

УДК 549.5

## О МАННАРДИТЕ ИЗ ВАНАДИЕНОСНЫХ СЛАНЦЕВ КАЗАХСТАНА И СРЕДНЕЙ АЗИИ

В.Ю. Карпенко, Л.А. Паутов, А.А. Агаханов,  
УРАН Минералогический музей имени А.Е. Ферсмана РАН, Москва, [mineralab@mail.ru](mailto:mineralab@mail.ru)

Г.К. Бекенова  
Геологический институт им. Сатпаева, Алматы, Казахстан

Маннардит  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ti}_6\text{V}_2)\text{O}_{16}$  встречен в углеродисто-кремнистых сланцах хр. Каратау (участки Баласаускандык, Курумсак), Казахстан; на Кара-Чагыре и Кара-Танги (Ю. Киргизия). На Кара-Танги — в виде редких выделений 10 мкм и менее с кварцем, пиритом, халькопиритом, сфалеритом, фторапатитом, никельалюмитом, кыргызстанитом; на Кара-Чагыре — зерна менее 10 мкм в кварцевых прожилках с пиритом, фосфатом Се, Ва-V-содержащим мусковитом, никельалюмитом, анкиновичитом; на Баласаускандыке и Курумсаке — зёрна до 50 мкм, сростки до 100 мкм и более в составе кварцевых прожилков с Ва-V-содержащим мусковитом, черныхитом (Курумсак), V-содержащим рутилом, фосфатами Nd, La и Y; баритом, гематитом. Наиболее детально изучен маннардит с Баласаускандыка. Его цвет черный, в тонких сколах густо бурый, блеск металлический. Твердость микровдавливания (ср. значение по 5 замерам) 628 кг/мм<sup>2</sup>. Измеренная плотность — 4.34(3) г/см<sup>3</sup>, вычисленная — 4.40 г/см<sup>3</sup>. В отражённом свете анизотропен, цвет тёмно-серый. Параметры элементарной ячейки:  $a = 14.37(1)$ ,  $c = 5.922(6)\text{Å}$ ,  $V = 1223(2)\text{Å}^3$ . Сильные линии рентгеновской порошковой дифракции (фотометод) ( $d$ , Å;  $I$ ;  $hkl$ ): 3.590(4)(400); 3.211(10)(420); 2.844(3)(112); 2.476(7)(312); 2.276(4)(620); 2.227(5)(332); 1.892(5)(352); 1.690(4)(660); 1.592(5)(732). Химический состав (микронд; среднее по 19 анализам; мас. %): ВаО 20.58; TiO<sub>2</sub> 58.10; V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18.07; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.40; H<sub>2</sub>O(расч.) 1.98; сумма 99.13. Эмпирическая формула  $\text{Ba}_{1.10}(\text{Ti}_{3.94}\text{V}_{1.97}^{+3}\text{Cr}_{0.04})\text{O}_{16} \cdot 0.90\text{H}_2\text{O}$ . Маннардит с Кара-Танги содержит до 2.4 мас. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наряду с минералами группы слюд и сульфанитом, маннардит является одним из ранних концентраторов V в этих породах. Основная масса маннардита приурочена к кварцевым сетчатым образованиям, относящимся к типу альпийских жил. Обсуждается механизм возникновения этих жил в процессе регионального метаморфизма осадков.

В статье 2 таблицы, 6 рисунков, список литературы из 33 названий.

Ключевые слова: маннардит, группа криптомелана, ванадиеносные сланцы, Кара-Тау, Кара-Чагыр.

### Введение

Маннардит  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ti}_6\text{V}_2)\text{O}_{16}$  — редкий сложный титанат — был впервые описан в Канаде в кварц-карбонатных жилах, секущих глинистые сланцы и песчаники в Rough Claims (Британская Колумбия), и на полиметаллическом месторождении Brunswick (Scott, Peatfield, 1986). Близкий по составу, но не содержащий воды минерал был тогда же найден на серебрянном месторождении Kantsi, Китай (Scott, Peatfield, 1986). Позже находка маннардита была сделана в верхнесилурийских — нижнедевонских сланцах Туркестанского хребта, Киргизия (Паутов, 1994). Нами (Карпенко, 2010) маннардит встречен при изучении углеродисто-кремнистых сланцев целого ряда объектов — на уран-ванадиевом месторождении Кара-Танги и ванадиевом проявлении Кара-Чагыр (Ю. Киргизия), а также на ванадиевых месторождениях Баласаускандык и Курумсак (СЗ Каратау, Казахстан).

Маннардит наряду с близкими по составу и структуре минералами — редджейитом  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})(\text{Ti}_6\text{Cr}_2)\text{O}_{16}$ , анканьитом  $\text{Ba}(\text{Ti}_6\text{V}_2)\text{O}_{16}$ , прайдеритом  $\text{K}_2(\text{Ti}_6\text{Fe}_2^+)\text{O}_{16}$ , генримейеритом

$\text{Ba}(\text{Ti}_7\text{Fe}^{+2})\text{O}_{16}$  — относится к структурному типу голландита ( $AB_8O_{16}$ ). Все эти минералы кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Часто в них наблюдается появление сверхструктур, связанных с различным характером упорядочения туннельных катионов А (Ва, К, Na), что приводит к увеличению параметра по оси с и слабому отклонению от исходной голландитовой структуры (Дмитриева и др., 1992; Mitchell *et al.*, 2000).

