

УДК 553.464(574)

Г. К. БЕКЕНОВА¹, В. А. ГЛАГОЛЕВ²

МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ИСТОРИЯ ВАНАДИЯ В УГЛЕРОДИСТО-КРЕМНИСТЫХ ПОРОДАХ БОЛЬШОГО КАРА- ТАУ

Ванадийдің минералдық түрдегі көрінісінің минералдық шоғырлануы (минералообразования). Талқыланған минералдың және оның қоспасының таужынысындағы сипаттамасы, мору процесіне душар болмайды, кристалды құрылымда ванадий катионды түрде кездеседі. Мазмұндамада, электронды-зондылық микроанализ және электронды микроскопиялық зерттеулердің қорытындысы, ішкі гипергенезді зонада минералдардың құрылымының пайда болу нәтижесінде ванадийдің анионды түрде құрылымға енеді.

Минеральные формы ванадия являются отражением условий минералообразования. Рассмотрены характерные для углеродисто-кремнистых пород минералы и соединения, в структуре которых ванадий находится в катионной и анионной формах. Приведены результаты изучения методами электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии новообразованных минералов и соединений из зоны гипергенеза, в кристаллической структуре которых ванадий входит в анионные комплексы.

Stated that depending on condition of mineral formation vanadium could take different positions in mineral crystal structure. In minerals and compounds that were parts of weathered rocks vanadium usually is presented in anion form. Both types – cation and anion positions of vanadium in minerals and compounds were described. Using electron microprobe and electron microscopy methods neogenic minerals and compounds with anion form of vanadium were investigated.

Нижнекембрийские углеродисто-кремнистые породы, известные как черные сланцы, по широчайшему распространению на континенте Евразия, протягиваясь почти на 2000 км от Жетыкара и Ишимской Луки в Северном Казахстане до хребта Куруг-Таг в Китае, не имеют аналогов на Земле. Они отличаются высоким кларком концентрации ванадия и повышенными содержаниями молибдена, серебра, урана, рения, REE, цветных металлов, фосфора и др.

Положение в стратиграфическом разрезе, вещественный состав углеродисто-кремнистых пород ванадиеносного бассейна Большого Каратау детально изучены и постоянно освещались в геологической литературе [1-9,14,15,25 и др.]. Богат и многообразен минеральный состав черносланцевой толщи курумсаковской свиты. Здесь установлено и описано свыше 160 минералов, среди которых открыто и изучено свыше 13 новых минеральных видов и новых разновидностей минералов. Большое количество минералов, как отмечено Е. А. Анкинович, обусловлено, с одной стороны, широким спектром элементов, вхо-

дящих в состав пород формации, с другой – своеобразием химизма процессов их формирования, где на более ранние диагенетические минеральные ассоциации наложен парагенезис минералов метаморфического перераспределения вещества, а в выходах сланцев формации и минеральный комплекс коры выветривания [2,5].

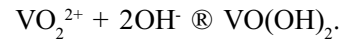
Данные, полученные при изучении локальными аналитическими методами микро- и нановещественного состава ванадиеносной пачки, способны пополнить представления о происходивших процессах осадконакопления и последующих диа- и эпигенетических преобразованиях в углеродисто-кремнистых породах. Привлекая обобщенную информацию по геохимии и рудообразованию в черных сланцах и опираясь на результаты исследователей, детально изучавших и описавших литолого-петрографический, минеральный и химический состав, рассмотрим минералогическую историю ванадия – характерного элемента углеродисто-кремнистых пород ванадиеносного бассейна Большого Каратау.

Известно, что черные сланцы – образования морские. Как отмечено Н. П. Ермолаевым и Н. А. Созиновым, биогенные осадки морей и оке-

^{1,2}Казахстан, 050010, Алматы, ул. Кабанбай батыра, 69а, Институт геологических наук им. К. И. Сатпаева.

анов, отличающиеся значительной протяженностью по латерали и занимающие в литолого-фациальном профиле определенные зоны, концентрируют колоссальные количества сидерофильных, халькофильных и литофильных элементов. При рассмотрении гидрохимических и биохимических факторов формирования первичной металлогенической зональности в черных высокоуглеродистых сланцах исследователями замечено, что более мелководные терригенные осадки накапливают медь, селен, серебро, а их карбонатные фации – свинец и цинк, тогда как более глубоководные осадки (кремнистые илы) обогащены молибденом, REE, ванадием, ураном. В общем случае литолого-фациальная зональность соответствует смене продуктов разрушения наземной растительности продуктами разрушения фитопланктона, т.е. изменению соотношения гумусового и сапропелевого органического вещества (ОВ) [17]. Для нижнекембрийских отложений курумсакской свиты Большого Каратау присутствие гумусового вещества исключается, следовательно, источником ОВ являлся отмирающий планктон. Далее, исследователями отмечено, что если одни осаждающиеся рудные элементы не обнаруживают видимой химической связи с этими разновидностями ОВ, то другие элементы ее контрастно проявляют. К последним относятся ванадий, уран, хром и некоторые редкоземельные элементы, которые характеризуются при морском осадкообразовании общностью поведения с органическим углеродом. Сюда можно отнести переменную валентность названных металлов, т.е. способность к участию в окислительно-восстановительных реакциях с $C_{орг}$, способность к реакциям гидролиза (гидролизованые формы элементов адсорбируются ОВ) и способность к образованию комплексных соединений с органическими лигандами. Эта группа элементов, проявляя сродство с ОВ сапропелитового происхождения, обогащает зону шельфа, удаленную от берега и переходящую в материковый склон [1,17 и др.]. Относительно мощного накопления ванадия в нижнекембрийских черных сланцах Я. Э. Юдович и др. замечено, что современные геохимики отрицают существенную роль биогенного ванадия в осадочных породах, т.е. концентрационная функция живого вещества

(ЖВ) в отношении V не могла создать $V_{био}$ аномалий в черных сланцах. Это означает, что накопление V происходит уже в осадке – в диагенезе. Здесь же допускают не только формирование аутигенных форм типа $V_{орг}$, но и прямое осаждение ванадия путем гидролиза ванадил-иона:



Именно на стадии диагенеза наступает ключевой момент онтогенеза ванадия в черных сланцах – комплексирование ванадил-иона с тетрапирролами (осколками биопорфиринов) – биохимических компонентов ЖВ. Различают сорбционные и восстановительные барьеры двух типов: порфириновый барьер и «гуматный» барьер, образованный аквагенными «гумусовыми кислотами» - ГК (гуминовая) и ФК (фульвовая) – сложными полимерными веществами кислотной природы, состоящими из белков и углеводов [26]. Исследователями предполагается для большинства черных сланцев в составе формы $V_{орг}$ существование следующих типов веществ: простых ванадилпорфиринов; высокомолекулярных ванадилпорфириновых структур; комплексов типа гуматов и/или тетраденатов и других, пока плохо изученных, среди которых, по нашему мнению, не исключены металлосодержащие фуллерены.

