

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 3, Number 416 (2017), 40 – 55

**MICRO- AND NANOSIZED MINERALS  
FROM VANADIUM-BEARING CARBONACEOUS-  
SILICEOUS SHALES OF NORTH-WEST KARATAU**

**G. K. Bekenova<sup>1</sup>, J. A. Alybayev<sup>2</sup>, V. L. Levin<sup>1</sup>, L. T. Boshkayeva<sup>2</sup>, C. K. Jumankulova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>LLP "Institute of Geological Sciences named after K. I. Satpayev", Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh National Research Technical University after by K. I. Satpaev, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: bekenova@mail.ru

**Keywords:** North-West Karatau, Balasauskandyk, Kurumsak, vanadium-bearing carbon-siliceous shales, microprobe analysis, electron microscopy, electron diffraction and X-ray analysis, mannardite, wakefieldite, mitryaevaite, nano-sized mineral (colloidal) aggregates, carbonaceous substance.

**Abstract.** Carbonaceous substance, micro-sized minerals: mannardite, wakefieldite, mitryaevaite and nano-sized mineral (colloidal) aggregates: alsiphosite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), karatauite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) from vanadium-bearing black shales of North-West Karatau are briefly described. Mannardite,  $\text{BaTi}_6(\text{V}^{+3}, \text{Cr}^{+3})_2\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$  was discovered in quartz-roscoelite net. Crystal size is 15-50 micrometer. Chemical analysis (wt.%) by electron microprobe gave BaO 18.53, TiO<sub>2</sub> 58.06, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.74, SiO<sub>2</sub> 0.41,  $\Sigma$  95.73. The seven strongest lines in the X-ray powder-diffraction pattern [ $d(\text{\AA})(hkl)$ ] for mannardite are: 3.221(10)(420), 2.487(7)(312), 2.256(4)(620), 2.227(5)(332), 1.889(5)(352), 1.691(4)(660), 1.395(4)(192). Chemical composition (wt.%) of wakefieldite: Ca 3,14; V<sup>5+</sup> 26,19; Y<sup>3+</sup> 36,09; Tb 0,30; Ho 0,52; Er 0,54; Tm 0,34; Yb 0,25;  $\Sigma$  67,37; empirical formula:  $(\text{Y}_{0,79}\text{Ca}_{0,15}\text{Ho}_{0,01}\text{Er}_{0,01})_{0,96}\text{V}_{1,04}\text{O}_{3,97}$ . Mitryaevaite  $\text{Al}_5(\text{PO}_4)_2[(\text{P},\text{S})\text{O}_3(\text{OH},\text{O})]_2\text{F}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 6,48\text{H}_2\text{O}$ , a secondary mineral from the alteration zone of carbonaceous, vanadium-bearing shales was presented. Physical and optical properties of colloidal aggregates: alsiphosite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), alsivaphosite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), karatauite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) are described. Their chemical analyses and morphology of particles by electron microprobe and transmission electron microscope (TEM) are obtained. The main concentrator of carbonaceous substance is lutaceous carbon-clay-siliceous shales, in which carbon 22-25 wt.%. There are three morphogenetic forms of carbonaceous substance: micro-sized carbon "rash", lenses (1,5-2,0 x 0,5 cm<sup>2</sup>) and rounded and rounded-elongated aggregates (0,08 до 0,5-0,6 мм) in black vanadium-bearing shales. Chemical composition (wt.%) of carbonaceous substance is presented.

УДК 553.464(574)

**МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ МИНЕРАЛЫ  
ВАНАДИЕНОСНЫХ УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТЫХ СЛАНЦЕВ  
СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КАРАТАУ**

**Г. К. Бекенова<sup>1</sup>, Ж. А. Алыбаев<sup>2</sup>, В. Л. Левин<sup>1</sup>, Л. Т. Бошкаева<sup>2</sup>, С. К. Джуманкулова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ТОО «Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева», Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>НАО «Казахский национальный исследовательский технический университет им. К. И. Сатпаева», Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** Северо-Западный Каратау, Баласаускандык, Курумсақ, ванадиеносные углеродисто-кремнистые сланцы, электроннозондовый микроанализ, электронная микроскопия, электронографический и рентгеноструктурный анализы, маннардит, узкфилдит, митряеваит, наноминеральные коллоидные образования, углеродистое вещество.

**Аннотация.** Дано краткое описание углеродистого вещества, а также микроразмерных минералов ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев СЗ Каратау: маннардита, узкфилдита, митржеваита, наноминеральных коллоидных образований (алсифоситы, алсифафоситы, каратауиты), выявленных и изученных благодаря применению комплекса современных методов исследования.

**Введение.** Известно, что ванадий имеет относительно высокое содержание в земной коре, но концентрация этого элемента редко когда образует самостоятельные месторождения. В природных условиях его накопление связано с формированием некоторых магматических, осадочных и инфильтрационных месторождений, в которых ванадий накапливается совместно с другими элементами, создавая комплексные магматические титаномагнетитовые, осадочные бурожелезняково-лептохлоритовые, россыпные ильменито-рутиловые, магнетит-циркон-ильменитовые, инфильтрационные ванадиевые и медно-свинцово-цинковые месторождения. Анализируя всю совокупность данных по ванадиеносности различных природных комплексов Казахстана, исследователи стали относить к собственно ванадиевым широко распространенные породы, объединяемые под общим названием «чёрные сланцы». Впервые ванадиеносность чёрных сланцев из района Киякты-Байконур была установлена в 1937 г. К. И. Сатпаевым. Позднее, в процессе проведения широких разведочных, поисково-съёмочных работ и минералогического изучения в Казахстане были выявлены рудные поля сланцевой серии с высоким содержанием ванадия: Северо-Западный Каратау (Баласаускандык, Курумсақ), Центральный Каратау (Чаян), Таласский Алатау (Жебағлы), Жонгарский Алатау, Западное Прибалхашье, Кендыктас, Шынғыс, Жетықара и др. [1].

Исследователями была отмечена отличительная черта черносланцевых ванадиеносных отложений: один и тот же комплекс элементов с разницей в их количественных соотношениях. Главными и постоянно присутствующими элементами здесь являются ванадий, молибден, серебро, висмут, редкоземельные элементы, фосфор, барий и углерод.

Детальное минералогическое изучение ванадиеносной пачки Северо-Западного Каратау, проводимое Е. А. Анкинович, начиная с 1941 г., а позднее ее учениками позволило установить здесь свыше 160 минералов, из которых 13 являлись новыми минеральными видами [2, 3]. Большое количество минералов обусловлено, с одной стороны, широким спектром элементов, входящих в состав пород формации, с другой – своеобразием химизма процессов их формирования, где на более ранние диагенетические минеральные ассоциации наложены парагенезисы минералов метаморфического перераспределения вещества, а в выходах сланцев формации и минеральный комплекс коры выветривания.

Основными минералами первичных руд в порядке распространенности являются кварц и его разновидности, опал, гидромусковит, пирит, серицит, роскоэлит, кальцит, доломит, а также углеродистое вещество (УВ). В целом указанные минералы составляют 93-96% объема минеральной массы сланцев формации. Минералы кремнезема являются наиболее распространенными в породах углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации, на что указывает среднее содержание равное 82–85%. Из минералов, являющихся характерными для ванадиеносной пачки, установлены апатит, ванадийсодержащий мусковит, фенгит, сульванит, монтрозеит, даттонит, молибденит, барит, патронит. Среди редко встречающихся минералов определены *самородные*: золото; *сульфиды, сульфосоли, оксиды, силикаты*: арсенопирит, халькопирит, пирротин, ильменит, галенит, магнетит, альбит, циркон, титанит, ортит, эпидот, цоизит, клиноцоизит, турмалин, актинолит, тальк, клинохлор, пеннин, черныхит; *фосфаты, ванадаты*: крадаллит, корвусит; *сульфаты*: ангидрит и др. [2].

Минеральный состав ванадиеносной пачки, подвергшейся процессам выветривания: кварц, халцедон, опал, гидрослюда, галлуазит, аллофаны, каолинит, монтмориллонит. К характерным минералам зоны гипергенеза нами отнесены фольбортит и минералы, изученные с применением аналитических методов исследования и выявлением структурных характеристик: вторичная слюда –  $V^{4+}$ -Ва-фенгит\*, ванадиевые бронзы с казахстанитом\*, штейгерит, ванацит, альванит,

---

\* Новые минеральные виды, утвержденные Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (бывш. КНМ НМ ММА), и разновидности, установленные в ванадиеносных сланцах сотрудниками ИГН им. К. И. Сатпаева и Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана (г. Москва) с помощью современных методов исследования за последние 15 лет.

