

ISSN 2224-5278

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ГЕОЛОГИЯ ЖӘНЕ ТЕХНИКАЛЫҚ ҒЫЛЫМДАР
СЕРИЯСЫ



СЕРИЯ

ГЕОЛОГИИ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК



SERIES

OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

5 (413)

ҚЫРКҮЙЕК – ҚАЗАН 2015 ж.
СЕНТЯБРЬ – ОКТЯБРЬ 2015 г.
SEPTEMBER – OCTOBER 2015

ЖУРНАЛ 1940 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1940 г.
THE JOURNAL WAS FOUNDED IN 1940.

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

Ж. М. Әділов

ҚазҰЖҒА академигі **М. Ш. Өмірсеріков**

(бас редактордың орынбасары)

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Бейсенова А.С.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Бишімбаев У.К.**; геол.-мин. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғалиев Г.Х.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қожахметов С.М.**; геол.-мин. ғ. докторы, академик НАН РК **Курскеев А.К.**; геол.-мин. ғ. докторы, проф., академик НАН РК **Оздоев С.М.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Рақышев Б.Р.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Северский И.В.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүктүков Н.С.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.Р.**; геол.-мин. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сейітмұратова Э.Ю.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәткеева Г.Г.**; техн. ғ. докторы **Абаканов Т.Д.**; геол.-мин. ғ. докторы **Абсаметов М.К.**; геол.-мин. ғ. докторы, проф. **Байбатша Ә.Б.**; геол.-мин. ғ. докторы **Беспаев Х.А.**; геол.-мин. ғ. докторы, ҚР ҰҒА академигі **Сыдықов Ж.С.**; геол.-мин. ғ. кандидаты, проф. **Жуков Н.М.**; жауапты хатшы **Толубаева З.В.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і:

Әзірбайжан ҰҒА академигі **Алиев Т.** (Әзірбайжан); геол.-мин. ғ. докторы, проф. **Бакиров А.Б.** (Қырғызстан); Украинаның ҰҒА академигі **Булат А.Ф.** (Украина); Тәжікстан ҰҒА академигі **Ганиев И.Н.** (Тәжікстан); доктор Ph.D., проф. **Грэвис Р.М.** (США); Ресей ҰҒА академигі РАН **Конторович А.Э.** (Ресей); геол.-мин. ғ. докторы, проф. **Курчавов А.М.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Постолатий В.** (Молдова); жаратылыстану ғ. докторы, проф. **Степанец В.Г.** (Германия); Ph.D. докторы, проф. **Хамфери Дж.Д.** (АҚШ); доктор, проф. **Штейнер М.** (Германия)

Главный редактор

академик НАН РК

Ж. М. Адилов

академик КазНАЕН **М. Ш. Омирсериков**

(заместитель главного редактора)

Редакционная коллегия:

доктор геогр. наук, проф., академик НАН РК **А.С. Бейсенова**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **В.К. Бишимбаев**; доктор геол.-мин. наук, проф., академик НАН РК **Г.Х. Ергалиев**; доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Кожаметов**; доктор геол.-мин. наук, академик НАН РК **А.К. Курскеев**; доктор геол.-мин. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Оздоев**; доктор техн. наук, проф., академик НАН РК **Б.Р. Ракишев**; доктор геогр. наук, проф., академик НАН РК **И.В. Северский**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.С. Буктуков**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Р. Медеу**; доктор геол.-мин. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Э.Ю. Сейтмуратова**; докт. техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор техн. наук **Т.Д. Абаканов**; доктор геол.-мин. наук **М.К. Абсаметов**; докт. геол.-мин. наук, проф. **А.Б. Байбатша**; доктор геол.-мин. наук **Х.А. Беспаяев**; доктор геол.-мин. наук, академик НАН РК **Ж.С. Сыдыков**; кандидат геол.-мин. наук, проф. **Н.М. Жуков**; ответственный секретарь **З.В. Толубаева**

Редакционный совет

академик НАН Азербайджанской Республики **Т. Алиев** (Азербайджан); доктор геол.-мин. наук, проф. **А.Б. Бакиров** (Кыргызстан); академик НАН Украины **А.Ф. Булат** (Украина); академик НАН Республики Таджикистан **И.Н. Ганиев** (Таджикистан); доктор Ph.D., проф. **Р.М. Грэвис** (США); академик РАН **А.Э. Конторович** (Россия); доктор геол.-мин. наук **А.М. Курчавов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **В. Постолатий** (Молдова); доктор естественных наук, проф. **В.Г. Степанец** (Германия); доктор Ph.D., проф. **Дж.Д. Хамфери** (США); доктор, проф. **М. Штейнер** (Германия)

«Известия НАН РК. Серия геологии и технических наук». ISSN 2224-5278

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10892-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел.: 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а.

Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, комната 334. Тел.: 291-59-38.

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

Zh. M. Adilov,

academician of NAS RK

academician of KazNANS **M. Sh. Omirserikov**

(deputy editor in chief)

Editorial board:

A.S. Beisenova, dr. geogr. sc., prof., academician of NAS RK; **V.K. Bishimbayev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **G.Kh. Yergaliev**, dr. geol-min. sc., prof., academician of NAS RK; **S.M. Kozhakhmetov**, dr. eng. sc., prof., academician of NAS RK; **A.K. Kurskeev**, dr.geol-min.sc., academician of NAS RK; **S.M. Ozdoyev**, dr. geol-min. sc., prof., academician of NAS RK; **B.R. Rakishev**, dr. eng. sc., prof., academician of NAS RK; **I.V. Severskiy**, dr. geogr. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.S. Buktukov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.R. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., academician of NAS RK; **E.Yu. Seytmuratova**, dr. geol-min. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **T.D. Abakanov**, dr.eng.sc., academician of KazNANS; **M.K. Absametov**, dr.geol-min.sc., academician of KazNANS; **A.B. Baibatsha**, dr. geol-min. sc., prof.; **Kh.A. Bespayev**, dr.geol-min.sc., academician of IAMR; **Zh.S. Sydykov**, dr.geol-min.sc., academician of NAS RK; **N.M. Zhukov**, cand.geol-min.sc., prof.; **Z.V.Tolybayeva**, secretary

Editorial staff:

T. Aliyev, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **A.B. Bakirov**, dr.geol-min.sc., prof. (Kyrgyzstan); **A.F. Bulat**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **I.N. Ganiev**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **R.M. Gravis**, Ph.D., prof. (USA); **A.E. Kontorovich**, RAS academician (Russia); **A.M. Kurchavov**, dr.geol-min.sc. (Russia); **V. Postolatiy**, NAS Moldova academician (Moldova); **V.G. Stepanets**, dr.nat.sc., prof. (Germany); **J.D. Hamferi**, Ph.D, prof. (USA); **M. Steiner**, dr., prof. (Germany).