Титанаты с голландитовой структурой встречены в самых разных геологических обстановках — в гидротермальных жилах рудных месторождений (Scott, Peatfield, 1986; Xiong *et al.*, 1989; Иванов и др., 1996; Biagioni *et al.*, 2009), в углеродисто-кремнистых сланцах (Паутов, 1994; Карпенко, 2010), в метаморфических породах карбонатно-силикатного состава (Резницкий и др., 2007), карбонатах (Журавлёва и др., 1978; Mitchell *et al.*, 2000), кимберлитах и лампроитах (Mitchell, Meyer, 1989), мантийных гарцбургитовых и лерцолитовых ксенолитах (Kogarko *et al.*, 2007). Интерес к минералам этой группы возрос за последние десятилетия также в связи с экспериментальными исследованиями по трансформации структур полевых шпатов в

голландитовый тип в высокобарических условиях (Zhang *et al.*, 1993). В практическом аспекте соединения этого типа оказались привлекательны как сорбенты для очистки сточных вод, загрязнённых тяжёлыми металлами и радионуклидами (Zhang *et al.*, 1993; Foley *et al.*, 1997; Mitchell *et al.*, 2000).

### Условия нахождения

В Казахстане на своеобразные ванадиевые породы углеродисто-кремнисто-глинистого состава с роскозитом хребта Каратау впервые обратили внимание в начале 1940-х годов Н.А. Козлов и В.А. Соколов, что положило начало открытию и освоению Каратауских уран-ванадиевых месторождений (Козлов, Соколов, 1944). Геология и минералогия ванадиеносных сланцев Каратау была впоследствии описана в многочисленных работах С.Г. Анкиновича и Е.А. Анкинович (Анкинович, Анкинович, 1954; Анкинович, 1964; Анкинович и др., 1979; и др.), геохимия сланцев рассмотрена в работе В.Н. Холодова (1968). Г.К. Бекеновой (2007) и В.Ю. Карпенко (2010) были получены новые оригинальные данные по минералогии сланцев Каратау, а также обобщены уже имеющиеся материалы. Эти породы входят в состав нижнекембрийской углеродисто-кремнисто-сланцевой ванадиеносной формации, представленной в Южном Казахстане курумсакской свитой. В них заключена ванадиеносная пачка мощностью 7–12 м — так называемый «рудный горизонт», содержание ванадия в котором (по металлу) достигает 2.5 вес.% (Анкинович и др., 1979). Она представлена главным образом фтанитами, ритмично чередующимися с углеродисто-кварцево-глинистыми сланцами, составляющими основу пачки. Эта пачка характеризуется также повышенными содержаниями Mo, Re, Cu, Zn, Ni, Pb, U, наличием углеродистого вещества (до 10–15% в углеродистых фтанитах) и является исключительно выдержанной и устойчивой по литологическому и химическому составу на огромных пространствах нижнепалеозойского разреза практически во всех областях развития формации (Геология..., 1986). Минералогия этих сланцев весьма богата, список минералов всей формации включает более 160 минеральных видов, из которых 12 являются новыми (Карпенко, 2010). Наиболее изученными являются месторождения (участки) Балаусаускандык, Курумсак и Ран. Из ранних ванадиевых и ванадийсодержащих минералов в углеродисто-кремнистых сланцах Каратау распространены минералы группы слюд,

Здесь встречены барий-ванадийсодержащий мусковит (фенгит) (Анкинович и др., 1992), а также собственно ванадиевые слюды — роскозит и черныхит (Анкинович и др., 1997; 2001).

Углеродисто-кремнистые сланцы юга Киргизии были описаны ещё Д.И. Мушкетовым и В.Н. Вебером в 1909–1913 гг. при составлении листов геологических карт региона (Белов и др., 1989). Большой вклад в изучение геологии и минералогии этих сланцев внесли Радиева экспедиция (Щербаков, 1924), а также Таджикско-Памирская экспедиция. «...На протяжении около 200 км по широте вдоль Алайского и Туркестанского хребтов, тянется замечательная зона кремнистых и углистых сланцев, в которых среди продуктов сильной термальной переработки, отмечается накопление своеобразных тел, содержащих  $V_2O_5$ , NiO, CuO и некоторые другие элементы», — так кратко характеризует А.Е. Ферсман этот район, отличающийся крайне сложным геологическим и тектоническим строением (Ферсман, 1928). Углеродисто-кремнистые сланцы образуют олистолиды, входящие в состав ниже-среднекаменноугольного маляранского меланжевого комплекса. Размер блоков составляет от нескольких метров до десятков и даже сотен метров. Нередки зеркала скольжения, встречающиеся в пределах этих толщ. Чёткую стратиграфическую привязанность олистолитовых блоков углеродисто-кремнистых сланцев не всегда удаётся установить и, по всей вероятности, они являются отторженцами пород кембрия-силура (Белов и др., 1989). Для этих сланцев характерны повышенные содержания V, Ni, Zn, Cu, Mo, U. Наиболее примечательными в этом отношении являются углеродисто-кремнистые сланцы на Кара-Чагыре и Кара-Танги. Выходы их сопровождаются довольно компактной, но богатой ванадиевой минерализацией, представленной минералами группы никельалюмита (анкиновичитом, альванитом, никельалюмитом, кыргызстанитом), курумсакитом и близкими к нему минералами, цинкистым фольбортитом, ванадийсодержащими минералами семейства алунита, карнотитом, тюямунитом, целым рядом Zn-Ni-V-фаз, объединяемых общим названием «коловратиты» (Карпенко, 2010).

В Южной Киргизии слюды распространены меньше, чем на Каратау. Наши исследования показали, что ещё одними концентратами ванадия в углеродисто-кремнистых сланцах хребта Кара-Тау и предгорий Алайского хребта является маннардит.