анкиновичит\*, сатпаевит, курумсакиит, гучевичит. Редко встречающиеся гипергенные минералы: гипс, гетит, гиббсит, опал, малахит, самородная медь, повелит, карбонат-цианотрихит, спанголит; монтгомерит, миниюлит, горсейксит, спанголит, монтгомерит, а также новые разновидности минералов: карбонат-цианотрихит, железистый монтгомерит, сульфат-крандаллит; оксиды и гидроксиды: куприт, пиролюзит, тенорит, вторичный кварц, халцедон, опал, лепидокрокит, гетит, псиломелан, гиббсит, брусит; силикаты: коловратит, хризоколла, Zn-Ni – монтмориллонит, виллелит; ванадаты: уэкфилдит, ванадинит, алюмованадаты; фосфаты: карбонатапатит, варисцит, железистый варисцит, самплеит, сульфат-крандаллит, крандаллит, дельтаит, миниюлит, горсейксит, митржеваит\*; карбонаты: кальцит, арагонит, малахит, азурит, аурихальцит, смитсонит, церуссит, алюмогидрокарбонат; сульфаты: барит, англезит, гипс, тенардит, мелантерит, халькантит, ярозит, алунит, алюминит, метаалюминит, базальюминит, цинковый халькоалюминит\*, алюмоген, калиевые квасцы, спанголит, брошантит; арсенаты: Al-Cu-сульфатоарсенат\*.

Проводимые в последнее время разработка и внедрение технологии переработки ванадиеносных руд с содержанием УВ месторождений Баласаускандык и Курумсака требуют продолжения комплексных исследований, направленных на доизучение на современном уровне минералогического состава и свойств руд совместно со специалистами – минералогами.

**Объекты и методы исследований.** При изучении одиночнораеянных микроразмерных зёрен (рисунок 1) или агрегатов минералов в виде микровыделений, налётов, присыпок и пленок, состоящих из микрочастиц, возникают трудности в получении достаточного количества мономинерального вещества для исследования. В таких случаях нами использованы локальные методы анализа: электроннозондовый микроанализ (микроанализатор JСХА-733 с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY), просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия (просвечивающий электронный микроскоп JEM-100СХ), электронографический (электронограф ЭМР-100М) и рентгенструктурный анализы (РКД), ИК-спектроскопия (спектрофотометр Sресорd-75IR) и др.



Рисунок 1 – Микроразмерное зерно амальгамы серебра в V<sup>4+</sup>-Ba-фенгите. Углеродисто-кремнистые сланцы. Баласаускандык. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Аналитик В. Л. Левин

Figure 1 – Microparticle of silver amalgam in V<sup>4+</sup>-Ba-phengite. Carbon-siliceous shales. Balasauskandyk. BEI. Analyst V. L. Levin

Химический состав микроминералов изучали как электроннозондовым микроанализом, а если удавалось под бинокляром отобрать достаточное количество, так и традиционными методами «мокрой» химии на микронавесках мономинеральных образцов.

Структурные исследования микроминералов проводили дифракционными методами рентгенографии, электронографии и электронной микроскопии. Рентгеновский анализ становится неинформативным в том случае, если образцы «рентгеноаморфны», то есть, или размеры зёрен в них менее 1 мкм, или в них полностью отсутствует структурная упорядоченность. В этом случае на помощь приходит просвечивающая электронная микроскопия.

Минералы, представленные неизометричными частицами, сложно изучать методом рентгеновской дифрактометрии, так как частицы располагаются наиболее развитой гранью или осью удлинения параллельно плёнке-подложке и образуют текстурированные препараты. Для их исследования применяют метод электронографии. В отличие от рентгеноструктурных методов, при использовании которых препараты не претерпевают каких-либо изменений в приборах, электронномикроскопические и электронографические исследования, проводимые в условиях высокого вакуума, сопровождаются структурной перестройкой неустойчивых водных минералов. В дальнейшем, с помощью структурной информации, переданной дифракционными характеристиками на точечных и кольцевых электронограммах, электронограммах от косых текстур, порошковых рентгенограммах и рентгенограммах от монокристаллов, зная химический состав, можно решить главный вопрос структурных методов: полностью расшифровать кристаллическую структуру минерала. Изучение микроминералов современными методами подробно освещено в работах авторов [3-5].

Объектами исследований стали микро- и наноразмерные минералы ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев: маннардит, уэкфилдит, митриваит, наноминеральные коллоидные образования: алсифоситы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), алсивафоситы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), каратауиты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), выявленные и изученные благодаря применению современных методов исследования, а также углеродистое вещество (УВ). Полученная информация о формах вхождения редких элементов в микроминералы важна для геологов и технологов-обогащителей, так как способствует пониманию генетических аспектов образования рудного горизонта и полному извлечению полезных компонентов.

**Маннардит**  $\text{BaTi}_6(\text{V}^{+3}, \text{Cr}^{+3})_2\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , редкий сложный оксид из группы криптомелана. Минерал был сравнительно недавно открыт на двух местонахождениях Канады: в кварц-карбонатных жилах, секущих глинистые сланцы и песчаники в Rough Claims, Британская Колумбия и в образцах из полиметаллического месторождения, Brunswick, Bathurst, Нью-Брансуик; почти одновременно в похожей на Brunswick ассоциации близкий минерал, но не содержащий воды и (ОН)-групп, найден на серебрянном месторождении Kantsi, провинции Сычуань, Китай [6]. Позже минерал был описан в верхне-силурийских – нижнедевонских сланцах Южного Кыргызстана [7]. В ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцах целого ряда объектов: на Баласаускандыке и Курумсаке, а также на месторождениях Кара-Танги и Кара-Чагыре (Южный Кыргызстан) маннардит был впервые определен и изучен сотрудником Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана (Москва) В. Ю. Карпенко [8].

На Баласаускандыке при изучении кварц-роскоэлитовой сетки ванадиеносной пачки маннардит был выявлен в виде скоплений, достигающих более 100 мкм. Размер его индивидов составляет от 15–50 микрон (рисунок 2). В аншлифах часто встречаются квадратные сечения кристаллов. Иногда наблюдаются скопления его в виде цепочек, протягивающихся либо вдоль центральных частей прожилков шестоватых агрегатов кварца, либо вдоль зальбандов прожилков. В некоторых местах породы выделения эти настолько обильны, что видны невооруженным глазом и придают общий сероватый фон кварцу. В ассоциации с маннардитом, помимо шестоватых выделений ванадийсодержащего мусковита, тесно срастающегося с кварцем, встречен барит, а также ряд редкоземельных фосфатов, предположительно группы рабдофана: рабдофан-(Ce), -(La), -(Nd), чёрчит-(Y), а так же ванадийсодержащий оксид титана, предположительно рутил (содержание V 1,25%) [8].

Качественно маннардит установлен также в кварцевой сетке из отвалов штольни на Курумсакском месторождении в ассоциации с чернышитом, ванадийсодержащим мусковитом и баритом. Таким образом, минерал оказался весьма распространённым в различных участках ванадиеносных сланцев СЗ Каратау.

Химический состав маннардита из различных месторождений сведён в таблицу 1.

Для маннардита характерна изоморфная примесь хрома, которая ведет к непрерывному изоморфному ряду вплоть до образования хромового аналога – редлиджита  $\text{BaTi}_6\text{Cr}^{+3}_2\text{O}_{16} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , описанного Штрунцем (Strunz, 1961). В образцах из Кара-Танги содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 2,46%. В составе образцов маннардита из Баласаускандыка и Курумсака, а также из Кара-Чагыра хром практически отсутствует.

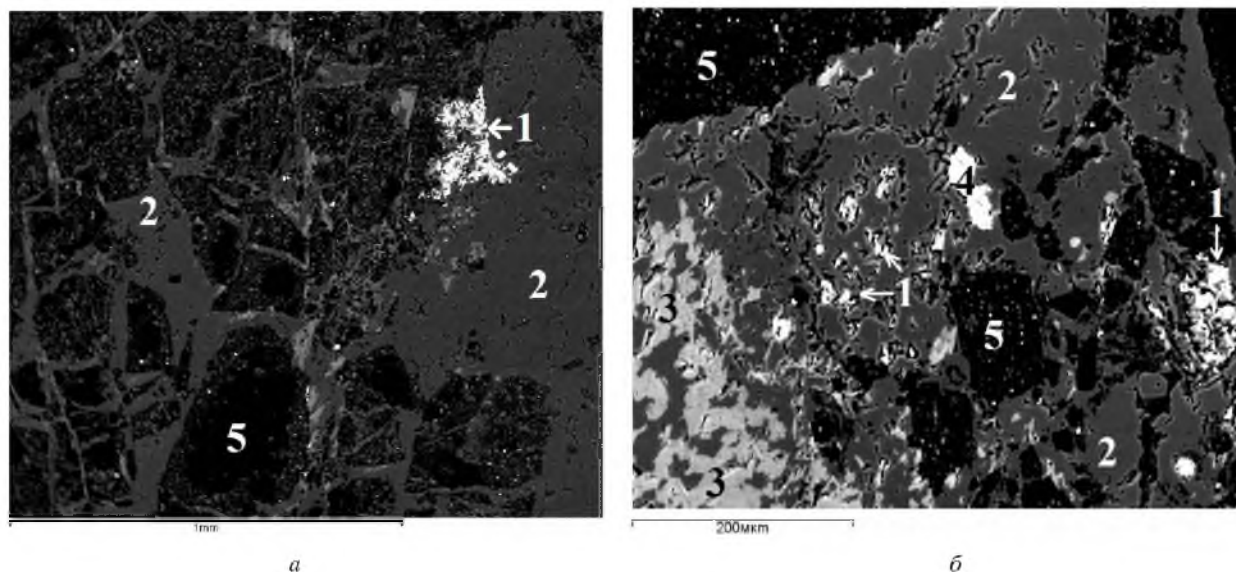


Рисунок 2 – Микровыведения маннардита (1) в углеродисто-кремнистой матрице – а; маннардит (1) в ассоциации с кварцем (2),  $V^{4+}$ -Ва-фенгитом (3), баритом (4) и УВ (5) – б. Баласаускандык. Изображения в обратнорассеянных электронах (состав). Аналитик В. Л. Левин