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of geology and technology sciences. ISSN 2224-5278

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of information and archives of the Ministry of culture and information of the Republic of Kazakhstan N 10892-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,

<http://nauka-nanrk.kz/geology-technical.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Geological Sciences named after K.I. Satpayev

69a, Kabanbai batyr str., of. 334, Almaty, 050010, Kazakhstan, tel.: 291-59-38.

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 5, Number 413 (2015), 80 – 89

**CRONSTEDTITE FROM KARAوبا DEPOSIT
(CENTRAL KAZAKHSTAN)**

**G. K. Bekenova¹, Zh.Zh. Kusainov, A.P. Slyusarev¹, V.L. Levin¹, I.B. Samatov¹,
D.B. Zheksembekova¹, A.S. Kusenova²**

¹Satpaev Institute of Geological Sciences, Almaty, Kazakhstan,

²Karaganda State Technical University, Karaganda, Kazakhstan.

E-mail: bekenova@mail.ru

Key words: mineral, chemical composition, unit cell parameters, Mossbauer' characteristics, IR-spectroscopy data, thermal analyses data, Karaoba deposit, Kazakhstan.

Abstract. Cronstedtite, ideally $(\text{Fe}^{2+}_{3-x}\text{Fe}^{3+}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$, where $x \sim 0,5$ up to 1,0, is a first find in Kazakhstan discovered in geode (size 10x15 cm) of the granite massif in mine (depth 300 m) in the Karaoba deposit, Central Kazakhstan. Cronstedtite occurs as the druse of brilliant cone-shaped crystals with shading parallel to lengthening. The top part of column crystals is put from the flat interstratifying accruing triangular concave plates (to 4 mm) with a Mohs hardness of 6.4. Brittle. Fracture likes as fluorite. Mineral is marsh-green to black and a vitreous luster. Measured density is 3.57 g/cm³; calculated – 3.544 g/cm³. Cronstedtite is hexagonal, space group $P31m(157)$, a 5.4954(22) Å, c 7.1004(30) Å, V 185.700(227) Å³, $Z=1$, $c/a = 1.2921(11)$. The seven strongest lines in the X-ray powder-diffraction pattern [$d(\text{Å})(hkl)$] are: 7.105(100)(001), 3.552(74)(002), 2.564(16)($\bar{1}\bar{1}1$), 2.366(17)(003), 2.173(15)($\bar{1}\bar{1}2$), 1.792(15)($\bar{1}\bar{1}3$), 1.776(15)(004). Chemical analysis by electron microprobe gave Si 8.52, Fe 51.31, O 24.41, sum 84.24 wt.%, valence of Fe was determined by Mossbauer spectroscopy [$\text{Fe}^{3+}/(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) = 0.46$]. The empirical formula was calculated on the basis of 5 cations (Si+Fe) per formula unit and is as follows: $(\text{Fe}^{2+}_{2,04}\text{Fe}^{3+}_{0,96})_{3,00}(\text{Si}_{1,23}\text{Fe}^{3+}_{0,77})_{2,00}\text{O}_{5,00}(\text{OH})_{3,81}\text{O}_{0,19})_{4,00}$. Silicon is replaced with trivalent iron in tetrahedrons, in octahedral positions the ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \approx 2/1$. In recalculation by Brindly: $(\text{Fe}^{2+}_{2,04}\text{Fe}^{3+}_{0,87})_{2,91}(\text{Si}_{1,23}\text{Fe}^{3+}_{0,86})_{2,09}\text{O}_5(\text{OH})_{3,81}\text{O}_{0,19})_{4,00}$. The infrared spectrum of the mineral contains the following absorption bands: 452.0, 571.5, 633.9, 685.9, 753.4 and 930.2 with shoulder at 1028.9 cm⁻¹. The absorption bands (cm⁻¹): 3253.5, 3466.6 cm⁻¹ show crystal structural water in the mineral.

The description of unique sample of cronstedtite from Karaoba deposit with physical and optical properties are presented. Chemical composition, unit cell parameters, Mo ssbauer' characteristics, IR-spectroscopy and thermal analyses data are obtained.

УДК 549.623.7(574.3)

**КРОНШТЕДТИТ ИЗ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАРАОБА
(ЦЕНТРАЛЬНЫЙ КАЗАХСТАН)**

**Г. К. Бекенова¹, Ж. Ж. Кусаинов, А. П. Слюсарев¹, В. Л. Левин¹, И. Б. Саматов¹,
Д. Б. Жексембекова¹, А. С. Кусенова²**

¹Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева, Алматы, Казахстан,

²Карагандинский государственный технический университет, Казахстан

Ключевые слова: минерал, химический состав, параметры элементарной ячейки, мессбауэровские характеристики, ИК-спектроскопические данные, данные термического анализа, месторождение Караоба, Казахстан.

Аннотация. Дано описание физических и оптических свойств уникального образца кронштедтита из месторождения Караоба. Приведены химический состав, параметры элементарной ячейки, мессбауэровские характеристики, ИК-спектроскопические и термические данные минерала.