В черных сланцах углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Большого Каратау Е. А. Анкинович и др. выделены и изучены 3 морфогенетических типа ОВ [6]. Два из них – тонкодисперсная сыпь, не поддающаяся механическому обогащению, и разность, представленная в виде округлых и уплощенных телец (рис. 1), рассеяны в кремнисто-глинистой матрице сланцев. Обе разности сингенетичные и характеризуются повышенными содержаниями железа, ванадия, магния и др. Большинство исследователей считает эти образования остатками колоний микроскопических водорослей. Содержание водорода в химическом составе обоих типов ОВ пониженное (H – 0,79–1,60%), что отличает их от низших антраксолитов, в составе которых до 3–5% водорода. Третий тип ОВ миграционный, так как представляет собой линзы, прожилки и цемент в брекчированных участках кварц-роскоэлитовых прожилков. По химическому составу ОВ треть-

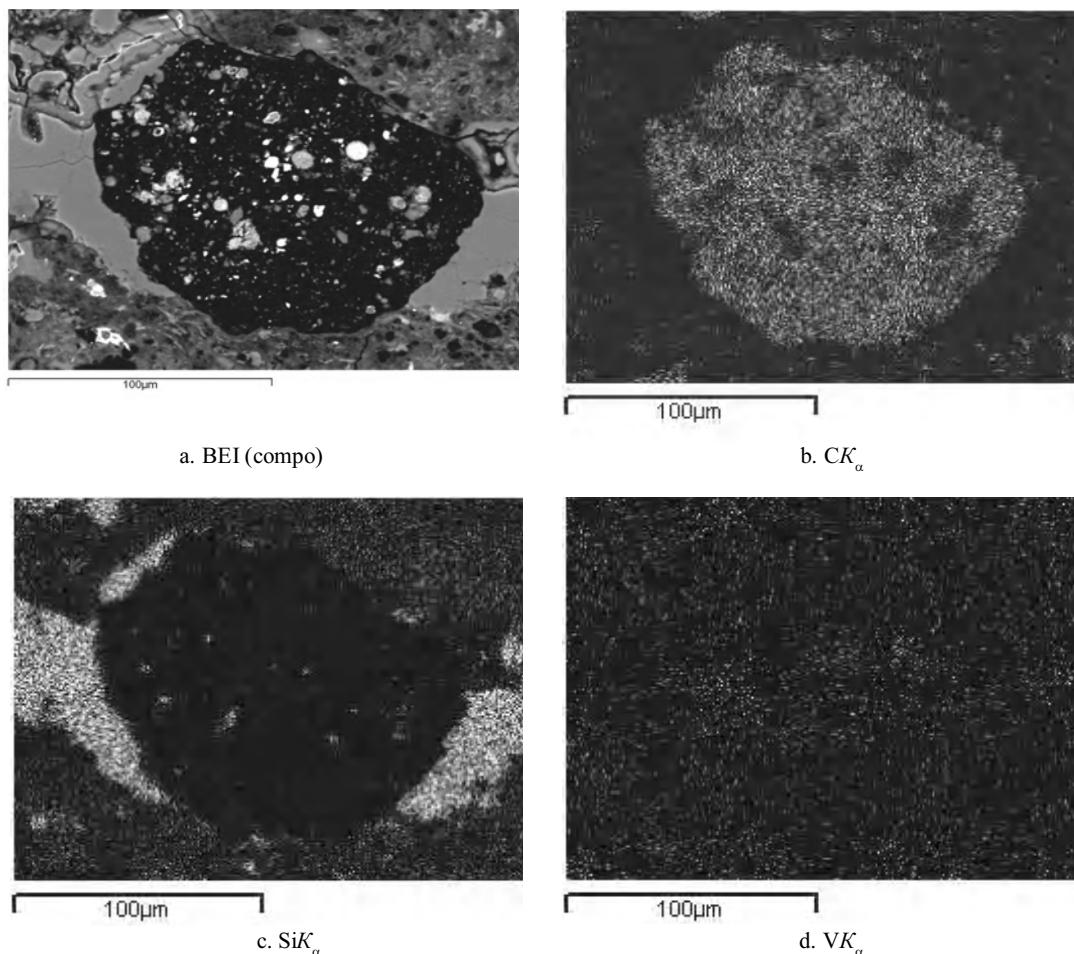


Рис. 1. а – округлое образование ОБ (черное) в кремнистом (серое) материале пород пачки. Месторождение Курумсак. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав); б–д – то же, в рентгеновском характеристическом излучении элементов. Аналитик П. Е. Котельников

го типа было отнесено к тектонафтоидам и пиронафтоидам – метаморфизованным продуктам отгонки битуминозного вещества [26].

Важный вопрос, который нельзя обойти в статье, касается источников отложений. Не останавливаясь на их детальном рассмотрении, так как это предмет отдельной темы, укажем лишь только, что исследователями здесь рассматривались как воды океанических или открыто-морских бассейнов, так и континент с корами выветривания в областях сноса [23, 25 и др.]. Доказательства в пользу значительной роли вулканических продуктов в раннепалеозойской истории Тянь-Шаня были приведены В.Г.Королевым [19]. А важная роль глубинных разломов, которые обеспечивали поступление к поверхности разнотипных коровых и мантийных магм, остаточ-

ных растворов, обусловивших вынос больших масс кремнезема, углекислоты, фосфора, рудных металлов и т.д., подчеркивалась В. Н. Орловым [20]. Большинство исследователей склоняется к поступлению вещества, за счет как эффузивной деятельности, так и терригенного сноса с континента [7 и др.].

Существенная роль в процессе седиментогенеза исследователями отводится бактериальной флоре, влияющей на возникновение как окислительных, так и восстановительных геохимических обстановок и определяющей газовой режимы соответствующих зон. В окислительной среде отмирающее живое вещество под воздействием бактерий генерирует CO_2 , N_2 , NH_3 и др., тогда как в восстановительной обстановке – CH_4 , H_2S , CO , N_2O , H_2 , а также тяжелые предельные

и неопределенные газообразные углеводороды. Анаэробное бактериальное диагенетическое окисление рассеянного ОВ имеет большую интенсивность для сапропелевого вещества. Условием реализации барьерной функции ОВ является предварительное восстановление V^{5+} до V^{4+} и даже до V^{3+} , так как на ОВ может фиксироваться только ванадий в катионной форме, а не ванадат-ион [26]. Восстановительная обстановка необходима как для существования геохимического барьера ОВ, так и для образования сульфидов в диагенезе. Накопление в иловых водах гидросульфидного иона, как отмечал Н. М. Страхов, определяет связывание железа, свинца, ванадия и других металлов в низших валентностях в молодых осадках в миграционно-пассивную сульфидную форму. В составе ванадиеносной пачки курумсакской свиты характерными минералами являются пирит (например, его содержание в составе пачки Сф – сланцы фосфоритовые достигает 15% [9]) и сульфиды ванадия – патронит, сульванит. Встречаются также пирротин, молибденит, халькопирит, сфалерит и др.