Figure 2 – Microaggregates of mannardite (1) in carbon-siliceous matrix – a; mannardite (1) in association with quartz (2),  $V^{4+}$ -Ba-phengite (3), barite (4) and carbonaceous compound (5) – б. Balasauskandyk. BEI. Analyst V. L. Levin

Таблица 1 – Химический состав (мас. %) маннардита из различных месторождений Казахстана и Средней Азии

Table 1 – Chemical composition (wt. %) of mannardite from different deposits of Kazakhstan and Middle Asia

Компоненты	1	2	3	4	5	6
BaO	18,32	18,37	16,84	18,41	18,53	19,27
TiO <sub>2</sub>	58,54	58,95	59,18	58,85	58,06	58,69
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,25	16,27	19,53	18,75	18,74	18,43
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,29	2,46			0,00	1,78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20				0,00	0,00
K <sub>2</sub> O					0,00	0,00
SiO <sub>2</sub>					0,41	
Сумма	95,60	96,04	95,55	96,02	95,73	98,17
Расчет на O = 16 атомов						
Ba <sup>+2</sup>	0,98	0,97	0,89	0,98	0,99	1,01
Ti <sup>+4</sup>	5,98	5,99	5,98	5,99	5,92	5,88
V <sup>+3</sup>	1,77	1,76	2,10	2,03	2,04	1,97
Cr <sup>+3</sup>	0,25	0,26			–	0,19
Fe <sup>+3</sup>	0,02	–			–	–
Si <sup>+4</sup>					0,06	

Примечания:

\* Расчет получен для теоретического содержания канальной H<sub>2</sub>O = (2-Ва, *apfu*).

1–2 – Углеродисто-кремнистый сланец из отвалов штольни. Кара-Танги. Южный Кыргызстан;

3 – Углеродисто-кремнистый сланец из отвалов расчистки. Кара-Чагыр. Южный Кыргызстан;

4 – Кварц-роскоэллитовая сетка. Баласаускандык.

1–4 – Samscan-4D, EDS Link, 20 кВ, 4 нА. Аналитик В. Ю. Карпенко.

5 – Кварц-роскоэллитовая сетка. Баласаускандык.

ЖСА 733, EDS INCA ENERGY, 15 кВ, 25 нА. Аналитик В.Л. Левин

6 – Южная Киргизия (материалы Даудинской партии ЮКГРЭ, г. Ош).

Аналитик И. М. Куликова [7].

Для маннардита из Баласаускандыка была получена дебаграмма, идентичная типовым для маннардита и редлиджеита (таблица 2). Почти полную идентичность рентгенограмм отмечали еще J.D. Scott и G.P. Peatfield [6]. Они провели работу по рентгеновскому сравнению двух минералов, которая показала, что основным отличием в рентгенограммах является наличие рефлексов 200, 220 и 440 в редлиджеите и отсутствие их в маннардите. Ни в одном образце маннардита ими не были зафиксированы эти рефлексы, даже при достаточной длительной экспозиции. Напротив, в редлиджеите эти линии имелись, причём возможное загрязнение материала хромсодержащим клинохлором, который находится в ассоциации с редлиджеитом, исключалось благодаря контролю за составом изучаемого вещества на микронзондовом анализаторе. Кристаллическая структура маннардита была расшифрована Szymánski в 1986 г. [9]. Порошкограмма маннардита из Баласаускандыка содержит слабый 220 рефлекс с межплоскостным расстоянием 5,04 Å, запрещённый для маннардита, а диагностический рефлекс 200 с  $d_{\text{расч.}} = 7,18 \text{ Å}$  при этом отсутствует.

Таблица 2 – Результаты расчета дебаграммы маннардита (1), (2) и редлиджеита (3)

Table 2 – X-ray powder diffraction data for mannardite (1), (2) and redledgeite (3)

1		2		3		hkl
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	
		–	–	20	7,10	200
1 диф.	5,04	–	–	5	5,05	220
2	3,580	20	3,587	50	3,570	400
10	3,221	100	3,201	100	3,195	420
1	2,944	10	2,836	30	2,831	112
		–	–	10	2,536	440
7	2,487	70	2,473	60	2,470	312
4	2,256	30	2,264	30	2,257	620
5	2,227	50	2,224	40	2,217	332
		10	2,031	30	2,033	152
2	1,974	20	1,985	30	1,985	460
5	1,889	70	1,887	50	1,885	352
3	1,800	5	1,792	20	1,788	800
2 диф.	1,764	5	1,737	20	1,735	820
4	1,691	50	1,690	40	1,685	660
5	1,585	80	1,586	60	1,583	732
		20	1,475	30	1,474	004
		5	1,452	20	1,448	572
4	1,395	40	1,394	50	1,393	192
		20 диф.	1,341	20	1,339	424, 392
		20 диф.	1,332	20	1,325	10.4.0, 772
2 диф.	1,257	–	–	10	1,234	624
		10	1,192	10	1,193	12.0.0
		10	1,156	10	1,154	11.3.2, 972
		10	1,139	–	–	804
		10	1,119	20	1,117	10.8.0
3	1,113	20	1,111	20	1,109	664
		10 диф.	1,070	–	–	12.6.0
2	1,028	10	1,030	20	1,027	13.1.2, 7.11.2
3	1,011	10	1,010	10	1,007	3.13.2

Примечания: диф. – диффузный рефлекс;  
 1 – Маннардит. Баласаускандык, обр. 5181.  $Fe_{K\alpha}$ -излучение, Mn-фильтр. Аналитик В. Ю. Карпенко;  
 2 – Маннардит. Rough Claims. Брит. Колумбия. Канада. Голотип [6];  
 3 – Редлиджеит. Red Ledge. Калифорния. США. Голотип (USNM 95846) [6].

Обнаружение маннардита в ванадиеносных сланцах позволило исследователям сделать заключение о генезисе минерала, так как находки маннардита и редлиджита связаны, как правило, с гидротермальными жилами рудных месторождений [6].

Отличительной чертой ванадиеносных сланцев является обилие в них сетки тонких прожилков, сложенных параллельно-шестоватым кварцем и роскоэлитом. Образование их связывают с процессами метаморфической дифференциации вещества. Находка маннардита в углеродисто-кремнистых сланцах свидетельствует о том, что концентрирование трехвалентного ванадия при мобилизации его метаморфогенными «псевдогидротермами» осуществлялось не только в слюдах (ванадийсодержащий мусковит, роскоэлит, черныхит) [10], но так же и в маннардите. В. Ю. Карпенко отметил, что процесс дифференциации вещества, по всей вероятности, наиболее активно протекал на месторождениях СЗ Каратау, где выделения этого минерала, как и ванадийсодержащего мусковита, и редкоземельных фосфатов более обильны, чем в южно-киргизских местонахождениях. Находка маннардита в похожей ассоциации на Кара-Чагыре и Кара-Танги говорит об общности процессов, происходивших на огромной территории.

**Уэкфилдит  $YVO_4$ .** Наличие редкоземельных элементов (РЗЭ) в ванадиеносных сланцах Большого Каратау постоянно подтверждалось спектральным анализом. Основными носителями РЗЭ являются редкоземельные фосфаты. Но при детальном изучении ванадиеносной пачки была выявлена совершенно иная форма нахождения РЗЭ.