Введение. По данным Дж. Бриндли кроншtedтит (кронстедтит) $(\text{Fe}^{2+}_{3-x}\text{Fe}^{3+}_x)(\text{Si}_{2-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_5(\text{OH})_4$, где $x \sim 0,5$ до 1,0 был найден в виде черных удлиненных кристаллов со стекляннм блеском в низкотемпературных гидротермальных сульфидных жилах [1]. Кристаллохимической особенностью минерала является необычный состав тетраэдрической позиции $\text{Si}:\text{Fe}^{3+} \cong 1:1$ с почти полным заполнением октаэдрической позиции Fe. Неясно, каково реальное соотношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ в октаэдрических позициях (или при каком соотношении эта структура осуществима) и каким образом рассчитать катион-анионный баланс зарядов. Hendricks (1939a) предложил структурную формулу, рассчитанную по анализам Kisbanya (Румыния) кроншtedтита Gossner (1935), в которой октаэдрическое Fe является первоначальным и тетраэдрическое замещение Fe^{3+} скомпенсировано путем замещения апикального кислорода (ОН)-группой для каждого Fe^{3+} тетраэдра. Brindley (1961) предпочитает сбалансировать тетраэдрический Fe^{3+} с эквивалентным количеством октаэдрического Fe^{3+} и установить нормальный анионный состав 1:1 слоистого силиката $\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Оба Gossner (1935) и Hendricks (1939a) согласны, что у кроншtedтита 1:1 тип слоев. Более детальные изучения Frondel (1962) и Steadman и Nuttall (1963, 1964) показали экстраординарное количество вариаций слоевых последовательностей. Frondel (1962) выделил структуры с периодичностью 1, 2, 3 и 9 слоев, а также и разупорядоченное переслаивание. Steadman и Nuttall (1963, 1964) нашли 8 различных последовательностей при проверке около 200 кристаллов из 9 мест отбора. Они могут быть скоррелированы с идеальными политипами 1Т, 1М, 2Т, 2Н, 2Н₂, 2М и 3Т, а также с той же гибридной 6R₂ структурой, найденной в амезите, в которой межслоевой сдвиг в $b/3$ вдоль Y происходит с переменной регулярностью.

Steadman и Nuttall (1963) уточнили атомные позиции 1Т, 3Т и 6-слойных структур ближнего порядка с помощью диаграмм электронной плотности и методом проб и ошибок уточнений индивидуальных атомных параметров. Они определили, что большие продольные размеры тетраэдрического слоя из-за присутствия 50% Fe^{3+} получаются путем тетраэдрических разворотов в угловом интервале 2-8°, чтобы скомпенсировать небольшую разницу в размерах Fe – обогащенных октаэдрических слоев. Направление поворота было определено путем взаимодействия базальных тетраэдрических кислородов одного слоя с октаэдрическими катионами слоя ниже скорее, чем с катионами в этом же самом слое или с ОН-группам в слое сразу под указанным. Это направление поворота проявляется как увеличение О-ОН межслоевого промежутка в 1- и 6-слойных структурах или по уменьшению его в 3-слойной структуре. Для уточненных структур симметрия идеальных пространственных групп позволяет упорядочение октаэдрических и тетраэдрических катионов только в 3- и 6-слойных структурах, но нет доказательств такого упорядочения в реальных структурах этих кристаллов.

Henry (1974) представил доказательство для упорядочения тетраэдрических Si и Fe^{3+} в кроншtedтите-2Н₂ путем наблюдения 06l, l нечетные рефлексы (как индексированные на ортогональной ячейке). Radoslovich и Norrish (1962) показали что эти рефлексы имеют нулевую интенсивность в действительно гексагональной структуре, в которой тетрагональные катионы имеют у координаты точно кратные $b/12$ и дезориентированы. В гексагональном кроншtedтите расчеты показывают, что наблюдаемые интенсивности обусловлены разницей рентгеновской рассеивающей способности упорядоченных тетрагональных Si и Fe^{3+} и разницей в позициях их координированных атомов кислорода. Henry и Bailey подтверждают тетраэдрическое упорядочение для кроншtedтита-2Н₂ путем установления двух совершенно различных тетраэдрических значений длин связей в уточненной структуре. В этой структуре направление тетраэдрического разворота происходит так, чтобы двигать базальные атомы кислорода от октаэдрических катионов смежного слоя в сторону октаэдрических катионов в этом же слое и поверхностные ОН-группы в смежном слое. Многообразие вариаций разворотов тетраэдрического слоя и смещение относительно октаэдрических слоев приводит к существованию многочисленных политипных модификаций кроншtedтита.

В настоящее время известно 19 структурных разновидностей кроншtedтита (таблица 1).

Уникальные образцы минералов месторождения Караоба, среди которых находился кроншtedтит, были предоставлены бывшим проходчиком рудника им. Джембула – Кусаиновым Жанбулатом. Но первое упоминание о кроншtedтите в перечне минералов из месторождения Караоба в 2002 г. было приведено геологом-коллекционером В. Ермоленко [2]. К сожалению, в журнале Lapis не дано описание этого железистого силиката группы серпентинов. В частной переписке (не

Таблица 1 – Структурные модификации кроншtedтита

Гексагональная сингония						
Пространственная группа	Параметры ячейки, Å		Формула	№ карточка PDF		
	<i>a</i>	<i>c</i>				
<i>P</i> (O)	5,486	7,095	Fe ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	52-1564		
<i>P31m</i> (157)	5,512	7,106	Fe ₃ ((Si _{1,23} Fe _{0,77})O ₅)(OH) ₄	70-3535		
<i>P31m</i> (157)	5,503	7,104	Fe ₃ ((Si _{1,40} Fe _{0,60})O ₅)(OH) ₄	70-3536		
<i>P31m</i> (157)	5,49	7,085	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	72-1672		
<i>P63cm</i> (185)	5,49	14,17	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	72-1673		
<i>P31</i> (144)	5,49	21,21	Fe ₃ FeSiO ₄ (OH) ₅	72-1674		
<i>P63</i> (173)	5,5	14,163	Fe ₃ ((Si _{1,44} Fe _{0,56})O ₅)(OH) ₄	72-6095		
<i>P63</i> (173)	5,493	14,148	Fe ₃ (Si _{1,32} Fe _{0,68})O ₅ (OH) ₄	72-6096		
<i>P31m</i> (157)	5,494	7,09	Fe ₃ ((Si _{0,685} Fe _{0,315}) ₂ O ₅)(OH) ₄	76-2688		
<i>P31m</i> (157)	5,495	7,09	Fe ₃ ((Si _{0,711} Fe _{0,289}) ₂ O ₅)(OH) ₄	76-2689		
<i>P31m</i> (157)	5,501	7,106	Fe ₃ ((Si _{0,78} Fe _{0,22}) ₂ O ₅)(OH) ₄	76-2690		
<i>P31m</i> (157)	5,49	7,086	Fe ₃ ((Si _{0,74} Fe _{0,26}) ₂ O ₅)(OH) ₄	76-2691		
<i>P31</i> (144)	5,497	21,355	Fe _{3,12} ((Si _{1,51} Fe _{0,49})O ₅)(OH) ₄	82-2238		
Ромбoэдрическая сингония						
Пространственная группа	<i>a</i>	<i>c</i>	Формула	№ карточка PDF		
<i>R3</i> (146)	5,49	42,5	Fe ₃ ((FeSi)O ₄ (OH) ₅)	72-1675		
<i>R3</i> (146)	3,16	21,25	Fe _{2,7} (FeSiO ₄ (OH) ₅)	76-8382		
Орторомбическая сингония						
Пространственная группа	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Формула	№ карточка PDF	
<i>C</i> (O)	5,486	9,501	14,200	Fe ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	52-1565	
<i>C</i> (O)	5,488	9,502	14,186	Fe ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	52-1566	
Моноклиная сингония						
Пространственная группа	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β°	Формула	№ карточка PDF
<i>C</i> (O)	5,486	9,500	7,313	104,468	Fe ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	52-1567
<i>Cm</i> (8)	5,49	9,51	7,32	104,5	Fe ₃ (Si,Fe) ₂ O ₅ (OH) ₄	17-0470