Обратимся к вещественной характеристике углеродисто-кремнистых пород курумсакской свиты Большого Каратау. Главная масса ванадия, а также фосфора, молибдена, цветных и редкоземельных элементов сконцентрирована в углеродисто-глинисто-кремнистых пелитолитовых сланцах (рудные прослои). Меньшее содержание этих элементов (до 2–3 кларков) в прослоях фтанитов, чередующихся с рудными сланцами. Алевропелитовые и пелоалевритовые сланцы по содержанию указанных компонентов занимают промежуточное положение [9].

Присутствующий в минеральной форме ванадий в черных сланцах подразделен на следующие генетические типы: аллотигенные формы в виде терригенной и вулканогенной пирокластик и аутигенные (сульфиды, силикаты, ванадаты и др.). К последним относятся минералы, образованные при перераспределении $V_{орг.} \text{®} V_{мин.}$ в результате диа- и эпигенетических преобразований.

Исследованиями минерального состава сланцев ванадиеносной пачки, не затронутой процессами выветривания, определено нахождение 45–50% ванадия в катионной форме в составе ха-

рактерных минералов – патронита и реже монтрозеита, дисперсно рассеянных в ОВ (фракция с плотностью 1,9 – 2,4 г/см³). Сульванит встречается несколько реже, чем патронит, и совместно с роскоэлитом и черныхитом находится во фракции с плотностью выше 2,6 г/см³, в которой сосредоточено до 40% ванадия [7].

Рассмотрим положение ванадия в кристаллической структуре этих минералов. Для структуры патронита $V(S_2)_2$ характерна самая высокая координация атомов ванадия (КЧ 8). Параметры элементарной ячейки минерала моноклинной сингонии $C2/c$ следующие: a 6,78; b 10,42; c 12,11 Å; β 100,8°; $Z=8$. Кристаллическая структура патронита представляет собой вытянутые вдоль оси c цепочки, которые состоят из атомов V^{4+} , связывающие прямоугольники из атомов S. Прямоугольники, состоящие из гантелей S_2 , перпендикулярны оси c и повернуты относительно друг друга так, что восемь расстояний V-S оказываются близкими и в среднем равны 2,41 Å [21].

В структуре другого сульфида ванадия – сульванита $CuCu_2VS_4$, близкой к сфалеритовой, ванадий находится в тетраэдрической координации. Минерал кристаллизуется в кубической сингонии $P43m$ с параметром элементарной ячейки: a 5,38 Å, $Z=1$. Кристаллическая структура сульванита состоит из тетраэдров CuS_4 и VS_4 , где последние расположены в вершинах примитивного элементарного куба и ориентированы противоположно тетраэдрам CuS_4 так, что каждый V-тетраэдр по шести своим ребрам соприкасается с Cu-тетраэдрами [21].

В гидроксиде ванадия – монтрозеите $VOOH$, кристаллизующемся в ромбической сингонии $Pbnm$ с параметрами элементарной ячейки: a 4,54; b 9,97; c 3,03 Å; $Z=4$, ванадий занимает октаэдрическое положение. Кристаллическая структура минерала с цепным мотивом состоит из сдвоенных цепочек из октаэдров $V^{3+}(O,OH)_6$, вытянутых вдоль оси c . Внутри цепочек октаэдры соединяются ребрами, между собой цепочки связываются вершинами [21].

При развитии диагенетических процессов, когда происходит полная или частичная деструкция петропорфиринов и освобожденный ванадий может фиксироваться в метаморфоген-

ных минералах, $V_{\text{орг}}$ перераспределяется в новообразованные аутигенные минеральные фазы в форме $V_{\text{мин}}$.

Известно, что заметное влияние на изменение состава углеродистых отложений и содержания элементов в них оказывают факторы, определяющие вторичные изменения и метаморфизм ОВ. По данным А. В. Сидоренко и др., кларк концентрации свинца, мышьяка, германия, урана, фосфора, стронция, бария, цинка и молибдена для метаморфизованных докембрийских формаций оказывается значительно ниже, чем для неметаморфизованных отложений формаций фанерозоя. Это свидетельствует о том, что в процессе вторичных преобразований осадков элементы разделяются с органической составляющей. Метаморфизм приводит к разрушению металлоорганических соединений и сорбционных связей при трансформации ОВ. Другие элементы: никель, кобальт, хром, медь, серебро, торий, ванадий оказываются более консервативными в процессе метаморфизма осадочных образований. Впервые проявившись в углеродистых отложениях архея в повышенных концентрациях, они прослеживаются по всей стратиграфической шкале вплоть до современных осадков, отличаясь постоянством своего содержания [22].

Примером перераспределения V из отложений в аутигенные минеральные фазы является образование роскоэлиты, наибольшее распространение которого наблюдается в кварц-роскоэлитовых прожилках. Последние свойственны только рудным прослоям углеродисто-глинисто-кремнистых сланцев и никогда не пересекают границ раздела между этими сланцами и фтаниитами, резко обрываясь у плоскостей напластования между ними. Вопрос их образования обсуждается в статье [4]. Диа- и эпигенетические

преобразования сопровождаются процессом дегидратации осадков. Это приводит к высвобождению значительных масс воды, которые в условиях высоких давлений и температур, как было замечено еще В. И. Вернадским, приобретают свойства гидротермальных растворов с наличием в них летучих компонентов: хлора, фтора, гидроксидов и др. Минеральный состав вод таких «псевдогидротерм», отличающихся от истинных гидротерм источниками и механизмом их образования, зависит от состава и характера вмещающих пород. Они обогащены кремнеземом и всеми теми элементами, которые входили в состав тонкодисперсного материала углеродисто-глинисто-кремнистых прослоев. В закрытом пространстве между прослоями фтаниитов растворы «псевдогидротерм» заполняли тектонически ослабленные зоны. Этим объясняется как сосредоточенность кварц-роскоэлитовых прожилков в слоях определенного типа сланцев, так и минеральный состав прожилков с количественным соотношением минеральных фаз и очередностью их образования. Основную массу прожилков составляет шестоватый или с неупорядоченной ориентировкой зерен кварц, а в подчиненном количестве в порядке убывания установлены минералы: кальцит, апатит, пирит, сфалерит, роскоэлит, доломит, барит, халькопирит, сульванит, галенит, молибденит, патронит и др. [4].