Впервые иттриевый ванадат уэкфилдит был найден на месте гранитного пегматита близ озера Уэкфилд, Квебек в Канаде [11]. Образцы минерала были встречены в нескольких точках отработанного и частично затопленного карьера Эванс-Лу: в кварцевой зоне, гигантской пертит-кварцевой зоне и в отвалах. Во всех образцах минерал наблюдался в тесной ассоциации с кварцем и монтмориллонитом. Он также встречался с гелландитом, фторапатитом-(Y), торогуммитом, фергусонитом, ксенотимом. В богатой минерализации пегматита Эванс-Лу было встречено 60 идентифицированных и 9 неидентифицированных минералов, среди которых минералы содержащие ванадий и/или РЗЭ: апатит-(Y), сфен-(Y), спессартин-(Y), тенгерит, циркон, актинолит с диопсидом, алланит с включениями ураноторита, андрадит и др. По предположениям Miles и др. [11] о происхождении этого необычного для данных мест минерала ванадий и иттрий поступали и были отложены остаточными гидротермальными растворами, связанными с пегматитовым процессом. Однако, тесной ассоциации уэкфилдита с хорошо ограниченными иттриевыми минералами, такими как фергусонит и гелландит, замечено не было. По этой причине было высказано предположение, что уэкфилдит является вторичным продуктом по первичному ванадийсодержащему иттриевому минералу. Интересно, что первичные ванадиевые минералы на пегматите Эванс-Лу не были выявлены.

При изучении образцов углеродисто-кремнистых сланцев из Баласаускандыка в лаборатории Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана были встречены микровыделения уэкфилдита состава (мас.%): Ca 3,14;  $V^{5+}$  26,19;  $Y^{3+}$  36,09; Tb 0,30; Ho 0,52; Er 0,54; Tm 0,34; Yb 0,25;  $\Sigma$  67,37. Эмпирическая формула минерала имеет вид:  $(Y_{0,79}Ca_{0,15}Ho_{0,01}Er_{0,01})_{0,96}V_{1,04}O_{3,97}$ .

Позже, при изучении образца сатпаевита в лаборатории Института геологических наук им. К. И. Сатпаева, нами были обнаружены микровыделения уэкфилдита, в ассоциации с сатпаевитом и K-Zn-V-Fe-фазой, не содержащие РЗЭ. Рассчитанная его эмпирическая формула:  $(Y_{0,78}Ca_{0,22})V_{1,09}O_{4,12}$ . Размеры микровыделений не превышают 20 мкм (рисунок 3).

Вопрос образования минерала остаётся открытым. Хотя уэкфилдит встречен в сланцах, затронутых выветриванием, скорее всего, кристаллизация минерала могла осуществляться в процессе перераспределения вещества при метаморфических преобразованиях при повышенной температуре и вариации рН значений, чем в условиях гипергенеза, при которых источниками РЗЭ и ванадия, по-видимому, явились фосфаты и ванадиевые сульфиды – патронит и сульванит.

**Митряеванит  $Al_5(PO_4)_2[(P,S)O_3(OH,O)]_2F_2(OH)_2(H_2O)_8 \cdot 6,48H_2O$**  – водный минерал впервые встречен нами в подвергшихся частичному выветриванию углеродисто-кремнистых сланцах и утвержден КНМ НМ ММА в 1996 г. как новый минеральный вид [12, 13].

Минерал образует тончайшие мучнистые налеты на стенках трещин пород, выполняет тонкие субпараллельные или сложноветвящиеся прожилки. Реже (в рыхлых продуктах изменения сланцев) минерал отмечается в форме нодулей и округлых стяжений с бугорчатой поверхностью.



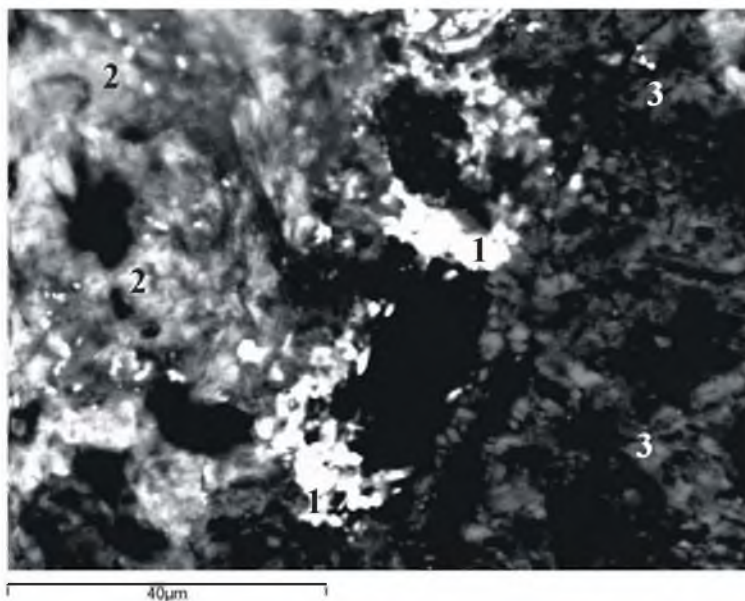


Рисунок 3 – Микровыделения уэкфилдита (1) в ассоциации с K-Zn-V-Fe- фазой (2) и сатпаевитом (3). Баласаускандык. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Аналитик П. Е. Котельников

Figure 3 – Microaggregate of wakefieldite (1) in association with K-Zn-V-Fe- phase (2) and satpaevaite (3). Balasauskandyk. BEI. Analyst P. E. Kotel'nikov

Митряеваит тонкозернистый (размер кристаллов 0,01-0,04 мм), внешне агрегаты минерала напоминают мучнистый гипс. Микроскопически же наблюдаются прозрачные вытянутые зерна с отношением длины к ширине кристаллов порядка 6:1. Обычно они образуют субпараллельные сростки (рисунок 4).

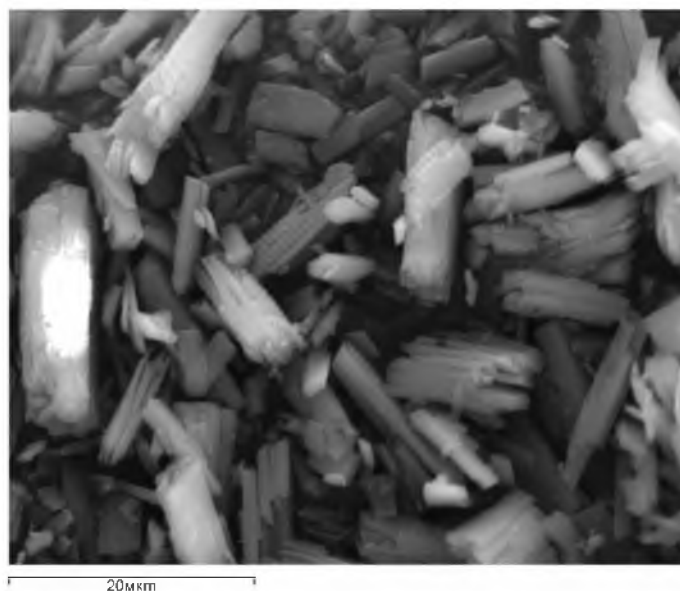


Рисунок 4 – Сростки микроразмерных вытянутых кристаллов митряеваита. Баласаускандык. Изображение во вторичных электронах. Аналитик В. Л. Левин

Figure 4 – Intergrowths of micro-sized elongated crystals of mitryaevaite. Balasauskandyk. SEI. Analyst V. L. Levin

Полное описание минерала с оптическими характеристиками, его химический состав, структурные параметры, данные термического анализа, ИК-спектроскопии и др. приведены в работах [12–15]. При структурном изучении митряеваита с триклинной элементарной ячейкой возникла



проблема: в условиях вакуума, необходимого для работы электронного микроскопа и электронографа, происходили структурные изменения, связанные с выходом кристаллизационной воды, приводящие к сжатию элементарной ячейки и изменению параметра  $c$  и углов  $\alpha$ ,  $\beta$ . Проблема была решена при полной расшифровке кристаллической структуры минерала [13].

**Наноминеральные коллоидные образования: алсифоситы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), алсивафоситы ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), каратауиты ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).**

Стекловидные образования, о которых идёт речь, исследователи называли коллоидными минералами и отмечали присущие им общие характеристики: стекловатый облик, раковистый излом, обилие трещин дегидратации и тончайших пустот, создающих в отдельных агрегатах своеобразную опалесценцию и гигроскопичность, высокую отдачу воды на поверхности образцов с распадом их на ряд остроугольных кусочков, бесструктурное натёчно-колломорфное или микроглобулярное сложение агрегатов, их изотропность и рентгеноаморфность. Также отмечалась их однородность, выражающаяся в однотипности окраски, характере блеска, твердости, удельного веса и показателей преломления. В этих образованиях дисперсионная среда - слабосвязанная вода достигает 35–45% от общего веса и выделяется в температурном интервале от 0 до 350 °С [16, 17].

Цвет отдельных разностей меняется от водяно-прозрачного, белого, желтоватого, голубого, зеленого до коричневых, красно-коричневых тонов для образований, содержащих железо. Характерно, что разности, несущие в значительном количестве фосфор или чистые алюмофосфаты имеют желтоватую, желтовато-зеленую, сине-зеленую и ярко-зеленую окраску. Физические свойства обычные. Плотность в зависимости от содержания воды и железа изменяется в пределах 1,81–2,17 г/см<sup>3</sup>. Показатель преломления для прозрачных аллофанов 1,448(2) до 1,470(2); для ферриаллофанов и фосфатных аллофанов повышается до 1,506(2). У ряда же алюмофосфатов повышается до 1,523.