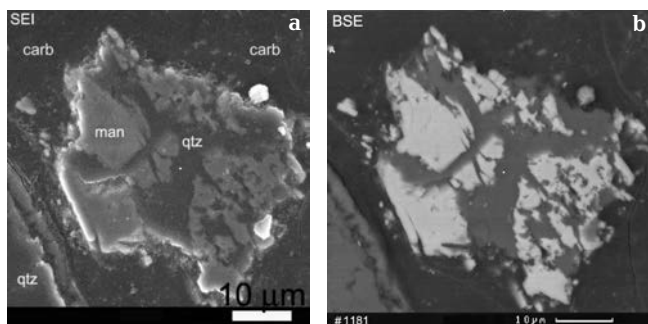


Рис. 1. Микровыделения маннарджита (*man*) в кварце (*qtz*) среди углеродистого вещества (*carb*), Кара-Танги. Длина маркера 10 мкм, изображение в режимах: вторичных электронов (SEI) и отражённых электронов (BSE); в характеристическом рентгеновском излучении указанных элементов.

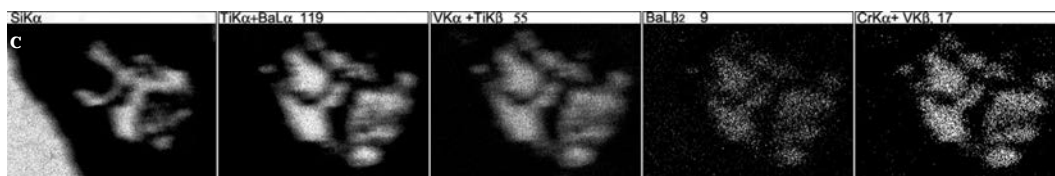


Рис. 2. Типичный образец «кварцевой сетки» с маннарджитом; хр. Каратау, Казахстан.

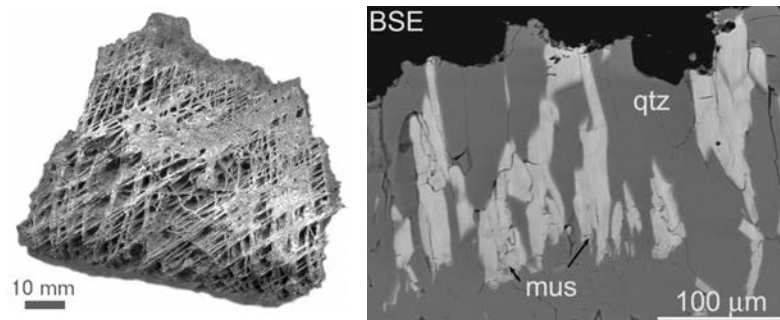


Рис. 3. Фрагмент зальбанда кварцевого прожилка (*qtz*) с растущими в нём (возможно, и вместе с ним) пластинчатыми выделениями Ва-V-содержащего мусковита (*серицита*) (*mus*), Баласаускандык, Каратау. Изображение в режиме BSE.

## Минеральные ассоциации

На Кара-Танги маннардит встречается в углеродисто-кремнистых сланцах из отвалов штольни уранового месторождения, которое эксплуатировалось здесь в начале 1970-х годов (персональное сообщение В.М. Рогового). «Чёрные» сланцы состоят из кварца, глинистого и углеродистого вещества, образующего чечевицеобразные нодулы до 1 мм. Кварц образует микрозернистые агрегаты (размер зерен 0.05–0.5 мм, в среднем 0.08–0.1 мм). Порода эта пронизана многочисленными кварцевыми прожилками, внутри которых иногда наблюдаются пустотки, инкрустированные кристаллами кварца, а также выполненные пластинчатыми кристаллами поздних минералов: никельальюмита  $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , кыргызстанита  $(\text{Zn,Ni})\text{Al}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и Al-гидроксида, развивающегося по ним. В породе встречаются редкие зёрна (размером 10–20 мкм) пирита, халькопирита, кадмийсодержащего сфалерита (1.44 мас.% Cd), фторапатита, а также маннарджита. Последний отмечается в виде редких, но достаточно равномерно распределённых выде-

лений размером 10 и менее микрон (рис. 1). В маннарджите из Кара-Танги установлено до 2.4 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (табл. 1).

На Кара-Чагыре маннардит встречается в кварцевых прожилках среди углеродисто-кремнистой матрицы в ассоциации с пиритом, недиагностированным фосфатом Се, редкими выделениями барий-ванадийсодержащего мусковита (8.6 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). В пустотах наиболее крупных прожилков иногда встречаются сростки пластинчатых кристаллов анкиновичита  $(\text{Ni,Zn})\text{Al}_4(\text{VO}_3)_2(\text{OH})_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и кремнийсодержащего никельальюмита (до 6.8%  $\text{SiO}_2$ ). Размер выделений маннарджита здесь составляет 10 и менее микрон. Состав его приведён в таблице 1 и, в отличие от маннарджита Кара-Танги, в нем практически отсутствует хром.