Определение химического состава ванадиевой слюды из-за малого количества материала и высокой дисперсности кристаллов было проведено методом электронно-зондового микроанализа (Superprobe JCHA-733 с использованием энергодисперсионного спектрометра INCA ENERGY фирмы OXFORD INSTRUMENTS). В качестве стандартов использовались: $BaSO_4$ (Ba), адуляр (K), альбит (Na), Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si), металлический V (V) (см. табл., рис.2). По

Химический состав (мас. %) ванадиевой слюды из кварц-роскоэлитовой сетки (месторождение Баласаускандык)

| № анализа | F | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | K ₂ O | TiO ₂ | V ₂ O ₄ | BaO | Σ |
|-----------|------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------|-------|
| 1 | 0 | 0,08 | 2,03 | 21,28 | 40,48 | 6,73 | 0,60 | 14,04 | 6,94 | 92,19 |
| 2 | 0,39 | 0,14 | 1,81 | 21,84 | 41,23 | 6,56 | 0 | 14,39 | 7,41 | 93,77 |
| 3 | 0,53 | 0 | 1,49 | 22,10 | 40,53 | 7,38 | 0,76 | 13,68 | 6,90 | 93,36 |

Примечание: Недостающее до 100% количество отнесено к содержащейся в структуре слюды воде.

данным анализов установлено нахождение в кварц-роскоэлитовой сетке слюды с меньшим, чем у роскоэлита, содержанием вадания.

Эмпирические формулы, соответствующие данным анализа, имеют вид:

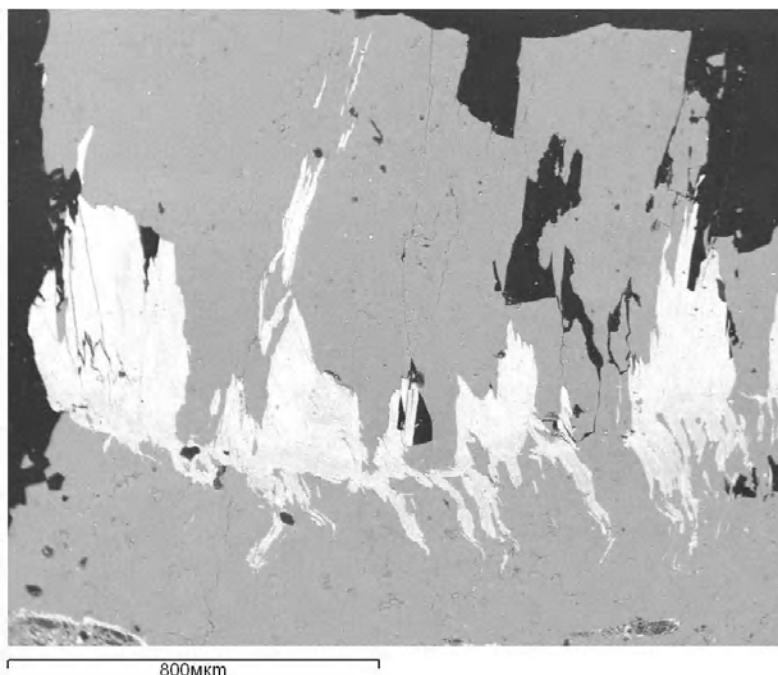
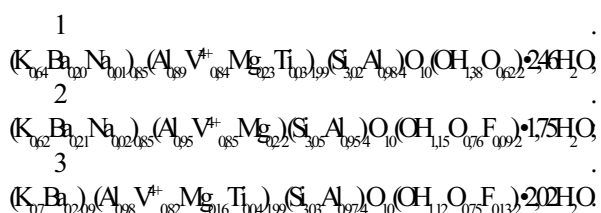


Рис. 2. Кварц-роскоэлитовый прожилок. Ванадиевая слюда (белое) прорастает шестоватый кварц (серое), залечивая срединный шов прожилка. Месторождение Баласаускандык. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав). Аналитик П. Е. Котельников



Ванадий в структуре слюд: черныхита, бариевого роскоэлита, ванадийсодержащих мусковита и фенгита занимает октаэдрическую позицию, изоморфно замещая алюминий. По результатам электронографического изучения ванадиевых слюд выявлена пропорциональная зависимость параметра b элементарной ячейки от содержания в слюде вадания. Значение параметра b у бариевого роскоэлита 9,148 Е. По сравнению с другими ванадиевыми слюдами оно выше, чем у вторичного V^{4+} -Ва-фенгита b 9,089 Е (V_2O_4 8,6%), ванадийсодержащего мусковита b до 9,058 Е (V_2O_3 1,53%) и ниже, чем у черныхитов (V_2O_3 до 23,7%) b 9,182 Е. Для структуры Вароскоэлита характерна политипная модификация

$2M_1$, тогда как у большинства роскоэлитов – $1M$ [10–12].

В процессе образования кварц-роскоэлитовых прожилков С.Г. и Е. А. Анкиновичами выделены три последовательные стадии: кварцево-апатито-роскоэлитовая, сульфидная, карбонатно-кальциево-магнезиальная [4]. Температура кристаллизации пирита из кварц-роскоэлитового прожилка в сульфидную стадию, установленная методом декрипитации, составляет 340–360° С [2].

В районе Ишимской Луки (Северный Казахстан), где углеродисто-кремнистые сланцы шинсайской свиты нижнего–среднего кембрия подверглись региональному метаморфизму, были встречены ванадиевые гранаты $Ca_3[V_{1,4}Cr_{0,24}Al_{0,28}Fe_{0,02}]_{1,94}(Si_{2,95}Ti_{0,05})_3O_{12}$ и гидрогранаты с содержанием V_2O_3 до 19,6%. Минералы найдены на глубинах 150–200 м ниже коры выветривания. Углеродисто-кремнистые сланцы шинсайской свиты характеризуются высокими содержаниями кремнезема (55–65%) и

органического вещества – антраколита, выше-
кларковым обогащением ряда элементов: V
(1%), Cr (1%), Mo (0,03%), Pb (0,03%), Zn (0,1%),
Ag (10–30 г/т), As (до 0,1%), Sb (до 0,01%), Se
(до 0,1%), Y (0,01%), La (0,01%) и пониженными
содержанием Al (0,8%), Mg, Ca ($n \cdot 10^{-1}$ %), Mn ($n \cdot 10^{-2}$
%). Содержания Fe (3–10%) P (0,1–1,0%) – близи-
ки к кларковому [24].