По минералогическим сборам было проведено большое количество химических анализов, которые показали, что по составу рассматриваемые образования представляют собой все разности от «чистых» аллофанов до «чистых» алюмофосфатов. В работе [17] приведены пределы содержания основных компонентов по 19 пробам. По результатам химического анализа (мас. %):  $\text{SiO}_2$  от 1,00–5,1 до 29,82;  $\text{P}_2\text{O}_5$  от 3,50 до 25,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 18,00 до 36,17;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от следов до 9,31;  $\text{V}_2\text{O}_5$  от следов до 1,43;  $\text{H}_2\text{O}^+$  от 33,05 до 41,8. Спектральными анализами отмечены следующие примеси (в %): медь – 0,03–1,00; цинк – 0,05–0,30; хром – 0,01–0,10; молибден – 0,01–0,03; никель – 0,08–0,10. По химическому составу образования ванадиеносных отложений Каратау были разделены Е. А. Анкинович на четыре группы: 1. Аллофаны, ферриаллофаны, в составе которых преобладают главные элементы Al, Si,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2. Алфоситы с Al, P,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 3. Алсифоситы и алсивафоситы с входящими в их состав основными элементами: Al, Fe, Si, V, P,  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4. Образования под названием каратауиты основными элементами: Al, Fe, S, P,  $\text{H}_2\text{O}$ . В пределах указанных групп основные элементы, как правило, находятся в разных соотношениях. Все указанные образования являются типичными представителями коры выветривания. Наибольшее количество криптокристаллических скоплений наблюдается непосредственно под делювием до глубины 2–3 м. Нижняя граница развития, обычно не опускается глубже 20–30 м (СЗ Каратау) и лишь в районах с более развитой корой выветривания достигает 60–70 м (Домбралы). Замещению подвергаются все разности пород за исключением фтанитов, халцедонолитов, микрокварцитов. Наиболее интенсивно процесс новообразования наблюдается на контакте контрастных по химизму пород, в которых, по-видимому, происходила резкая смена обстановок, а именно доломитов, доломитовых известняков, карбонат-тремолитовых сланцев с пелитолитовыми и пелоалевролитовыми сланцами, несущими сульфиды. Формы сложений весьма разнообразны – от механических неправильных участков, тончайших прожилков, корочек до гнезд и карманов в 1–1,5 м [16].

Развитию этих образований способствовало обилие в ванадиеносных сланцах, подвергшихся выветриванию, пирита и УВ, а также наличие тонких прослоек сланцев разного состава в складках высшего порядка, способных в местах перегибов задерживать высококонцентрированные растворы. Пирит и УВ при разложении обогащали растворы зоны окисления такими активными агентами выветривания, как ионы  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{PO}_4)^{3-}$ . В перемежающихся экранирующих прослоях сланцев в условиях аридного климата (в летнее время на солнце температура достигает 60–70 °С) происходила глубокая проработка глинистой составляющей сланцев, приводящая к

образованию при взаимодействии с продуктами окисления пирита и УВ широкой гаммы сульфатов, растворению ряда элементов и созданию значительных концентраций в растворах кремнезема, глинозема, гидроксидов железа. Эти высококонцентрированные растворы при циркуляции испытывали резкие перепады значений  $pH$ , приводившие к резким изменениям в системе. Последнее способствовало образованию коллоидных растворов. Эти перепады, по мнению Е. А. Анкинович, могли быть вызваны:

1. Смешиванием растворов резко различного состава (резко кислые растворы и бикарбонатные слабощелочные);
2. Выпадением из системы ряда ионов, например  $(SO_4)^{2-}$ , при образовании гипса, алуниита;
3. Взаимодействием растворов с активной средой, например, с прослоями доломитов, известняков, тремолитовых и актинолитовых сланцев, содержащих карбонат.

Эти перепады способствовали образованию коллоидных растворов путем агрегации ионов и молекул в истинных растворах с образованием микро- и наноразмерных частиц с кристаллическим строением (центры кристаллизации), представляющих собой малорастворимые в дисперсионной среде соединения. Сильно пересыщенные коллоидные растворы при массовой потере воды (дисперсионной среды) путем испарения выпадали в виде студенистых гелей различного состава. Как показывают парагенетические ассоциации, значение  $pH$  среды в момент образования коагулятов составляло 4,5–5,5, что не противоречит экспериментальным данным [2].

При анализе химического состава наноминеральных образований исследователи отмечали переходы от группы аллофанов к чисто алюмофосфатным (образованиям) и от алюмофосфатных к алюможелезистым фосфатно-сульфатным образованиям, тогда как переходы от последних к аллофанам – отсутствуют. Такое отсутствие ряда аллофан – каратауит, Е. А. Анкинович объясняет разным временем образования коллоидов. Каратауит наиболее ранний, поскольку процесс разложения пирита, обусловивший, в основном, образование группы каратауитов, по времени предшествовал периоду растворения и миграции основной массы кремнезема. Рассмотренные наноминеральные образования развиваются в конце срединной – начале конечной стадии выветривания, после образования кислородных ванадиевых бронз, но раньше фольбортита, карбоната меди и вторичного гидроксилпатита.

Химический состав некоторых наноминеральных образований ванадиеносного горизонта (Баласаускандык, Курумсак), изученных нами методом электроннозондового микроанализа, характеризуется разнообразием химических элементов и вариацией их количественных соотношений (рисунки 5, 6, таблицы 3, 4).

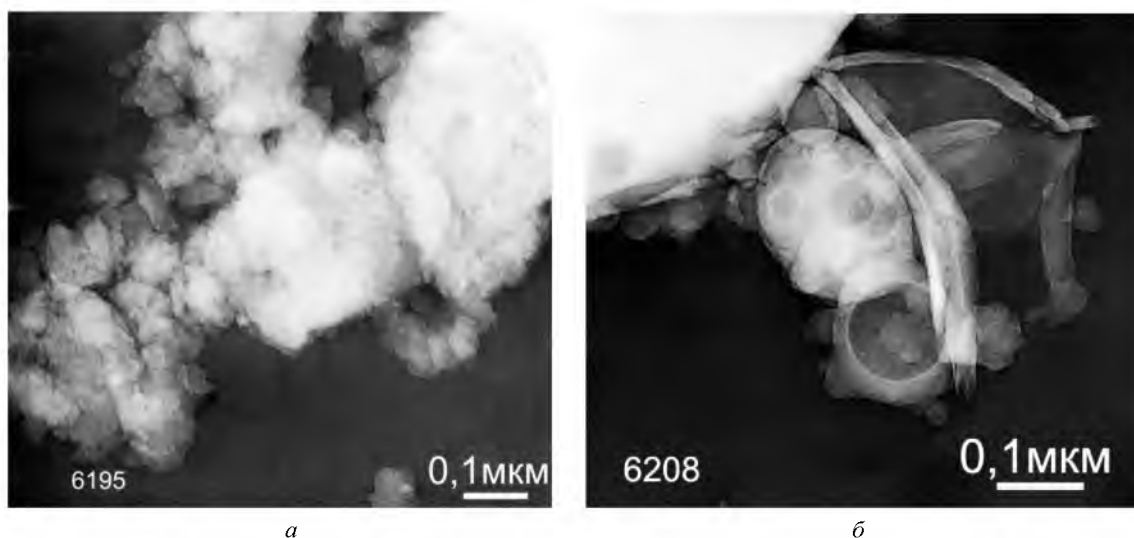


Рисунок 5 – Электронномикроскопические снимки наноминерального образования алсифоситового состава. Рыхлые комковатые частицы – *а*; округлые «пузырчатые» и волокнистые частицы – *б*. Обр. М-266. Баласаускандык. Аналитик Т. А. Шабанова

Figure 5 – TEM images of nano-sized colloidal aggregates of alsiphosite. Loose lumpy particles – *a*; rounded “vesicular” and fibrous particles – *b*. Sample M-266. Balasauskandyk. Analyst T. A. Shabanova