Маннардит на Баласаускандыке найден при изучении образца так называемой «кварц-роскозитовой сетки» (рис. 2), образованной ячеистым агрегатом пересекающихся прожилков, сложенных параллельно-шестоватым кварцем с барий-ванадийсодержащим мусковитом (7.9–8.2 мас.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 6.9–8.3 мас.% BaO) (рис. 3). В отличие от юж-

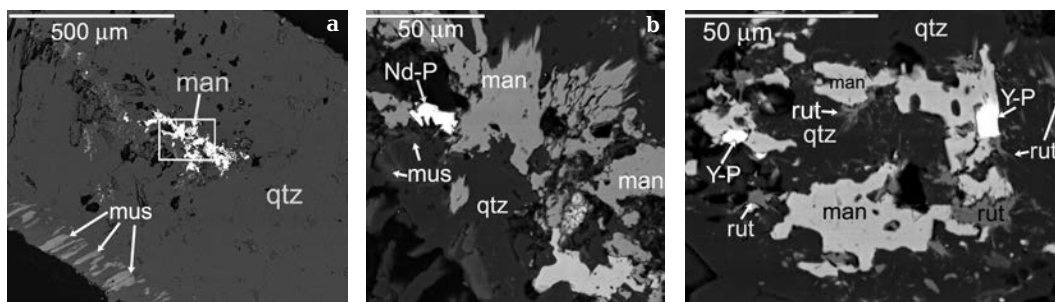


Рис. 4. Маннардит в прожилке шестоватого кварца: а) маннардит (man) в сростании с фосфатом Nd (NdP) в кварце (qtz) с V-содержащим мусковитом (mus); б) фрагмент, выделенный на рис. 4а; rut – V-содержащий рутил; Баласаускандык, Казахстан. Изображение в режиме BSE.

Рис. 5. Зёрна маннардита (man) в сростании с V-содержащим рутилом (rut), фосфатом Y (Y-P) в кварце (qtz), Баласаускандык, Казахстан. Изображение в режиме BSE.

ноферганских местонахождений, маннардит здесь более распространён, размер зёрен составляет 15–50 мкм, а сростки их достигают 100 мкм и более. В аншлифах часто встречаются квадратные поперечные сечения кристаллов. Иногда наблюдаются скопления этого минерала в виде цепочек, протягивающихся вдоль центральных частей прожилков шестоватых агрегатов кварца, либо вдоль зальбандов прожилков. Часто выделения маннардита видны невооружённым глазом и придают сероватый цвет кварцу. В ассоциации с маннардитом, помимо ванадийсодержащего мусковита, тесно сростающегося с кварцем, встречен ряд фосфатов Ce, La, Nd и Y\* (рис. 4), а также ванадийсодержащий рутил (1.25 мас.% V) (рис. 4, 5), стронцийсодержащий барит (1.17–1.30 мас.% SrO) и гематит. Хром в маннардите Баласаускандыка обнаружен лишь в следовых количествах (табл. 1).

Маннардит установлен нами также в образцах кварцевых сетчатых агрегатов из отвалов штольни на Курумсаке в ассоциации с чернышитом, барий-ванадийсодержащим мусковитом, баритом. Вообще, при визуальном просмотре, минерал наблюдался практически в каждом образце кварцевых сетчатых образований, собранных из различных участков Курумсака и Баласаускандыка.

### Физические свойства

Из протоочки образца кварцевого сетчатого агрегата из Баласаускандыка после обработки в бромформе была выделена фракция (-250 мкм), существенно обогащённая зёрнами маннардита. Несколько десятков зёрен (размер 30–100 мкм) из этой фракции были помещены на электропроводную углеродную ленту. Их качественный состав был проверен на сканирующем электронном микроскопе,

снабженном энергодисперсионным спектрометром. Несколько наиболее чистых, без чуждых вростков, зёрен маннардита были извлечены с ленты и использованы для изучения физических, оптических и рентгеновских характеристик минерала.

Маннардит – черный минерал с металлическим блеском, непрозрачный, хрупкий. Микротвердость, измеренная на микротвердомере ПМТ-3 (тарирован по NaCl) при нагрузке 100 г, составляет VHN = 628 (среднее по 5 замерам при разбросе 463–732) кг/мм<sup>2</sup>. Плотность маннардита определялась уравновешиванием трёх зёрен минерала в растворе жидкости Клеричи и составила 4.34(3) г/см<sup>3</sup>. Расчетная плотность 4.40 г/см<sup>3</sup> (для расчёта приняты средние составы (табл. 1, ан. 4). В проходящем свете лишь самые тонкие сколы минерала обнаруживают густую бурю окраску. В отражённом свете минерал анизотропен, цвет его тёмно-серый, отражательная способность более низкая, чем у близкого по свойствам и структуре реддежита, зёрна которого были помещены в прозрачно-полированный шлиф для сравнения. Это согласуется с инструментальными измерениями, полученными другими авторами (Иванов и др., 1996; Scott, Peatfield, 1986).

### Химический состав

Изучение химического состава маннардита проведено на сканирующем электронном микроскопе CamScan-4D, снабжённом энергодисперсионным спектрометром Link ISIS (20 kV, поглощенный ток образца 4 нА, устанавливался по металлическому кобальту). В качестве стандартных образцов использованы: барит (Ba), ильменит USNM 96189 (Ti, Fe), V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (V), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Cr), а также бенитоит (USNM 86539) как образец для контроля. Состав изу-

\* – В фосфатах соотношение (REE+Y)/P(а.ф.) = 1; рентгенограмма, полученная для Nd-доминантного фосфата, весьма близка к «черчиту-(Nd)» (Подпорина и др., 1983).