Химические составы ванадиевого граната из
Ишимской Луки и голдманита $\text{Ca}_3\text{V}_2[\text{SiO}_4]_3$ близи-
ки с той разницей, что ванадий в первом изомор-
фно замещается Al, Cr, Fe. Кристаллическая
структура голдманита представлена тетраэдра-
ми SiO_4 и октаэдрами V^{3+}O_6 , связанными общи-
ми вершинами в каркас, в промежутках которо-
го размещаются атомы Ca^{2+} в координации 8.
Атомы ванадия располагаются в октаэдричес-
ких позициях [21].

Искусственные ванадиевые гранаты были
синтезированы Б. В. Милль при температуре
550°C и давлении 1300 ат [24].

В окислительной обстановке зоны гиперге-
неза черных сланцев происходит деструкция как
оставшихся форм $\text{V}_{\text{орг}}$, так и сульфидных и гид-
роксидных форм V. Основная масса ванадия в
ванадиеносной пачке, подвергшейся процессам
выветривания, тяготеет к вторичной V^{4+} -Ва слю-
де, несущей 50–75% всего ванадия [10], и к це-
лому ряду вторичных минералов и наноминераль-
ных образований, среди которых ванадиевые
бронзы, ванадаты, фосфованадаты и др. [2, 14, 16].
Ванадий активно адсорбируется также на гид-
роксидах железа. Перераспределение элемента
в новые минеральные формы происходит уже на
ранних этапах формирования зоны окисления [14].

В зоне глубинного выветривания неустойчи-
вое состояние кремнезема, ванадия и подвижных
в растворах ионов калия, бария, а также алюми-
ния создает благоприятные условия для образо-
вания вторичного фенгита $(\text{K}, \text{Ba}, \text{Na})_{0,7-0,8}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{V}^{3+})_2(\text{Si}_{4-(n+m)}\text{Al}_n\text{V}_m^{4+})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{O})_2$
 H_2O . В отличие от роскоэлиты, в структуре ко-
торого трехвалентный ванадий находится в ок-
таэдрической координации, во вторичной вана-
дийсодержащей слюде четырехвалентный вана-
дий может предположительно занимать тетра-
эдрическую позицию, что подтверждается ре-
зультатами, полученными из оптических спектров
поглощения [10].

При окислении углеродистого вещества, со-
провождающегося выделением CO и CO_2 (в за-
висимости от парциального давления O_2), высо-
ка изменчивость окислительно-восстановитель-
ного потенциала Eh (от –0,1 до +0,5 мВ). На уча-
стках с обилием CO в условиях низких темпера-
тур с более сильными восстановительными свой-
ствами, чем свободный водород, значение окис-
лительно-восстановительного потенциала уста-
навливается до –0,1 мВ. В местах насыщения
вод кислородом, в местах аэрации, значение Eh
достигает +0,4 мВ. Рассеянные в сланцах угле-
родистое вещество, сульфиды железа (пирит) и
ванадия (патронит, сульванит), подвергшиеся
быстрому окислению, способствуют образова-
нию сернокислых растворов (рН 3,5–5,5), обога-
щенных легко подвижными ванадием, железом.
При низких значениях рН ванадий, увеличивая
свою координацию, способен полимеризоваться
до комплексных ионов поликислот $\text{V}_6\text{O}_{16}^{2-}$ и/или
 V_8O_{20} . Перечисленные условия были благопри-
ятны для осаждения ванадиевых бронз – пере-
ходных металлических оксидных V^{4+} - V^{5+} фаз
(хьюэттит, метяхьюэттит, барнесит, бокит, ка-
захстанит, ферванит, корвусит и др.) состава
 $\text{MeO-V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_4$, где Me - Na, K, Ca, Fe, Al [13].

Эти растворы оказываются агрессивными по
отношению к некоторым разностям углеродис-
то-пелитовых сланцев, вследствие чего образу-
ются участки метасоматитов. При сравнитель-
но резком перепаде рН по трещинкам фтанитов
отлагаются минералы казахстанит, гетит. По-
зднее, при воздействии HCO_3^- и разрушении тон-
кодисперсного слюдистого вещества сланцев,
начинают формироваться корочки бокита и суль-
фатов (ярозит, алуниит), тесно переплетающиеся
в агрегат. В более кислой среде из растворов
кристаллизуется барнесит. При смешении с уг-
лекислыми кальциевыми растворами формиру-
ются хьюэттит, метяхьюэттит в рыхлом агрега-
те каолинита, вашегита, варисцита с обилием
силико-фосфо-ванадиево-алюминиевых крипток-
ристаллических соединений. Перечисленные ус-
ловия характерны для скальных выходов пород
месторождений Курумсак, Баласаускандык и
рудных проявлений Рана и Жаблаглинских гор, а
также Кара-Чагыр (Ошская обл., Ю. Киргизия),
подвергшихся сравнительно краткому, но ин-
тенсивному воздействию поверхностных агентов.

Образование ванадиевых бронз Большого Каратау и Жабаглинских гор происходит в начальную стадию формирования подзоны смешанных руд по Е. А. Анкинович [2,5]. В структурах ванадиевых бронз и последующих гипергенных минералах ванадий фиксируется в анионной форме.

Кристаллические структуры природных ванадиевых бронз подразделены на группы, среди которых основными считаются: хьюэттитовая ($q\text{-Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ -тип) и страчекитовая ($d\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ -тип) группы.

Кристаллическая структура хьюэттита и метахьюэттита $\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и Са-барнесита $\text{NaCa}_{0,45}\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, относящаяся к хьюэттитовой группе, сформирована путем попеременного соединения тетраванадатных и диванадатных цепочек через общие углы. Внутри цепочки соединены между собой ребрами. Связи V-O в искаженных октаэдрах и квадратных пирамидах изменяются в длину от 1,59 до 2,36 Е. Атомы ванадия в последних связаны с шестым атомом кислорода в соседней цепочке (длина этой связи - 2,86 Е), образуя очень слабую связь. Сетки расположены так, что формируют моноклинную слоистую структуру с пространственной группой симметрии $P2_1/m$ с параметрами a 12,0 Е и b 3,60 Е (ось волокна). Третий параметр c и угол β , главным образом, зависят от природы и количества межслоевых катионов и молекул воды. Wachmann [27] первым отметил аналогию между структурами соединения - $q\text{-Li}_3\text{V}_6\text{O}_{16}$ и хьюэттита, тем самым отмечая, что хьюэттит ни что иное, как природная ванадиевая бронза.

