6%, which is within the margin of error. At the same time, the relative increase in the average bond length of the $\langle\text{Ca}-\text{O}\rangle$ varies from 1 ($\langle\text{Ca1}-\text{O}\rangle$) to 1.5% ($\langle\text{Ca3}-\text{O}\rangle$). The largest relative change of 2% was found for the average bond length $\langle\text{Ca3}-\text{F1}\rangle$.