опубликованной) В. Ермоленко сообщает об истории выявления минерала на руднике им. Джамбула. В 1998 г. он описывает размеры образцов, морфологию, физические свойства минерала и минеральную ассоциацию. Первые определения минерала с помощью рентгеноструктурного анализа, выполненные на кафедре минералогии Уральского горного университета Н. Г. Сапожниковой, показали, что исследуемый минерал относится к железистым силикатам группы серпентина – каолинита. Дополнительно В. Ермоленко сообщает о местах нахождения кроншtedтита в мире.

Местонахождение и ассоциация. Образцы кроншtedтита, представленные Ж. Кусаиновым, были отобраны, по его данным, в жеоде размером 10x15 см гранитного массива между жилами №31 и №40 в шахте (5-ый горизонт, глубина 300 м). Один образец является чистым кроншtedтитом; второй - кроншtedтитом, покрытым желтоватыми почками (до 2 мм) сидерита (рисунок 1). Третий образец размером 7,5x3,5 см представляет собой цельный кристалл вольфрамита, на котором находятся: агрегат размером 4x3 см кроншtedтита, марказит в виде почек (до 5 мм) и кристаллы родохозита (до 3 мм).

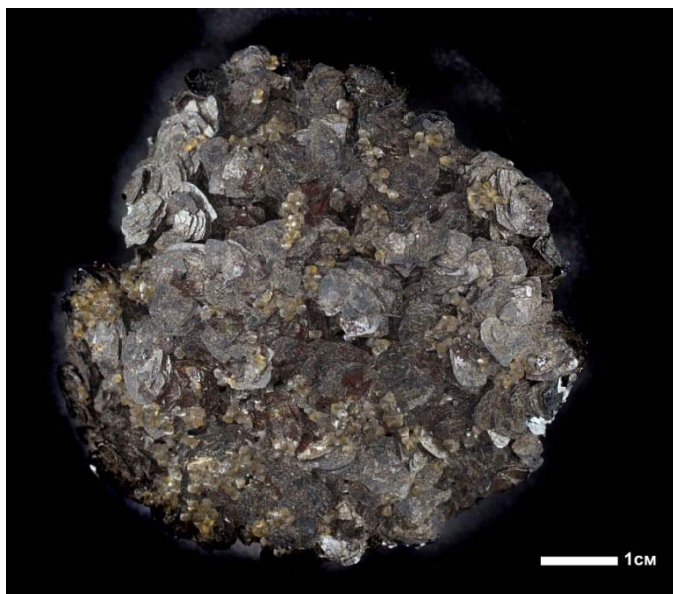


Рисунок 1 – Агрегат кроншtedтита с почками сидерита.
Вид сверху. Верхняя часть столбчатых кристаллов сложена
в виде розочек



Рисунок 2 – Друза кроншtedтита. Вид сбоку.
Блестящие конусообразные кристаллы
со штриховкой параллельно удлинению

Изученный нами агрегат кроншtedтита (образец 2) представляет собой друзу блестящих конусообразных кристаллов со штриховкой параллельно удлинению (рисунок 2). Верхняя часть столбчатых кристаллов сложена в виде розочек из плоских переслаивающихся нарастающих треугольных вогнутых пластинок до 4 мм (рисунок 3).

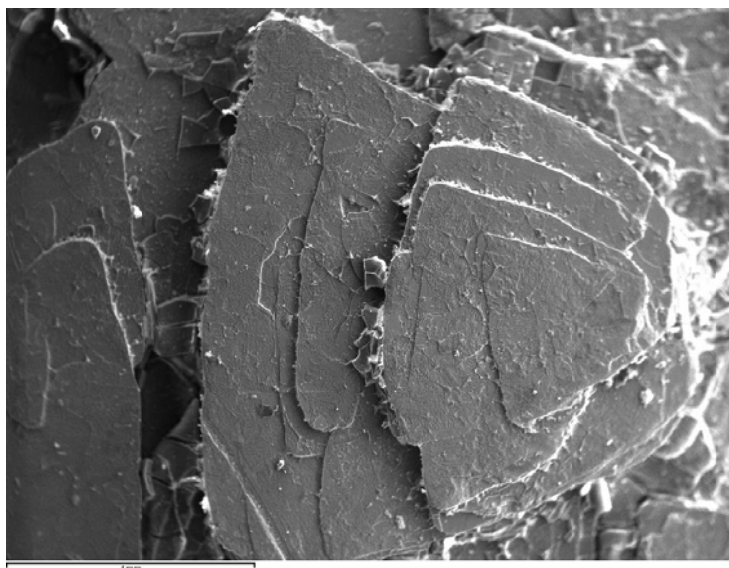


Рисунок 3 – Изображение во вторичных электронах.
Нарастающие треугольные в основании пластинки кроншtedтита

Цвет кроншtedтита болотно-зеленый до черного. Блеск стеклянный. Твердость – 6,4. Хрупкий. Излом под флюорит. Измеренная плотность $3,57 \text{ г/см}^3$; вычисленная - $3,544 \text{ г/см}^3$.