Таблица 1. Химический состав маннардита (1–9) и реддежита (10), мас. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
BaO	18.32	18.37	16.84	20.58 (19.12-21.58)	18.96 (17.72-19.49)	18.22	19.27	19.4	19.8	20.29
TiO <sub>2</sub>	58.54	58.95	59.18	58.10 (56.46-59.00)	57.49 (56.35-58.60)	59.37	58.69	60.1	60.2	60.00
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16.25	16.27	19.53	18.07 (17.51-18.39)	18.59 (17.98-19.11)	18.98	18.43	16.3	12.2	1.12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.29	2.46	—	0.40 (0.00-1.03)	—	0.83	1.78	1.9	1.9	12.45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	—	—	—	—	0.00	0.00	—	3.7	2.80
H <sub>2</sub> O (расч.)	2.20	2.24	2.42	1.99	2.10	2.31	2.18	2.15	2.10	2.03
Сумма	97.80	98.28	97.97	99.14	97.52*	99.73**	100.35	99.85	99.90	99.33***
Количество в формуле в расчёте на O = 16 ат.										
Ba <sup>+2</sup>	0.98	0.97	0.89	1.10	1.02	0.95	1.01	1.02	1.04	1.07
Ti <sup>+4</sup>	5.98	5.99	5.98	5.94	5.95	5.94	5.88	6.03	6.07	6.09
V <sup>+3</sup>	1.77	1.76	2.10	1.97	2.05	2.02	1.97	1.75	1.32	0.12
Cr <sup>+3</sup>	0.25	0.26	0.00	0.04	0.00	0.09	0.19	0.20	0.20	1.33
Fe <sup>+3</sup>	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.28
Al <sup>+3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
H <sub>2</sub> O	1.02	1.03	1.11	0.90	0.98	1.05	0.99	0.98	0.96	0.93

Примечание: расчёт для H<sub>2</sub>O получен с учётом теоретического содержания канальной H<sub>2</sub>O = (2-Ba, а.ф.). В суммы анализов включены: \* – 0.38 вес. % SiO<sub>2</sub>; \*\* – 0.02 вес. % K<sub>2</sub>O; \*\*\* – 0.65 вес. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ан. 1–9 – маннардит: 1, 2 – углеродисто-кремнистый сланец из отвалов штольни, Кара-Танги, Киргизия; 3 – углеродисто-кремнистый сланец из отвалов расчистки, Кара-Чагыр, Киргизия; 4, 5 – кварц-роскозитовая «сетка», Баласаускандык, Казахстан (4 – среднее по 19 анализам, в скобках приведён разброс значений; 5 – обр. Г.К.Бекеновой, среднее по 7 анализам, в скобках приведён разброс значений); 6, 7 – Ю. Киргизия (материалы Даудинской партии ЮКГРЭ, г. Ош, Киргизия; аналитик И.М. Куликова (Паутов, 1994); 8 – Rough Claims, Брит. Колумбия, Канада; зерно, использованное для расшифровки структуры (Scott, Peatfield, 1986); 9 – Brunswick No.12 (рудное тело), Bathurst, Нью-Брансуик, Канада (Scott, Peatfield, 1986); 10 – реддежит, Сарановское м-е, Ср. Урал. Условия съёмки для анализов 1–4, 9 – CamScan-4D, EDS Link ISIS, 20 кВ, 4 нА. Аналитик В.Ю. Карпенко; 5 – Jeol Superprobe 733, EDS Inca. Аналитики П.Е. Котельников, В.Л. Левин. Проверка – значения меньше предела обнаружения.

ченного маннардита приведён в таблице 1 (ан. 1–4). Также, для сравнения, приведены анализы реддежита из Сарановского месторождения (Урал). Особенностью маннардита с Кара-Танги является наличие хрома (до 2.4 мас. %). На рисунке 6 приведена корреляция между V и суммой трехвалентных катионов (Cr + Fe) для ванадиевых и ванадийсодержащих титанатов с голландитовым типом структуры (маннардита, реддежита, анканьита и ряда неназванных фаз). В целом, точки, отвечающие маннардиту, на этом графике тяготеют к прямой, проведенной между идеализированными составами Ba(Ti<sub>6</sub>(Cr<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>)<sub>2</sub>)O<sub>16</sub> и Ba(Ti<sub>6</sub>V<sub>2</sub><sup>+3</sup>)O<sub>16</sub>, но не всегда лежат на ней, так же как и точки, соответствующие другим фазам. Причиной этого является соответствие составов более реальной формуле Ba<sub>x</sub>(Ti<sub>8-2x</sub>Me<sub>2x</sub><sup>+3</sup>)O<sub>16</sub> (x ~ 1.0–1.3), что, в свою очередь, обусловлено наличием несоразмерных модулированных структур в соединениях голландитового типа (Gatehouse *et al.*, 1986; Xiong *et al.*, 1989; Дмитриева и др., 1992; Foley *et al.*, 1997). Из приведённого графика видно, что от корреляционной прямой сильно отклоняются составы ниобийсодержащих К-Ва-титанатов из кимберлитов Star Mine (ЮАР), что,

по всей видимости, связано с присутствием в октаэдрической позиции Nb<sup>5+</sup>, а среди канальных катионов – K<sup>+</sup> (Mitchell, Meyer, 1989). Присутствие воды в маннардите из Баласаускандыка подтверждено данными ИК-спектроскопии по наличию полос поглощения с максимумами при 1597, 3460 и 3518 см<sup>-1</sup> (спектры получены на ИК-спектрометре Nuregion 2000 (фирмы Bruker) с приставкой НПВО, аналитик А. Черевань, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН). Косвенным признаком наличия воды в минерале является недостаток сумм в микрозондовых анализах.