Кристаллическая структура бокита ($\text{Al, Fe}_{m-n}, \text{K}_x(\text{V, Fe}_n)\text{S}_{8,00}\text{O}_{20} \cdot q\text{H}_2\text{O}$, казахстанита $\text{Fe}_x(\text{V, Fe})_8\text{O}_{20} \cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$ – природных ванадиевых бронз страчекитовой группы) состоит из тетраванадатных цепочек, соединенных с каждой соседней цепочкой посредством общих октаэдрических ребер, нормальных к направлению волокна. Эти слои формируют моноклинную структуру, но в пространственной группе $C2/m$ с параметрами a 11,7 Е и b 3,67 Е. В этом случае c и угол β будут также зависеть от межслоевого материала. Аналогию между структурами $d\text{-Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ фазы и минерала страчекита $(\text{Ca, K, Ba})_{1,11}\text{V}_8\text{O}_{20} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ провели Evans и др. [29].

На стадии смешанных руд с преобладанием окислительных процессов по Е. А. Анкинович по-

является целый спектр вторичных минералов: ванадаты Al, Zn, Ni, Pb, Cu, Y (штейгерит, ванацит, сатпаевит, альванит, анкиновичит, ванадинит, фольбортит, уэксфилдит), фосфатованадаты (русаковит, гуцевичит), ванадаты уранила (карнотит, тюамунит), силикат ванадия (курумсацит), а также ванадийсодержащие наноминеральные образования.

Рассмотрим ванадий в анионной форме на примере кристаллической структуры альванита $(\text{Zn, Ni})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с параметрами элементарной ячейки: a 17,808(8) Е; b 5,132(3) Е; c 8,881(4) Е; β 92,11(3)°, $Z=2$, пространственная группа $P2_1/n$. Расшифрованная структура альванита [28] строится из бруситовых $(\text{Zn, Ni})\text{Al}_4(\text{OH})_{12}$ слоев и VO_3 цепочек, между которыми существует довольно слабая водородная связь. В бруситоподобном слое, в котором каждая шестая октаэдрическая позиция вакантна, имеется одна центросимметричная октаэдрическая позиция, занимаемая атомами (Zn, Ni), и две разные октаэдрические позиции – атомами Al. Октаэдры объединены через общие ребра в слои, параллельные (100) плоскости.

Атомы V^{5+} находятся в тетраэдрической координации с четырьмя атомами кислорода. Тетраэдры связаны друг с другом двумя общими кислородными углами, образуя цепочку с периодом повторяемости в два тетраэдра, так называемую «zweier-single chains» – двухзвенную цепочку.

Монокристалльное исследование анкиновичита $(\text{Ni, Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ подтвердило его принадлежность к структурному типу альванита [18]. В кристаллической структуре анкиновичита Ni преобладает над Zn в октаэдрической позиции. Две другие октаэдрические позиции заняты атомами Al. Тетраэдрическая позиция занята атомами V. Анкиновичит – второй после альванита минерал с цепочками из V тетраэдров. Период повторяемости данной цепочки – звено из 2-х тетраэдров.

Аридное выветривание ванадиеносных сланцев, как отметили Я. Э. Юдович и др. [26], порождает необычный геохимический барьер – оно продуцирует ванадат-ион, способный быть эффективным осадителем для урана. Вначале развивается «квасцовый» процесс, при котором в кислых кислородсодержащих водах совместно

переносятся U^{6+} , V^{5+} и P. При подщелачивании этих вод калием и кальцием, источниками которых являются известково-глинистые и известково-кремнистые сланцы ванадиеносной пачки, образуются ванадаты уранила – карнотит $K_2(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 3H_2O$ и тюямунит $Ca_2(UO_2)_2(V_2O_8) \cdot 9H_2O$.

Гипергенное выщелачивание апатита предопределило возникновение уэксфилдита YVO_4 [15]. Наличие REE в ванадиеносных сланцах подтверждалось спектральным анализом. Но выяснить форму их нахождения стало возможным при изучении образцов из месторождения Баласаускандык на электронно-зондовых микроанализаторах в аналитических лабораториях Минералогического музея им. Е. А. Ферсмана (г. Москва) и Института геологических наук им. К. И. Сатпаева (г. Алматы). По анионной форме ванадия в уэксфилдите можно предположить о формировании минерала в зоне окисления.

Широко распространенные наноминеральные образования, ранее называемые коллоидными, были изучены методами электроннозондового микроанализа и электронной микроскопии. В образованиях алсифоситового (Al, Si, P), ферриалсифоситового (Al, Fe, P), каратауитового (Al, Fe, P, S) составов присутствует от 0,28 до 2,68 %

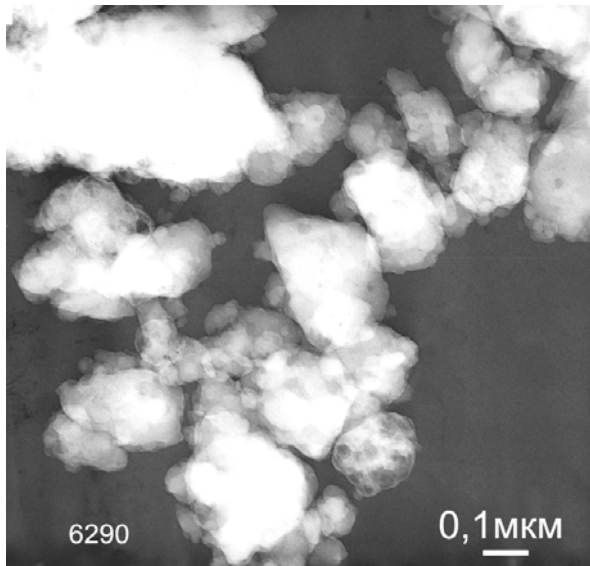


Рис.3. Электронно-микроскопический снимок. Морфология рыхлых комковатых и округлых «пузырчатых» частиц наноминерального образования каратауитового состава (обр. М-13). Месторождение Баласаускандык. Электронный микроскоп JEM-100CX, ускоряющее напряжение 100 кВ). Аналитик Т. А. Шабанова

ванадия. Среди микро- и наноразмерных частиц самых разнообразных форм были выявлены частицы с кристаллическим строением (рис. 3, 4) [16].