Химический состав. Анализы проводились на электроннозондовом микроанализаторе Superprobe JСХА-733 с использованием энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе зонда 25 нА, диаметре зонда 1-2 мкм (таблица 2). В качестве образцов сравнения были использованы: SiO_2 (Si); $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$ (Fe).

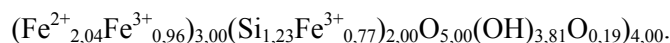
Таблица 2 – Химический состав (мас.%) кроншtedтита к (по 15 точкам)

№ анализа	Si	Fe	O	Σ*
1	8,63	50,95	24,43	84,01
2	8,82	51,87	24,91	85,60
3	8,20	51,29	24,03	83,52
4	8,49	51,56	24,44	84,48
5	8,47	52,29	24,63	85,39
6	8,71	51,80	24,77	85,28
7	8,64	50,19	24,22	83,04
8	8,57	50,84	24,33	83,74
9	8,35	49,97	23,83	82,14
10	8,60	51,77	24,63	84,99
11	8,39	51,90	24,43	84,72
12	8,61	51,33	24,52	84,47
13	8,50	52,23	24,64	85,37
14	8,34	50,59	24,00	82,93
15	8,52	51,08	24,34	83,93
Среднее	8,52	51,31	24,41	84,24

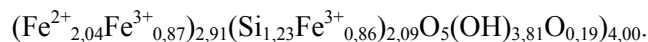
Примечание. Пористая рыхлая поверхность кроншtedтита и вхождение в структуру минерала кристаллизационной воды объясняет пониженное значение суммы элементов.

По данным химического анализа H_2O^- 0,30%; H_2O^+ 14,97%.

Кристаллохимическая формула кроншtedтита (расчёт по катионам $Si+Fe=5$) с учетом данных ЯГР-спектроскопии имеет вид:



Здесь в тетраэдрах кремний замещается трехвалентным железом, в октаэдрических позициях соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} \approx 2/1$. В пересчете по Бриндли:



ЯГР-спектроскопия. Определение валентности железа и относительное содержание Fe^{2+} и Fe^{3+} в образце минерала выполнено на мессбауэровском спектрометре MS-1104 (таблицы 3, 4, рисунок 4).

Таблица 3 – Мессбауэровские характеристики кроншtedтита

№	Имя	I_s , мм/с	Q_s , мм/с	S отн., %	G, мм/с
1	D Doublet_1	0,43	0,89	17	0,49
2	D Doublet_3	0,24	0,50	29	0,49
3	D Doublet_4	0,86	1,04	9	0,49
4	D Doublet_5	1,12	2,26	31	0,49
5	D Doublet_6	1,05	1,56	14	0,49

Примечание. I_s – изомерный сдвиг; Q_s – квадрупольное расщепление; S – относительное содержание; G – ширина линии.

Дублеты 1, 2 относятся к состоянию Fe^{3+} (46%), а дублеты 3–5 – к состоянию Fe^{2+} (54%).

Таблица 4 – Мессбауэровские параметры кроншtedтита

I_s , мм/с	Q_s , мм/с	Степень окисления
1,21	2,23	Fe^{2+}
0,23	0,52	Fe^{3+}
0,69	0,79	Fe^{2+}
1,16	1,70	Fe^{2+}
0,36	0,90	Fe^{3+}
0,36	0,60	Fe^{3+}

Примечание. I_s – изомерный сдвиг; Q_s – квадрупольное расщепление.

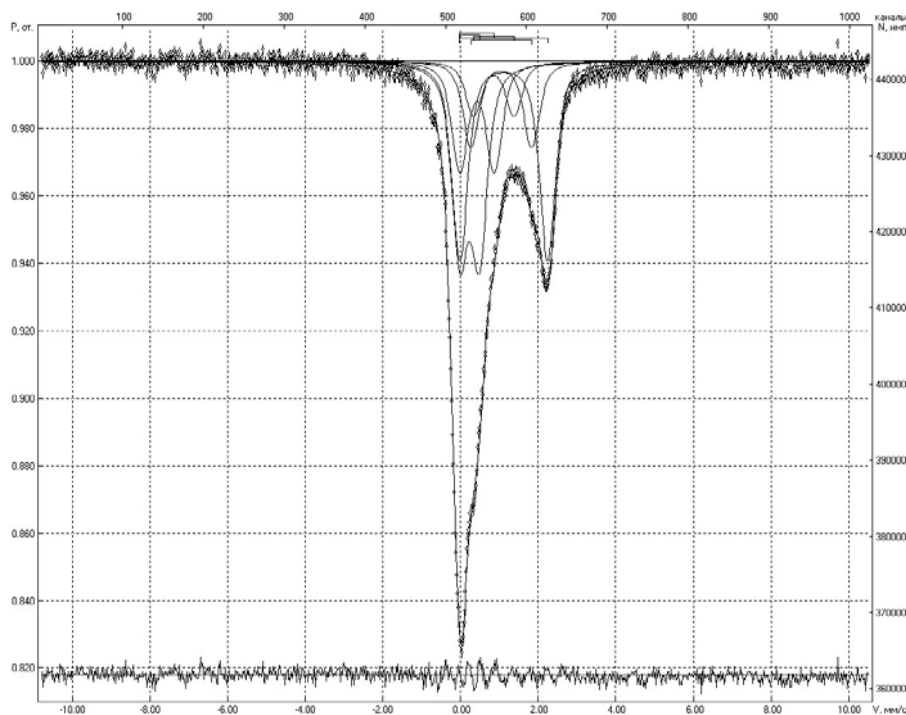


Рисунок 4 – Мессбауэровский спектр кронштедтита (аналитик А. Р. Бродский)

Наблюдаемые параметры мессбауэровского спектра кронштедтита позволяют сделать предположение, что структура образца близка к Cronstedtita (ASTM 17-0470).

По данным ЯГР-спектроскопии установлено соотношение $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 27/23$.

В ИК-спектре поглощения кронштедтита, полученном А.Р. Бродским в режиме «на просвет» на ИК-Фурье спектрометре ИМПАКТ 410, NICOLET, USA в диапазоне $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 5), присутствуют полосы с максимумами (см^{-1}): 452,0; 571,5; 633,9; 685,9; 753,4; сильной полосой 930,2 и 1028,9 (в виде плеча).