### Рентгеновские данные

Для маннардита из Баласаускандыка фотометодом была получена порошковая диаграмма (УРС-50, FeKα-излучение, Мп-фильтр, камера РКД-57.3, столбик диаметром 0.15 мм, в качестве внутреннего стандарта использован кварц, табл. 2). Она в целом близка к таковым титанатов с голландитовой структурой, например, реддежита. Основным отличием её от других порошковых диаграмм маннардита, известных на сегодняшний день (Scott, Ре-

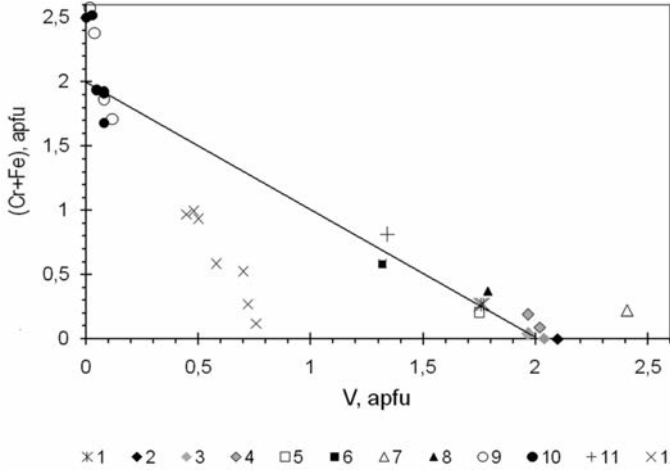


Рис. 6. Корреляционный график  $V/(Cr+Fe)$  для ванадиевых и V-содержащих природных фаз голландитового структурного типа. 1-6 – маннардит (1 – Кара-Тангы, Киргизия; 2 – Кара-Чагыр, Киргизия; 3 – Баласаускандык, Казахстан; 4 – северный склон Туркестанского хребта, Киргизия; 5 – Rough Claim, Канага; 6 – Brunswick, Канага); 7, 8 – анканьит (7 – Shiti, Китай; 8 – Monte Arsiccio, Италия); 9, 10 – регледжеит (9 – Сарановское м-е, Ср. Урал, Россия; 10 – Red Ledge, Калифорния, США); 11 – «Ba-Ti-V-голландит», трубка Тувши, Ю. Тянь-Шань; 12 – ниобийсодержащие K-Ba-V-титанаты, Star Mine, ЮАР. 1-3 – наши данные; 4 – Паутов, 1994; 5, 6 – Scott, Peatfield, 1986; 7 – Xiong et al., 1989; 8 – Biagioni et al., 2009; 9 – Иванов и др., 1996; 10 – Scott, Peatfield, 1986; Gatehouse et al., 1986; Foley et al., 1997; 11 – Дмитриева и др., 1992; 12 – Mitchell, Meyer, 1989.

Таблица 2. Рентгенограммы порошка маннардита и реддеджента

1		2		3	
l	d/n, Å	l	d/n, Å	l	d/n, Å
				20	7.10
				5	5.05
2	5.04	—	—	50	3.570
4	3.590	20	3.587	100	3.195
10	<b>3.211</b>	100	3.201	30	2.831
3	<b>2.844</b>	10	2.836	10	2.536
				60	2.470
7	<b>2.476</b>	70	2.473	60	2.257
4	<b>2.276</b>	30	2.264	40	2.217
5	<b>2.227</b>	50	2.224	30	2.033
		10	2.031	30	1.985
2	1.992	20	1.985	30	1.885
5	<b>1.892</b>	70	1.887	50	1.788
2	1.800	5	1.792	20	1.735
1	1.745	5	1.737	20	1.685
4	<b>1.690</b>	50	1.690	40	1.583
5	<b>1.592</b>	80	1.586	60	1.474
3	<b>1.480</b>	20	1.475	30	1.448
2	1.456	5	1.452	20	1.393
5	<b>1.400</b>	40	1.394	50	1.339
3	1.348	20ш	1.341	20	1.325
1	1.337	20ш	1.332	20	1.234
1	1.240	—	—	10	1.193
<1	1.202	10	1.192	10	1.154
1	1.162	10	1.156	10	11.3.2, 972
		10	1.139	—	804
2	1.117	10	1.119	20	1.117
		20	1.111	20	1.109
		10ш	1.070	—	12.6.0
2ш	1.0332	10	1.030	20	1.027
2ш	1.0129	10	1.010	10	13.1.2, 7.11.2
2ш	0.9917	—	—	—	3.13.2
				—	10. 4 4

Примечание: жирным шрифтом выделены отражения, использованные для расчёта параметров ячейки. 1 – маннардит, Баласаускандык, FeK $\alpha$ -излучение, Мп-фильтр. УРС-50; аналитик В.Ю. Карпенко; 2 – маннардит (голомун), Rough Claims, Брит. Колумбия, Канага, (Scott and Peatfield, 1986); 3 – регледжеит (голомун), Red Ledge, Калифорния, США (USNM 95846) (Scott, Peatfield, 1986).

atfield, 1986; Паутов, 1994), является наличие слабого рефлекса, который отвечает межплоскостному расстоянию 5.04Å (220) и индцируется в пространственной группе  $I4_1/a$ , установленной для маннардита (Szymanski, 1986). Параметры элементарной ячейки маннардита из Баласаускандыка:  $a = 14.37(1)$ ,  $c = 5.922(6)\text{Å}$ ,  $V = 1223(2)\text{Å}^3$ .

При изучении минералов этой группы исследователи не раз отмечали необходимость совершенствования её номенклатуры (Mitchell, Meyer, 1989; Biagioni et al., 2009). При выполнении настоящей работы авторы также столкнулись с особенностями номенклатуры в структурной группе голландита, которые не совсем укладываются в современные критерии выделения минеральных видов, но, тем не менее, традиционно существуют.