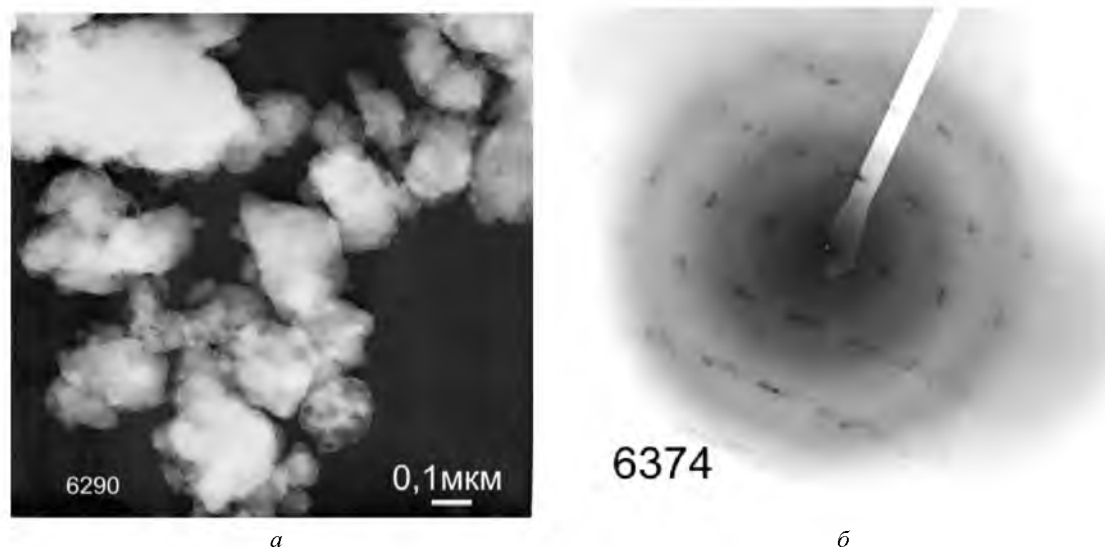


Рисунок 6 – Электронномикроскопический снимок наноминерального образования каратауитового состава. Рыхлые комковатые и округлые «пузырчатые» частицы – а; электронограмма от косой текстуры слоистой частицы – б. Обр. М-13. Баласаускандык. Аналитик Т. А. Шабанова

Figure 6 – TEM image of nano-sized colloidal aggregates of karatauite. Loose lumpy and rounded “vesicular” particles – а; electron diffraction pattern of laminatedparticle – б. Sample M-13. Balasauskandyk. Analyst T. A. Shabanova

Таблица 3 – Химический состав (мас.%) образований алсифоситового (Al, Si, P) состава

Table 3 – Chemical composition (wt.%) nano-sized colloidal compounds (alsiphosite – (Al, Si, P) composition)

Обр. М-348 (голубой)													
№	O	Mg	Al	Si	P	S	Ca	V	Σ				
1	55,07	0,26	17,16	9,63	3,60	0,10	3,23	0,39	89,45				
2	54,10	0,33	18,29	10,23	3,82	0,09	3,44	0,48	90,79				
Обр. М-266 (зеленый)													
№	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	V	Fe	Σ
1	55,57	0,61	0,15	15,25	3,86	11,06	0,66	0,76	2,93	0,30	0,28	0,79	92,22
2	53,70	0,19	0,27	15,51	4,17	9,96	0,40	0,13	3,37	0,30	0,32	0,67	89,00
Обр. 7 (медово-желтый)													
№	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Fe	Σ	
1	49,64	1,18	0,20	17,58	3,24	13,59	1,03	1,27	1,75	0,87	0,20	90,55	

Таблица 4 – Химический состав (мас.%) образований каратауитового (Al, Fe, P, S) состава

Table 4 – Chemical composition (wt.%) nano-sized colloidal compounds (karatauite – (Al, Fe, P, S) composition)

Обр. 13 (магово-зеленый)														
№	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Cr	Fe	U	Σ
1	48,19	1,54	0,11	13,98	0,23	15,83	1,59	1,74	1,84	0,54	0,45	3,73	0,93	90,70
2	47,64	0,75	0,00	14,75	1,08	15,47	2,00	1,30	1,94	0,31	0,47	3,68	0,00	89,39
3	51,58	1,46	0,13	12,75	0,31	14,55	1,53	1,68	1,57	0,41	0,00	3,55	0,00	89,52
4	46,89	1,48	0,00	13,33	0,24	15,05	1,71	1,71	1,51	0,39	0,00	3,75	0,00	86,07
Обр. М-269б (коричневый)														
№	O	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	V	Fe	Σ			
1	23,07	0,12	7,43	1,29	2,73	0,43	1,36	1,72	0,67	18,10	56,92			

При таком многообразии фаз с переменными количественными соотношениями элементов можно говорить лишь об условных границах между аллофанами, ферриаллофанами, алсифоситами, алсивафоситами (названия по содержанию основных элементов) и каратауитами. Основная масса образований рентгеноаморфна (размеры зерен менее 1 мкм). На дифрактограмме одного из них зеленого наноминерального образования алсифоситового состава (обр. М-266) имеются два диффузных рефлекса с межплоскостными расстояниями 8,66 и 3,42 Å.

Нами проведено электронномикроскопическое изучение образований алсифоситового (обр. М-266) и каратауитового (обр. М-13) составов. При электронномикроскопическом исследовании препаратов, подготовленных методом «сухого препарирования», были выявлены формы, размеры тонкодисперсных частиц и наличие в них кристаллического строения. В основной массе препарат алсифоситового состава состоит из рыхлых комковатых частиц различного размера (рисунки 5), округлых «пузырчатых» образований (рисунок 6). Встречаются наноразмерные шаровидные частицы. Препарат из образования каратауитового состава (обр. М-13) состоит из рыхлых комковатых и округлых «пузырчатых» частиц, фрагментов в виде пленок, слоистых, пористых частиц.

Изображения и электронограммы, полученные от самых разнообразных по форме и химическому составу микро- и наноразмерных частиц, как аморфных, так и имеющих кристаллическое строение, позволяют говорить о наноразмерной гетерогенности и многофазности изучаемых наноминеральных образований. Для выявления и идентификации с последующей систематизацией наноразмерных кристаллических фаз необходима серьезная работа с применением высокоразрешающего электронного микроскопа, оснащенного аналитической приставкой, с помощью которого можно установить форму, химический состав, структуру и ее дефекты, число атомных слоев и др. в изучаемых объектах.

**Углеродистое вещество (УВ).** Одним из основных компонентов неизменных пород углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации является УВ, содержащее до 90% углерода, не дающее битуминозных возгонов и не растворимое в органических растворителях [2, 18].

Валовое содержание УВ в сланцах формации порядка 2,2–2,5%, однако для кремнистой нижней пачки его количество редко превышает 0,5%, тогда как для верхней ванадиеносной оно колеблется в пределах 4,5–5%. При этом, как отмечает Е. А. Анкинович [2], прослойки фтанитов, известнякового доломита этой пачки так же как и породы нижней кремнистой лишь пигментированы им.

Основным концентратом УВ являются пелитолитовые углеродисто-глинисто-кремнистые ванадиеносные сланцы, где среднее содержание в «глинистом» веществе достигает значений 22–25 % с крайними пределами от 15 до 30 %. Для алевропелитовых и алевролитовых сланцев оно опускается до 10–16%. При микроскопическом исследовании перечисленных пород установлено несколько морфогенетических форм его нахождения [18], что подтверждается нашими электронномикроскопическими исследованиями:

1. Подавляющая часть УВ дисперсно распылена (рисунок 7) и находится в тесном переплетении с минеральной частью (кварцем во фтанитах, слюдами и гидрослюдами в пелитолитах). Во фтанитах это распределение равномерное, в сланцах же с большей или меньшей концентрацией в отдельных микрослойках. Как указывали технологи-обогащители (М. А. Соколов, Б. Г. Гончаров, Г. И. Людаговский, Е. В. Снопина) эта часть органического вещества почти не поддается обогащению и флотации. Лишь тончайшее измельчение материала, а также попеременная обработка соляной и плавиковой кислотами дает с последующим разделением на центрифуге относительно чистое УВ;

2. УВ представлено чистыми по составу линзами (1,5–2,0x0,5 см<sup>2</sup>) среди тонкодисперсной глинистой массы пелитолитовых сланцев, прослоеобразными скоплениями, концентрирующимися у зальбандов метаморфических кварцевых жил, а также включениями в кварцевых жилках в виде цепочек остроугольных разорванных обломков;

3. Округлые или удлинено-округлые резко ограниченные образования УВ, рассеянные или среди глинистой массы пелитолитовых, алевропелитовых, алевролитовых сланцев или во фтанитах. Обычно они имеют вид плотной однородной массы, нередко же периферическая часть их сложена уплотненной однородной оболочкой, в центральной части наблюдаются каналца,