Наличие кристаллизационной воды в минерале подтверждается полосами в области $3600 - 3200 \text{ (см}^{-1}\text{)}$: 3253,5; 3466,6 см^{-1} .

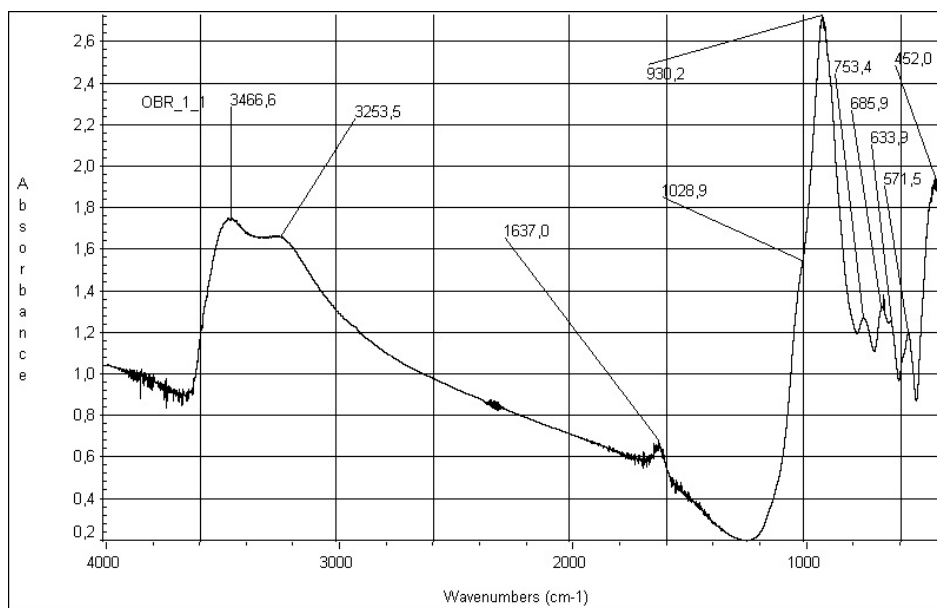


Рисунок 5 – ИК-спектр кронштедтита

Рентгеновская дифракция. Рентгенодифрактометрический анализ проведен на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4 с использованием $CuK\alpha$ – излучения и β -фильтра. Условия съемки дифрактограмм: напряжение 35 кВ, сила тока 20 мА. На рисунке 6 представлена первичная дифрактограмма кроншtedтита. Из-за весьма совершенной плоскости (001) спайности и текстурируемости порошковых препаратов пробоподготовка и съемка образцов потребовала специальных методических приемов (набивка в кювету без прессовки порошка пробы; использование спиртовой суспензии; просыпка через сито на подложку, смазанную вазелином; боковая загрузка пробы и т.д.) для уменьшения влияния ориентированности частиц минерала.

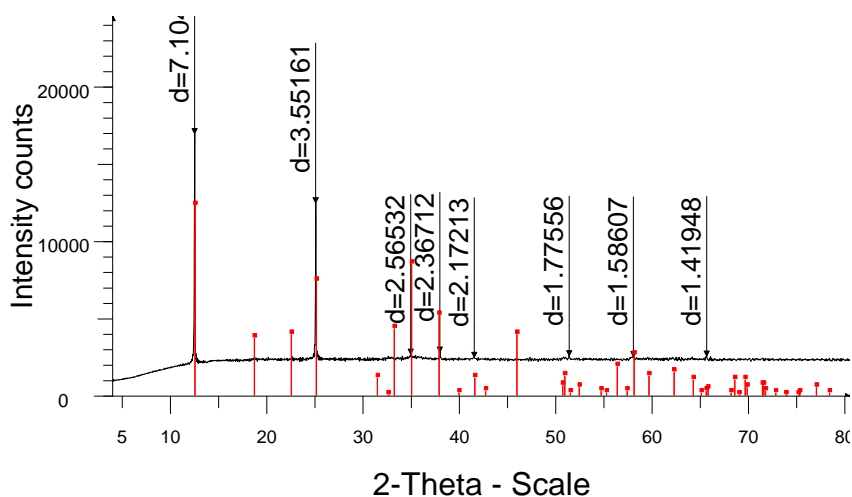


Рисунок 6 – Дифрактограмма кроншtedтита.
Квадратный маркер соответствует межплоскостным расстояниям кроншtedтита (Pattern PDF 76-2690)

Таблица 5 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав кроншtedтита

$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$	I , импульс	I , %	Минерал
12,449	7,10453	17001	100,0	Кроншtedтит
25,053	3,55161	12505	73,6	То же
34,948	2,56532	2667	15,7	«
37,982	2,36712	2803	16,5	«
41,541	2,17213	2465	14,5	«
50,875	1,79338	2527	14,9	«
51,422	1,77556	2558	15,0	«
58,112	1,58607	2512	14,8	«
65,730	1,41948	2543	15,0	«

Первоначально записывалась дифрактограмма пробы в обычном режиме регистрации в угловом интервале $4 - 90^\circ 2\theta$, шаг $0,02^\circ 2\theta$ со временем измерения 1 с (таблица 5). Обработка полученных данных проводилась с помощью EVA-programm. Дифрактограммы каждого образца обрабатывались по следующей схеме:

- первичная цифровая обработка включала в себя построение модельной дифрактограммы с применением Фурье – преобразования; уровень аппроксимации подбирался таким образом, чтобы не происходило снижения интенсивности и увеличения ширины отражений компонентов дублета $K_{\alpha 1} - K_{\alpha 2}$ рефлексов при заметном снижении флуктуаций фона;
- вычитание $K_{\alpha 2}$ – компоненты дублета;
- определение положения дифракционных максимумов и их интенсивностей;
- определение дифрактометрических характеристик установленных фаз в образцах: полной ширины на половине максимума рефлекса (FWHM); интегральной ширины рефлексов (I. Breadth);

положение центра тяжести рефлекса (Gravity C.) и соответствующего межплоскостного расстояния d (Gravity C.); площадь рефлекса (Net Area) с вычетом интенсивности фона.