В основе структуры минералов голландитового типа лежит рутилоподобный каркас, туннели которого заселены крупными атомами (Ba, K, Pb, Sr), а также молекулами воды. Каркас образован октаэдрами M, которые в титанатах неупорядоченно заселены катионами (Ti $^{+4}$ , V $^{+3}$ , Cr $^{+3}$ , Fe $^{+3}$ , Fe $^{+2}$ , Al $^{+3}$ , Nb $^{+5}$ ). Доминирующим компонентом является Ti, количество которого составляет от 5.8 до 7 при общей сумме катионов в этой позиции равной 8. Таким образом, при формальном соблюдении правил номенклатуры, реддеджит Ba(Ti $_6$ Cr $_2$ )O $_{16}$ , генримейерит Ba(Ti $_7$ Fe $^{+2}$ )O $_{16}$  и анканьит Ba(Ti $_6$ V $_2$ )O $_{16}$  из Monte Arsiccio, Италия (Biagioni et al., 2009), которые имеют пространственную группу  $I4/m$ , следовало бы отнести к одному минеральному виду, поскольку ни Cr, ни Fe, ни V в этих минералах, соответственно, не являются видообразующими элементами. Однако, традиционно сложилось, что в минералах с голландитовой

структурой преобладание того или иного, пусть и не доминирующего катиона октаэдрической координации с валентностью (+2) или (+3), компенсирующего избыточный заряд туннельных катионов, является основанием для выделения минерального вида.

Другая особенность группы — это отклонения от идеальной структуры для материала даже с одного местонахождения. К примеру, разные авторы, проводя структурное изучение реддуджита с места первой находки Red Ledge (Калифорния, США), предлагают следующие варианты пространственных групп: *I4/a* (Szymanski, 1986); *I2/m* (Gatehouse *et al.*, 1986); *I4/m* (Foley *et al.*, 1997).

### Генезис и обсуждение результатов

Выше отмечалось, что маннардит связан с кварц-роскозитовыми сетчатыми образованиями (рис. 2), детально описанными С.Г. Анкиновичем и Е.А. Анкинович (1954). Они характерны как для сланцев Каратау, так и для южно-ферганских проявлений. На «нежную кварцевую сеточку» в углеродисто-кремнистых сланцах Кара-Чагыра обратил внимание ещё А.Е. Ферсман (1928). Она представляет собой ячеистый каркас, образованный системой кварцевых прожилков (толщиной от долей мм до 20 мм) по трём взаимно-пересекающимся направлениям, соответствующих трём основным направлениям кливажа — трещинам разрыва, скольжения и скалывания. Кварцевые прожилки сложены параллельно-шестоватыми агрегатами (рис. 3). В сильно выветрелых участках встречаются отпрепарированные каркасы с почти пустотелыми ячейками. Эти каркасы столь характерны для углеродисто-кремнистых сланцев, что на месторождениях хр. Каратау геологи ввели термин «кварц-роскозитовая сетка» или «сетчатые руды», поскольку они заключают в себе основные минералы-концентраторы ванадия (минералы группы слюд, сульванит и, как оказалось, маннардит). Кварцевые сетчатые образования равномерно распространены на «огромных пространствах развития горизонта битуминозных сланцев, от Таласского хребта до Улутау» (Анкинович, Анкинович, 1954) без признаков усиления, либо ослабления окварцевания, и локализованы строго в пределах рудного горизонта. Эти факты говорят за то, что образование кварцевой сетки с участием гидротерм, порождаемых каким-либо глубинным интрузивом, маловероятно. Происхождение этих каркасов С.Г. Анкинович и Е.А. Анкинович объясняют результатом воздействия «псевдогидротерм»

в процессе региональных метаморфических изменений осадка, разрядившихся вдоль одного, или нескольких непроницаемых барьеров. Механизм формирования этих сетчатых образований, возникших в результате заполнения кремнезёмом трещин гидроразрыва при уплотнении осадка и высвобождении поровых вод в процессе регионального низкотемпературного метаморфизма, рассмотрен детально последующими исследователями (Файф и др., 1981; Спиридонов и др., 2000). Локализация сетчатых образований по вертикали в пределах рудного горизонта связана, по мнению С.Г. Анкиновича и Е.А. Анкинович, с различной степенью хрупкости и пластичности вмещающих пород. Рудный ванадиеносный горизонт на Каратау представлен чередующимися прослоями битуминозных и кремнистых сланцев, из которых битуминозные сланцы являются более хрупкими, в связи с чем они оказываются более подвержены дроблению и различным нарушениям. Некоторые образцы сеток очень похожи на теоретически смоделированные системы трещиноватости, развивающиеся в блоке породы при определённом статическом воздействии (Файф и др., 1981, с. 333).

Метаморфогенные поровые растворы инициировали вынос многих элементов из сланцев и переотложение в прожилках кварцевой сетки целого ряда минералов. По генетической природе эти кварцевые жилы и прожилки аналогичны жилам альпийского типа. Для Каратау С.Г. Анкинович и Е.А. Анкинович (1954) выявили в этих жилах кальцит, фторопатит, рутил, пирит, сфалерит, роскозит, доломит, ортит, клиноцоизит, эпидот, тремолит, серицит (барий-ванадийсодержащий мусковит), барит, тетраэдрит, халькопирит, клинохлор, циркон, альбит, титанит, сульванит, галенит, молибденит, патронит, брейтгауптит, золото. Наряду с роскозитом сюда следует добавить описанный позже черныхит (Анкинович и др., 1972, 1997), а также выявленные нами маннардит и редкоземельные фосфаты.

Наличие маннардита как в сланцах Южной Ферганы, так и в аналогичных породах на Каратау, говорит, по всей видимости, об общем характере процессов, происходивших при формировании ванадиеносных толщ в этих районах.