Сложность процессов выветривания в ванадиеносном горизонте Большого Каратау обусловлена тонким переслаиванием литологически различных типов пород, которые по-разному реагируют на воздействие поверхностных агентов выветривания. Не затронутыми выветриванием остаются фтаниты. Рудные сланцы, характеризующиеся обилием сульфидов с преобладанием пирита, а также дисперсного углеродистого вещества, в условиях аридного климата слабо противостояли процессам выветривания, так как окисленный пирит является одним из главных поставщиков серной кислоты, которая имеет огромное значение в проработке пород горизонта. В затронутом выветриванием сланце гидроксиды железа, развивающиеся по метаморфическому пириту в форме зональных порфиробласт, активно адсорбируют ванадий (рис.5). Реликты пирита, сохранившиеся в центре зерен, в своем составе не содержат примесей. Сера из окисленных зон полностью вынесена.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Уникальное сочетание:

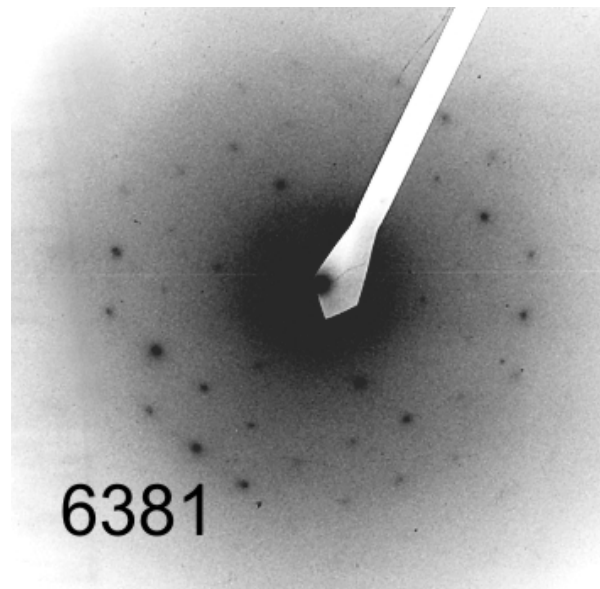


Рис. 4. Точечная электронограмма от слоистой частицы наноминерального образования каратауитового состава (обр. М-13). Месторождение Баласаускандык. Электронный микроскоп JEM-100CX, ускоряющее напряжение 100 кВ. Аналитик Т.А.Шабанова

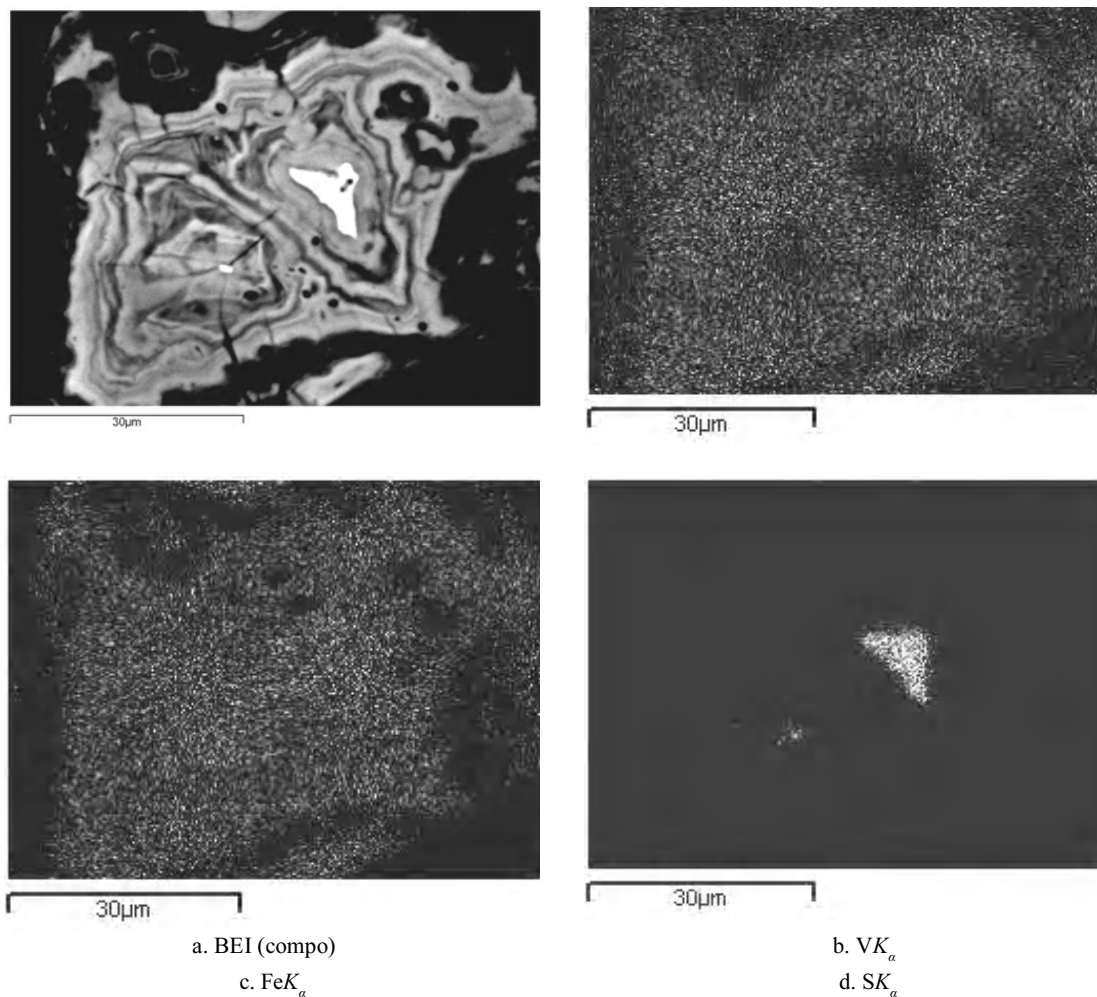


Рис. 5. а – структура зерна окисленного пирита. Месторождение Курумсак. Изображение полированной поверхности в обратнорассеянных электронах (состав); b–d – то же, в рентгеновском характеристическом излучении элементов.
Аналитик П.Е.Котельников

литолого-петрографического состава ванадиносного горизонта, представленного ритмами различных типов пород с тонкодисперсным состоянием вещества;

физико-химических условий средообразования: термодинамических, окислительно-восстановительных;

способности ванадия с переменной валентностью к участию в окислительно-восстановительных реакциях с $C_{орг.}$, к реакциям гидролиза, к образованию комплексных соединений с органическими лигандами, к трансформации из $V_{орг.}$ в $V_{мин.}$ и, наконец, к перераспределению в различные минеральные формы от катионной до комплексной анионной в разных термодинамических и окислительно-восстановительных обстановках позволило при син- и эпигенетических

процессах формирования углеродисто-кремнистых пород курумсакской свиты Большого Каратау осуществлять такие барьерные факторы, которые препятствовали выносу ванадия из горизонта.