Далее проводилось многократное сканирование выбранных угловых диапазонов в режиме накопления дифракционного сигнала. С учетом записи первичной дифрактограммы и результатов сканирования выбранных угловых диапазонов для определения положения диагностических рефлексов, составлена сводная таблица 6 угловых положений рефлексов, межплоскостных расстояний, интенсивностей рефлексов (отсчет в импульсах и в относительных %), hkl рефлексов, расчетное угловое положение и расхождений между измеренным и расчетным углами (Δ), изучаемого образца кроншtedтита.

Таблица 6 – Сводная таблица межплоскостных расстояний кроншtedтита

$2\theta^\circ$	$d, \text{Å}$	I , импульс	I , %	hkl	$2\theta_{\text{расч.}}^\circ$	Δ отклонение
12,449	7,10453	17001	100,0	001	12,455	-0,006
18,642	4,75591	19287s	<1	100	18,628	0,014
25,053	3,55161	12505	73,6	002	25,061	-0,008
32,615	2,74335	14928s	<1	110	32,559	0,056
33,048	2,70835	15048s	<1	гематит?		
34,971	2,56373	2667	15,7	$\bar{1} \bar{1} 1$	34,985	-0,014
37,996	2,36624	2803	16,5	003	37,985	0,011
41,53	2,1727	2465	14,5	$\bar{1} \bar{1} 2$	41,523	0,007
50,918	1,79195	2527	14,9	$\bar{1} \bar{1} 3$	50,875	0,043
51,419	1,77566	2558	15,0	004	51,433	-0,014
58,034	1,58803	2512	14,8	300	58,096	-0,062
59,61	1,54975	22180s	<1	301	59,671	-0,061
62,205	1,49118	22121s	<1	$\bar{1} \bar{1} 4$	62,208	-0,003
64,339	1,44678	21812s	<1	302	64,256	0,083
65,676	1,42052	2543	15,0	005	65,695	-0,019

Примечание. s – отсчет интенсивности после сканирования.

Дифрактометрические данные указывают на присутствие следов гематита. Приведенные результаты получены после записи порошковых дифрактограмм 4-х препаратов образца кроншtedтита с применением различных режимов регистрации и обработки измеренных дифрактометрических данных. По набору и положению дифракционных рефлексов структура исследуемого образца близка к данным кроншtedтита, приведенным в PDF 76-2690: Cronstedtite-1T из месторождения Roznava (Словакия). Кристаллы гексагональной сингонии с пространственной группой $P31m(157)$ и химической формулой: $\text{Fe}_3(\text{Si}_{1,56}\text{Fe}_{0,44})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [3].

Расчитанные по измеренной порошковой дифрактограмме параметры гексагональной кристаллической ячейки кроншtedтита: $a = 5,4954(22) \text{Å}$; $c = 7,1004(30) \text{Å}$; $V = 185,700(227) \text{Å}^3$; $c/a = 1,2921(11)$. Близкие значения параметров элементарной ячейки вышеупомянутого Cronstedtite-1T (PDF 76-2690) были определены для монокристалла: $a = 5,501 \text{Å}$; $c = 7,106 \text{Å}$; $V = 186,23 \text{Å}^3$; $c/a = 1,29177$.

Несколько уменьшенные значения параметров элементарной ячейки исследуемого кроншtedтита из Караобы согласуются с особенностями его кристаллохимического строения – частичным заполнением октаэдрических позиций атомами Fe^{3+} , причем величина $x = 0,87$, тогда как у Cronstedtite-1T (PDF 76-2690) значение $x = 0,44$.

Отжиг образца при температуре 1000°C приводит к разложению структуры кроншtedтита с образованием гематита. Остающаяся в пробе окись кремнезема SiO_2 находится в аморфном состоянии.

Термический анализ. Термический анализ образца на дериватографе Q-1000/D системы F.Paulik, J.Paulik и L.Erdey фирмы «МОМ» (Будапешт). Съемка осуществлялась в воздушной среде, в диапазоне температур 20-1000°C, режим нагрева - динамический ($dT/dt = 10$ град/мин), эталонное вещество – прокаленный Al_2O_3 . Идентифицирование компонентов порошковых проб проводилось по морфологиям термических кривых и численных значений интенсивностей эндо- и экзотермических эффектов с использованием сопряженных с ними термогравиметрических показаний ТГ-линий.

Термический анализ образца кронштедтита показал наличие в разных интервалах температур серий эндотермических эффектов, вызванных выходом из системы разноразвязанной воды, и выявил ряд проявлений экзотермической направленности, связанных с процессами окисления Fe-содержащего минерала и механической примеси углеродистого вещества.

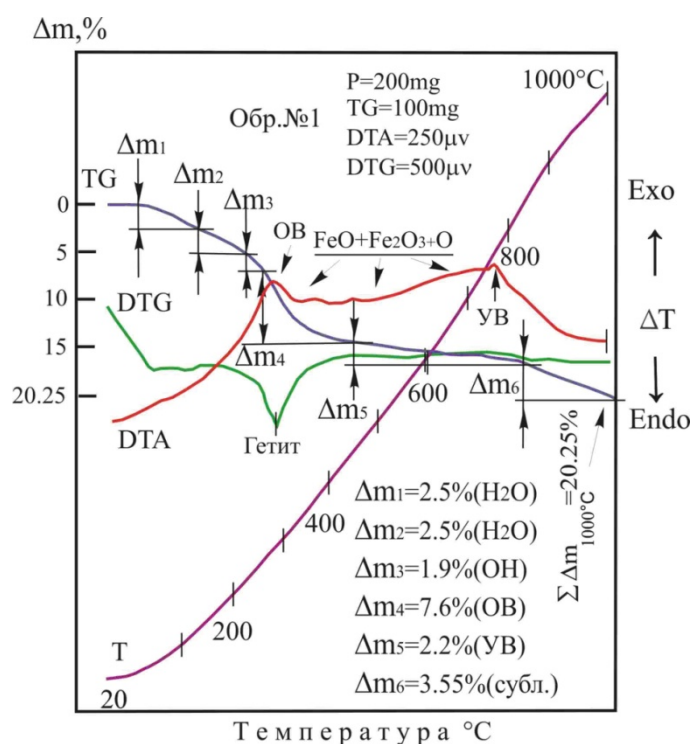


Рисунок 7 – Дериватограмма кронштедтита

Дегидратация минерала протекает в три этапа. Первый из них (50-130°C), связан с выходом из системы молекулярной формы воды (2,5%), второй (130-220°C) – вызван выбросом в атмосферу соединения H_2O (2,5%), обладавшего в структуре более жесткой связью, а третья ступень обезвоживания ($\Delta m(OH) \sim 1.9\%$), обнаруженная в пределах 220-440°C, принадлежит диссоциации кронштедтита (рисунок 7).