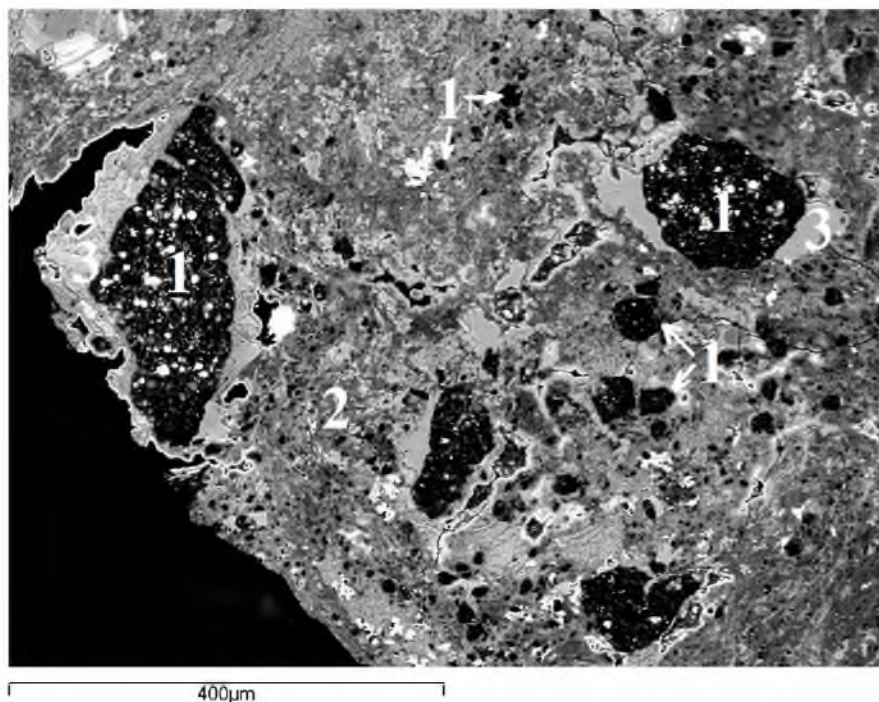


Рисунок 7 – Дисперсная сыпь – первая морфологическая форма и округлые и/или удлинённо-округлые образования – третья морфологическая форма УВ (1) в гидрослюдистом (2) и кремнистом (3) материале. Курумсак. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Аналитик П. Е. Котельников

Figure 5 – Dispersed carbon rash – first morphogenetic form and rounded and/or elongated rounded aggregates – third form of carbonaceous substance (1) in hydromica (2) and siliceous (3) matrix. Kurumsak. BEI. Analyst P. E. Kotel'nikov

выполненные минеральным веществом (рисунок 7). Размеры таких образований колеблются от 0,08 до 0,5–0,6 мм, редко достигая 1,0–2,0 мм.

Большинство исследователей считает, что первая и третья морфологические формы представляют собой остатки водорослей, вторая – миграционное УВ и отнесена к тектонафтоидам и пиронафтоидам – метаморфизованным продуктам отгонки битуминозного вещества [19].

Химический анализ УВ был проведен в лаборатории ВИМСа (таблица 5). Содержание водорода в химическом составе УВ пониженное (H – 0,79–1,60 %), что отличает его от низших антраксолитов, в составе которых до 3–5% водорода.

Спектральным анализом в УВ месторождений Курумсак, Баласаускандык обнаружены (%): ванадий 2,6–3,5; молибден 0,05–0,1; цинк 0,1–0,3; свинец 0,02–0,1; медь 0,02–0,2; бор 0,002–0,003; фосфор >1,0; следы кальцита, стронция, бария.

Таблица 5 – Химический состав (мас. %) углеродистого вещества

Table 5 – Chemical composition (wt. %) of carbonaceous substance

Морфологическая форма	1		2		3
	1	2	3	4	5
Углерод	87,20	88,22	89,30	92,05	86,45
Водород	0,79	1,15	0,81	0,92	1,60
Азот	} 10,41	} 8,48	} 8,44	} 5,37	} 9,25
Кислород					
Сера	1,60	1,65	1,43	1,66	2,70

Примечания: 1. Концентрат из углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев с 97,5% УВ. Курумсак; 2. Концентрат из углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев с 96,6% УВ. Баласаускандык; 3. УВ из кварцевых жил. Курумсак; 4. УВ из кварцевых жил. Баласаускандык; 5 УВ. Баласаускандык. (Химическая лаборатория ВИМСа).

По результатам исследований Е. А. Анкинович в макроскопически чистых выделениях УВ имеет антрацитово-черный цвет, полуметаллический блеск, раковистый излом. Хрупкое. Плотность по ряду определений; 1,80–1,95 г/см<sup>3</sup>. В бензоле, спирте, бензине, хлороформе и эфире не растворимо. Исследование на наличие гуминовых кислот указывает на их отсутствие. Сорбция его низкая и лежит в пределах ошибок определения. Температура начала разложения всех трех рассмотренных морфологических разновидностей лежит в пределах 520–580 °С, что отличает их от графита, начало горения которого 680–730 °С. Под микроскопом в проходящем свете – непрозрачно. В отраженном свете имеет буровато-серый цвет с отчетливо проявленным кремовым оттенком. В скрещенных николях – анизотропно с отчетливо-выраженным четырехкратным погасанием, при этом выделяются узкие полосы с нечетко выявленными границами. Рентгеновское исследование мономинеральной пробы УВ дает небольшой набор линий со значениями  $[d(I) \text{ в } \text{Å}]$ : 3,53(10); 3,47(10); 2,10(3-4); 1,20(2).

В коре выветривания УВ окисляется, при этом уменьшается его твердость, теряется металловидный блеск, так как оно переходит в сажистую рыхлую массу. Для этой разновидности УВ снижается температура начала разложения с 520–580 до 300–400° С и количество углерода (76–81%). Содержание влаги увеличивается до 16,5–20,0 %. В конечную стадию выветривания полностью разлагаются и пелитолитовые рудные сланцы, приобретая зеленовато-серый цвет [2].

**Заключение.** Применение комплекса современных аналитических методов для изучения природного вещества позволяет получать качественно новую геохимическую и минералогическую информацию, что имеет важное теоретическое и практическое значение и способствует разработке рациональных схем обогащения.

Для успешного решения задач, поставленных перед исследователями, занимающимися этим направлением минералогии, главным является наличие основных приборов для изучения наноструктурированных материалов и наноминералов. Современные методы и приборы включают: просвечивающие электронные микроскопы высокого разрешения (ПЭМ ВР); сканирующие электронные микроскопы в комплекте с энергодисперсионными спектрометрами (СЭМ); атомно-силовую микроскопию в различных ее вариантах (АСМ); высокоразрешающий рентгеноструктурный анализ с базой порошковых дифракционных данных Международного центра по дифракционным данным (PDF ICDD); масс-спектрометрия; ИК-спектроскопия; электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Необходимы так же программы для термодинамических расчетов и компьютерного моделирования для интерпретации изображений ПЭМ ВР и др. Перечисленное является основой, позволяющей успешно идентифицировать наноразмерные образования, их морфологию, структуру и фазовый состав.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Металлогения Казахстана. Рудные формации. Месторождения руд хрома, титана, ванадия, силикатного никеля и кобальта, бокситов / Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Рениево-молибдено-железо-марганцево-фосфорно-ванадиевая формация. Углеродисто-кремнисто-ванадиевый тип // В кн. Металлогения Казахстана. – Алма-Ата, 1978. – С. 101-131.
- [2] Анкинович Е.А. Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана; Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. – Алма-Ата, 1964. – 30 с.
- [3] Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау: Дис. ... д. г.-м. н. Алматы, 2007. – 314 с.
- [4] Бекенова Г.К. Объекты и традиционные методы микроминералогии. 1. Практические приемы в изучении химического состава микроминералов // Вестник Вост.-Каз. техн. университета. – 2006. – № 2. – С. 7-14.
- [5] Бекенова Г.К. Объекты и традиционные методы микроминералогии. 2. Практические приемы в структурном изучении микроминералов // Вестник Вост.-Каз. техн. университета. – 2006. – № 3. – С. 5-11.
- [6] Scott, J.D. and G.R. Peatfield. Mannardite  $[\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{Ti}_6\text{V}^{3+})_2\text{O}_{16}$ , a new mineral species, and new data on redledgeite // Canadian Mineralogist. – 1986. – Vol. 24. – P. 55-66.
- [7] Паутов Л.А. Маннардит из Средней Азии // ЗВМО. – 1994. – Ч. 123, № 5. – С. 72-76.
- [8] Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Агаханов А.А., Дикая Т.В., Бекенова Г.К. О Маннардите из ванадиеносных сланцев Казахстана и Средней Азии // Новые данные о минералах. – 2011. – Вып. 46. – С. 25-33.
- [9] Szymanski, J.T. The crystal structure of mannardite, a new hydrated cryptomelane-group (hollandite) mineral with a doubled short axis // Canadian Mineralogist. – 1986. – Vol. 24. – P. 67-78.
- [10] Анкинович С.Г., Анкинович Е.А. Генетическая природа кварцевых прожилков в битуминозных сланцах Северо-Западного Каратау // Геология, горное дело, металлургия. Сборник научных трудов Казахского горно-металлургического института. – № 10. – М., 1955. – С. 59-69.