2. Минеральные формы ванадия в углеродисто-кремнистых породах курумсакской свиты Большого Каратау являются отражением условий минералообразования. Сульфиды, гидроксиды ванадия, ванадиевые гранаты – характерные минералы пород, не затронутых процессами выветривания, в структуру которых ванадий входит в катионной форме. В новообразованных минералах и соединениях из зоны гипергенеза: ванадиевых бронзах, ванадатах, ванадийсодержащих наноминеральных образованиях и др. ос-

новая часть ванадия находится преимущественно в форме анионных комплексов, а также адсорбируется на гидроксидах железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Азербает Н.А.* Осадочные фации венда и нижнего палеозоя каледонид западной части Центрального и Южного Казахстана: Дис. ... докт. г.-м. наук. Алматы, 1997. Т. 1.
2. *Анкинович Е.А.* Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана. Дис. ... докт. геол.-минер. наук. Алма-Ата, 1964. Т.1.
3. *Анкинович С.Г.* Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. Алма-Ата. 1961. 272 с.
4. *Анкинович С.Г., Анкинович Е.А.* Генетическая природа кварцевых прожилков в битуминозных сланцах СЗ Каратау // Геология, горное дело, металлургия. Алма-Ата: КазГМИ, 1954. №10. С.59-69.
5. *Анкинович С.Г., Анкинович Е.А.* Рениево-молибдено-железо-марганцево-фосфорно-ванадиевая формация. Углеродисто-кремнисто-ванадиевый тип // Металлогения Казахстана. Алма-Ата, 1978. С.101-131.
6. *Анкинович Е.А., Анкинович С.Г., Альжанов Т.М.* Антраколит из углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана и сопредельных районов // Тр.КазПТИ. 1978. Вып.13. С.19-28.
7. *Анкинович С.Г., Анкинович Е.А., Альжанов Т.М., Калинин С.К.* Металлоносность углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана // Металлогения и рудообразование. Алма-Ата, 1979. С.132-141.
8. *Анкинович Е.А., Анкинович С.Г., Зазубина И.С., Дьяк В.Н.* Особенности распределения элементов в углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации СЗ Каратау // Вопросы металлогении, структурных особенностей и вещественного состава месторождений Казахстана. Алма-Ата: КазПТИ, 1985. С.27-45.
9. *Анкинович Е.А., Зазубина И.С., Орлова О.С.* Специализированные исследования в пределах Баласаускандык-Курумсацкого рудного поля // Отчет по теме КазПТИ. 1986. 87 с.
10. *Анкинович Е.А., Бахтин А.И., Бекенова Г.К.* и др. Новая V⁴⁺-Ва разновидность фенгита // ЗВМО. 1992. Вып.4. С. 61-69.
11. *Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев* и др. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто-кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан). 1. Черныхиты. Роскоэлиты // Геология Казахстана. 1997. №4. С.84-93.
12. *Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев* и др. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто-кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан). 2. V⁴⁺-Ва фенгиты. Ванадийсодержащие мусковиты и фенгиты // Геология Казахстана. 2001. №2. С.13-23.
13. *Бекенова Г.К.* Природные ванадиевые бронзы ванадиеносного бассейна Каратау (Южный Казахстан) // Вестник ИА РК. 2004. №4. С.30-38.
14. *Бекенова Г.К., Котельников П.Е., Добровольская Е.А.* Особенности гипергенной минерализации ванадиеносных углеродисто-кремнистых сланцев Курумсака (Ю.Казахстан) и Кара Чагыра (Ю.Киргизия) // Труды межд. конференции «Инженерное образование и наука в 21 в.». Алматы, 2004. С.59-65.
15. *Бекенова Г.К., Эсминцев А.Н.* Еще раз об углеродисто-кремнистых сланцах Большого Каратау // Геология и охрана недр. 2006. №1. С.77-83.
16. *Бекенова Г.К.* Объекты и традиционные методы микроминералогии. 2. Практические приемы в структурном изучении микроминералов // Вестник Вост.-Каз. техн. университета (в печати).
17. *Ермолаев Н.П., Созинов Н.А.* Стратиформное рудообразование в черных сланцах. М.: Наука, 1986. 174 с.
18. *Карпенко В.Ю., Паутов Л.А., Соколова Е.В.* и др. Анкиновичит-Ni аналог альванита-новый минерал из Курумсака (Казахстан) и Кара-Чагыра (Киргизия): описание и кристаллическая структура // ЗВМО. 2004. Вып.2. С. 59-70.
19. *Королев В.Г.* Позднедокембрийские и нижнепалеозойские формации Тянь-Шаня и связанные с ними осадочные полезные ископаемые // Закономерности размещения полезных ископаемых. Ч.III. М.:Изд.АН СССР, 1960. С.88-116.
20. *Орлов Л.Н.* Нижнепалеозойская углеродисто-кремнисто-сланцевая формация Кокиримтау и некоторые вопросы ее генезиса // Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1981. Вып.7, кн.1. С. 135-138.
21. *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев: Наукова думка, 1966. 548 с.
22. *Сидоренко А.В., Сидоренко Св.А., Созинов Н.А.* Углеродистые формации докембрия и их металлоносность // Проблемы осадочной геологии докембрия. М.: Наука, 1981. С.9-17. Вып.7. Кн.1.
23. *Созинов Н.А.* О процессах рудообразования в формациях углеродистых сланцев // Всесоюз. совещ. по геохимии углерода: Тез. докл. М.:ГЕОХИ АН СССР, 1981. С.114-116.
24. *Филитовская Т.Б., Шевнин А.Н., Дубакина Л.С.* Ванадиевые гранаты и гидрогранаты из нижнепалеозойских углеродисто-кремнистых сланцев Ишимской Луки (Северный Казахстан) // Доклады Академии наук СССР. 1972. Т.203, №5. С.1173-1176.
25. *Холодов В.Н.* Осадочный рудогенез и металлогения ванадия. М.: Наука, 1973. 280с.
26. *Юдович Я.Э., Керпис М.П.* Элементы-примеси в черных сланцах. Екатеринбург: Наука, 1994. 304 с.
27. *Bachmann H.-G.* Kristallchemische Beziehungen zwischen natürlichen Faser-Polyvanadaten (Hewetititen) und Vanadiumbronzen // Beitrage zur Mineralogie und Petrographie. 1962. N 8. P.210-214.
28. *Dunn P.J., Roberts A.C. & Pertlik F.* Alvanite from Kazakhstan, U.S.S.R.: new crystallographic and chemical data // Mineralogical Magazine. 1990. Vol.54. P.609-611.
29. *Evans H.T., Jr., Nord G.L., Jr., Milton C.* Straczekite, a new calcium barium potassium vanadate mineral from Wilson Springs, Arkansas // Mineralogical Magazine. 1984. Vol.48. P.289-293.