Вода в образце минерала удерживалась за счет избытка положительного заряда, что свидетельствует о потенциальной возможности системы принять в свой состав еще некоторую долю атмосферного кислорода.

Присутствие OH-группы в системе было обнаружено лишь при температуре выше 220°C. В кристаллической решетке минерала указанный гидрат скреплен более сильными связями, чем молекулы H_2O , что и определило завышенную температуру дегидроксилизации. В пределах 220-440°C система регистрирует на

DTA-кривой четко выраженный экзотермический эффект. Здесь совместно с деструкцией и окислением кронштедтита одновременно сгорает часть механической примеси углеродистого вещества. К такому заключению приводят факты, указывающие на совпадение времени, при котором наблюдается убыль веса системы (в промежутке 220-445°C) с хронологией прироста в ней теплоты формирования диоксида углерода из низших уровней его окисления.

Экзотермическое проявление, фиксируемое DTA-кривой в пределах 200-850°C, является главным фактором, определяющим наличие в системе значительного количества окисных форм железа, которые принадлежат к кронштедтиту. Такой широкий диапазон температур, внутри которого атмосферный кислород внедряется в структуру анализируемого минерала, указывает на существование в кристаллической структуре ряда акцепторных центров, стремящихся нивелировать избыток положительного заряда путем привлечения к себе молекул O_2 .

Здесь начальная стадия развития экзотермического эффекта (250-375°C), по-видимому, связана окислением лишь отдельной части железа в зернах кронштедтита. Переход в верхнюю ступень окисления железа протекает по поверхностям частиц с образованием защитной пленки вокруг не окисленной внутренней части зерна [4]. Дальнейшее (~400-850°C) привнесение тепла в систему обусловлено окислением оставшегося Fe^{2+} в зернах минерала.

Таким образом, поведение исследуемого образца кроншtedтита в условиях его динамического нагрева во многом сходно с процессом преобразования магнетита в гематит, что подтверждает рентгеновский анализ вещества после отжига при 1000°C. Путь такого перехода в силу наличия разных соотношений атомных весов железа и кислорода в стехиометрии минерала, должен быть не единственным. Подтверждение тому служит изменчивый рельеф ДТА-линии, описавшую траекторию экзотермического проявления между точками в 300 и в 750°C.

Заклучение. Приведенные результаты минералогического исследования первой находки кроншtedтита в рудах месторождения Караоба (Центральный Казахстан) с привлечением комплекса физических методов анализа (электроннозондовый микроанализ, ЯГР-спектроскопия, ИК-спектроскопия, рентгенодифрактометрический анализ, дифференциальный термический анализ) показали, что исследуемый минерал относится к 1:1 слоистым железистым силикатам, и дополнили минералогические, физические, химические и структурные характеристики. Полученная эмпирическая кристаллохимическая формула минерала указывает на частичное вхождение Fe^{3+} в позиции октаэдрического и тетраэдрического слоев, причем величина x равна 0,87 (по Бриндли), тогда как у близкого по значениям параметров элементарной ячейки, определенным для монокристалла Cronstedtite-1T (PDF #76-2690), значение $x = 0,44$.

Благодарность. Авторы выражают благодарность В. Ермоленко за консультации при подготовке статьи, А. Р. Бродскому и В. В. Яскевичу за проведение ЯГР- и ИК-исследований.

Работа проведена по гранту № 0514/ГФ-14-ОТ «Открытие новых минералов в Казахстане для глубокой переработки природного сырья» при финансовой поддержке комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кристаллические структуры глиняных минералов и их идентификации рентгена. Отредактирован Г.В. Бриндли и Г.Б. Брауном. 1980. - С.27-28.
- [2] Jeremolenko, V. (2002): Kara-Oba: Mineralogische Perle der Betpak-Ebene bei Dzhambul, Kasachstan. Lapis 27 (4), 13-34 + 50.
- [3] Хиблер Дж. // Eur. J. Mineral. (2006). .18. P.197.
- [4] Иванова В.П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Ленинград. 1974. 398 с.

REFERENCES

- [1] Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Edited by G.W. Brindley and G.B. Brown. 1980. P.27-28.
- [2] Jeremolenko, V. (2002): Kara-Oba: Mineralogische Perle der Betpak-Ebene bei Dzhambul, Kasachstan. Lapis 27 (4), 13-34 + 50.
- [3] Hybler J. //Eur. J. Mineral. (2006). Vol.18. P.197.
- [4] Ivanova V. P. and others. Thermal analysis of minerals and rocks. Leningrad. 1974. P.398.

ҚАРАОБА КЕНОРНЫНДАҒЫ (ОРТАЛЫҚ ҚАЗАҚСТАН) КРОНШТЕДТИТ

Г. К. Бекенова¹, Ж. Ж. Кусайнов, А. П. Слюсарев¹, В. Л. Левин¹, И. Б. Саматов¹,
Д. Б. Жексембекова¹, А. С. Кусенова²

¹Қ. И. Сатпаев атындағы геологиялық ғылымдар институты, Алматы, Қазақстан,

²Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті, Қазақстан

Тірек сөздер: минерал, химиялық құрамы, элементарлық ұяшықтың параметрлері, мессбауэр сипаттамасы, ИК-спектраскопиялық деректер, термикалық талдаудың деректері Қараоба кенорны, Қазақстан.

Аннотация. Қараоба кенорнындағы кроншtedтиттың бірегей үлгісінің физикалық және оптикалық қасиеттеріне сипаттама берілген. Минералдың химиялық құрамы, элементарлық ұяшықтың параметрлері, мессбауэр сипаттамасы, ИК-спектраскопиялық деректері, термикалық талдау мәліметтері келтірілген.

Поступила 21.07.2015 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://geolog-technical.kz/index.php/kz/>

Верстка Д. Н. Калкабековой

Подписано в печать 01.10.2015.
Формат 70x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
8,2 п.л. Тираж 300. Заказ 5.