- [11] Miles N.M., Hogarth D.D., Russell D.S. Wakefieldite, itrium vanadate, a new mineral from Quebec // *Mineralogist*. – 1971. – Vol. 56, N 3-4. – P. 395-410.
- [12] Ankinovich E.A., Bekenova G.K., Shabanova T.A., Zazubina I.S., Sandomirskaya S.M. Mitryaevaite,  $Al_{10}[(PO_4)_{8.7}(SO_3OH)_{1.3}]_{10}AlF_3 \cdot 30H_2O$ , a new mineral from the Cambrian carbonaceous-cherty formation, North-West Karatau range and Zhabagly mountains, South Kazakhstan // *Canadian Mineralogist*. – 1997. – Vol. 35. – P. 1415-1419.
- [13] Cahill C.L., Krivovichev S.V., Burns P.C., Bekenova G.K., Shabanova T.A. The crystal structure of mitryaevaite,  $Al_5(PO_4)_2[(P,S)O_3(OH,O)]_2F_2(OH)_2(H_2O)_8 \cdot 6,48H_2O$  // *Canadian Mineralogist*. – 2001. – Vol. 39. – P. 179-186.
- [14] Бекенова Г.К. Митряевайт: 1. История открытия и исследования минерала // *Вестник КазНТУ*. – 2005. – № 1. – С. 50-54.
- [15] Бекенова Г.К. Митряевайт: 2. Кристаллическая структура и связь с другими алюмофосфатами // *Вестник КазНТУ*. – 2005. – № 4. – С. 17-21.
- [16] Анкинович Е.А., Анкинович С.Г. Коллоидные образования в пачке ванадиеносных сланцев Южного Казахстана // *Сб. Геология и разведка недр. – Алма-Ата: КазПТИ, 1973. – Вып. 3. – С. 10-18.*
- [17] Сергиев Н.Г. О коллоидных минералах Северо-Западного Каратау // *Геология, горное дело, металлургия. Сборник научных трудов Казахского горно-металлургического института. – М., 1955. – № 10. – С. 45-58.*
- [18] Анкинович Е.А., Анкинович С.Г., Альжанов Т.М. Антраксолит из углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана и сопредельных районов // *Тр. Каз. ПТИ. – 1978. – Вып. 13. – С. 19-28.*
- [19] Юдович Я.Э., Кетрис М.П., Мерц А.В. Геохимия и рудогенез ванадия в черных сланцах. – Сыктывкар, 1990. – 54 с.

## REFERENCES

- [1] Metallogeny of Kazakhstan. Ore formation. Deposits of chromium, titanium, vanadium, silicate, nickel and cobalt, bauxites / Ankinovich S.G., Ankinovich E.A. // In book "Metallogeny of Kazakhstan. Alma-Ata, 1978. P. 101-131.
- [2] Ankinovich E.A. Mineralogy and conditions of formation of vanadium-bearing horizon of middle Cambrian of northern spurs of the Tian Shan and south-western regions of Central Kazakhstan: Dis. ... doctor of geol.-min. sciences. Alma-Ata, 1964. 30 p.
- [3] Bekenova G.K. Micro- and nanominerals of disperse ores of vanadium Bolshoi Karatau: Dis. ... doctor of geol.-min. sciences. Alma-Ata, 2007. 314 p.
- [4] Bekenova G.K. Objects and traditional methods of research of micromineralogy. 1. Practical methods in the chemical study of microminerals // *Vestnik Vostochno-Kazakhstanskogo tekhnicheskogo universiteta*. 2006. N 2. P. 7-14.
- [5] Bekenova G.K. Objects and traditional methods of research of micromineralogy. 2. Practical methods in the structural study of microminerals // *Vestnik Vostochno-Kazakhstanskogo tekhnicheskogo universiteta*. 2006. N 3. P. 5-11.
- [6] Scott J.D., Peatfield G.R. Mannardite  $[Ba \cdot H_2O](Ti_6V^{3+})_2O_{16}$ , a new mineral species, and new data on redledgeite // *Canadian Mineralogist*. 1986. Vol. 24. P. 55-66.
- [7] Pautov L.A. Mannardite from Middle Asia // *Zapiski vsesoyuznogo mineralogicheskogo obshchestva*. 1994. Vol. 123, N 5. P. 72-76.
- [8] Karpenko V.Yu., Pautov L.A., Agakhanov A.A., Dikaya T.V., Bekenova G.K. About O mannardite from vanadium-bearing shales of Kazakhstan and Middle Asia // *New data about minerals*. 2011. Issue 46. P. 25-33.
- [9] Szymanski J.T. The crystal structure of mannardite, a new hydrated cryptomelane-group (hollandite) mineral with a doubled short axis // *Canadian Mineralogist*. 1986. Vol. 24. P. 67-78.
- [10] Ankinovich S.G., Ankinovich E.A. Genetic nature of quartz veins in bituminous shales of North-Vest Karatau // *Geology, mining, metallurgy. Sbornik nauchnykh trudov Kazakhskogo gorno-metallurgicheskogo instituta*. M., 1955. N 10. P. 59-69.
- [11] Miles N.M., Hogarth D.D., Russell D.S. Wakefieldite, itrium vanadate, a new mineral from Quebec // *Mineralogist*. 1971. Vol. 56, N 3-4. – P. 395-410.
- [12] Ankinovich E.A., Bekenova G.K., Shabanova T.A., Zazubina I.S., Sandomirskaya S.M. Mitryaevaite,  $Al_{10}[(PO_4)_{8.7}(SO_3OH)_{1.3}]_{10}AlF_3 \cdot 30H_2O$ , a new mineral from the Cambrian carbonaceous-cherty formation, North-West Karatau range and Zhabagly mountains, South Kazakhstan // *Canadian Mineralogist*. 1997. Vol. 35. P. 1415-1419.
- [13] Cahill C.L., Krivovichev S.V., Burns P.C., Bekenova G.K., Shabanova T.A. The crystal structure of mitryaevaite,  $Al_5(PO_4)_2[(P,S)O_3(OH,O)]_2F_2(OH)_2(H_2O)_8 \cdot 6,48H_2O$  // *Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39. P. 179-186.
- [14] Bekenova G.K. Mitryaevaite: 1. History of discovery and exploration of minerals // *Vestnik Kazakhskogo Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta*. 2005. N 1. P. 50-54.
- [15] Bekenova G.K. Mitryaevaite: 2. Crystal structure and relationships with other aluminophosphates // *Vestnik Kazakhskogo Natsional'nogo tekhnicheskogo universiteta*. *Вестник КазНТУ*. 2005. № 4. P. 17-21.
- [16] Ankinovich E.A., Ankinovich S.G. Colloid aggregates in vanadium-bearing shales of South Kazakhstan // In book *Geology and subsurface exploration*. Alma-Ata, 1973. Issue 3. P. 10-18.
- [17] Sergiev N.G. About colloid minerals of North-West Karatau // *Geology, mining, metallurgy. Sbornik nauchnykh trudov Kazakhskogo gorno-metallurgicheskogo instituta*. M., 1955. N 10. P. 45-58.
- [18] Ankinovich E.A., Ankinovich S.G., Al'zhanov T.M. Anthraxolite from carbonaceous –siliceous vanadium-bearing formation of South Kazakhstan and neighboring districts // *Trudy Kazakhskogo politekhnicheskogo instituta*. 1978. Issue 13. P. 19-28.
- [19] Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Merts A.V. Geochemistry and ore formation of vanadium in black shales. Syktyvkar, 1990. 54 p.



---

---

**СОЛТҮСТІК-БАТЫС ҚАРАТАУДЫҢ ВАНАДИЙЛІ КӨМІРТЕКТІ-КРЕМНИЙЛІ  
ТАҚТАТАСТАРЫНЫҢ МИКРО- ЖӘНЕ НАНОӨЛШЕМДІ МИНЕРАЛДАРЫ**

**Г. К. Бекенова<sup>1</sup>, Ж. А. Алыбаев<sup>2</sup>, В. Л. Левин<sup>1</sup>, Л. Т. Бошкаева<sup>2</sup>, С. К. Джуманкулова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы геологиялық ғылымдар институты, Алматы, Қазақстан,

<sup>2</sup>Қ. И. Сәтбаев атындағы қазақ техникалық зерттеу университеті, Алматы, Қазақстан

**Түйін сөздер:** Солтүстік-Батыс Қаратау. Баласауыскандық. Құрымсақ. ванадийлі көміртекті-кремнийлі тақтатастар. электронды-зондық микроталдау, электрондық микроскопия, электронды-графикалық және рентген-құрылымдық талдау әдістері. маннардит, уэксфилдит, митрjеваит, наноминералды коллоидтық түзілімдер. көміртекті зат.

**Аннотация.** СБ Қаратаудың ванадийлі көміртекті-кремнийлі тақтатастарының көміртекті заттарының, сонымен қатар микроөлшемді минералдарының – маннардиттің, уэксфилдиттің, митрjеваиттің, наноминералдық коллоидтық түзілімдерінің (алсифоситтер, алсивафоситтер, каратауиттер) заманауи әдістерді қолданудың аркасында анықталып және зерттеуден алынған қысқаша сипаттамалары берілген.

*Поступила 31.05.2016 г.*