### Благодарности

Авторы приносят благодарности В.Н. Бобылеву, В.С. Гурскому, В.В. Смирнову, В.М. Роговому за содействие в проведении

полевых работ, Т.В. Дикой, участвовавшей в сборах полевого материала, Э.М. Спиридонову, Н.В. Чуканову и И.В. Пекову за ценные советы и замечания, сделанные при подготовке настоящей статьи, Г.А. Бондаренко и А. Череваню за помощь в получении ИК-спектров минерала, В.Л. Левину и П.Е. Котельникову за проведение микрозондовых исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки №16.518.11.7101.

## Литература

- Анкинович Е.А. Минералогия и условия формирования ванадиеносного горизонта среднего кембрия северных отрогов Тянь-Шаня и Юго-Западных районов Центрального Казахстана. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. докт. геол.-мин. наук. Алма-Ата. **1964**. 30 с.
- 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.
- Анкинович С.Г., Анкинович Е.А., Альжанов Т.М., Калинин С.К. Металлоносность углеродисто-кремнистой ванадиеносной формации Южного Казахстана // Металлогения и рудообразование. Алма-Ата: Наука. **1979**. С. 132–141.
- Анкинович С.Г., Анкинович Е.А., Рождественская И.В., Франк-Камеицкий В.А. Черныхит – новая бариево-ванадиевая слюда из Северо-Западного Каратау // Зап. ВМО. **1972**. Ч. 101. Вып. 4. С. 451–458.
- Анкинович Е.А., Бахтин А.И., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Лопатин О.Н., Котельников П.Е. Новая  $V^{4+}$ -Ва разновидность фенгита // Зап. ВМО. **1992**. Ч. 121. Вып. 4. С. 61–69.
- Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Котельников П.Е., Савостин Б.А. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто-кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан). 1. Черныхиты. Роскоэлиты // Геология Казахстана. **1997**. № 4. С. 84–93.
- Анкинович Е.А., Бекенова Г.К., Компанейцев В.П., Котельников П.Е., Савостин Б.А. Ванадиевые и ванадийсодержащие слюды из углеродисто-кремнистой формации кембрия хребта Большой Каратау (Южный Казахстан). 2.  $V^{4+}$ -Ва фенгиты. Ванадийсодержащие мусковиты и фенгиты // Геология Казахстана. **2001**. № 2. С. 13–23.
- Бекенова Г.К. Микро- и наноминералы дисперсных руд ванадиеносного бассейна Большого Каратау. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. доктора геол.-мин. наук. Алматы: Казах университета. **2007**. 40 с.
- Белов С.Н., Аксенов В.А., Аксененко В.В. Государственная геологическая карта СССР (масштаб 1:50000). Южно-Ферганский ртутно-сурьмяный пояс. Туркестано-Алайская группа листов (объяснительная записка). Ош. **1989**. 302 с.
- Геология и металлогения Каратау. Т. 1. Геология / под ред. А.А. Абдулина. **1986**. Алма-Ата: Наука. 240 с.
- Дмитриева М.Т., Расцветаева Р.К., Болотина Н.Б., Новгородова М.И. Кристаллохимия природного Ва-(Ti, V, Cr, Fe, Mg, Al)-голландита // Докл. АН СССР. **1992**. Т. 325. № 5. С. 1021–1025.
- Журавлёва Л.Н., Юркина К.В., Рябева Е.Г. Прайдерит – первая находка в СССР // Докл. АН СССР. **1978**. Т. 239. № 2. С. 435–438.
- Иванов О.К., Бушмакин А.Ф., Чуканов Н.В. Реддидеит из Сарановских хромитовых месторождений. Первая находка в России // Докл. АН. **1996**. Т. 349. № 2. С. 225–228.
- Карпенко В.Ю. Ванадиевая минерализация, связанная с углеродисто-кремнистыми сланцами Южной Ферганы. Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. геол.-мин. наук. М:МГУ. **2010**. 24 с.
- Козлов Н.А., Соколов В.А. Каратауское урано-ванадиевое месторождение // Известия Каз. филиала АН СССР. **1944**. № 2–3. С. 82–99.
- Паутов Л.А. Маннардит из Средней Азии // Зап. ВМО. **1994**. Ч. 123. № 5. С. 72–76.
- Погпорина Е.К., Бурков В.В., Данилова К.Н. Nd-чёрчиты из коры выветривания метаморфических пород Казахстана // Докл. АН СССР. **1983**. Т. 268. № 1. С. 195–198.
- Резницкий Л.З., Склярёв Е.В., Армбрустер Т., Ущуповская З.Ф., Галускин Е.В., Полеховский Ю.С., Бараш И.Г. Батисивит  $V_3Ti_6[Ba(Si_2O)]O_{28}$ -новый минеральный вид из группы дербилита // Зап. РМО. **2007**. Ч. 136. Вып. 5. С. 65–75.
- Спиридонов Э.М., Ладыгин В.М., Симонов О.Н., Анастасенко Г.Ф., Кулагов Э.А., Льюлько В.А., Серёга Е.В., Степанов В.К. Метавулканиты пренил-пумпеллиитовой и цеолитовой фаций трапповой формации Норильского района Сибирской платформы. М.: изд-во МГУ. **2000**. 212 с.
- Файф В.С., Прайс Н., Томпсон А.Б. Флюиды в земной коре. М.: Мир. **1981**. 436 с.



- Ферман А.Е. К морфологии и геохимии Тюя-Муяна // Тр. по изучению радия и радиоактивных руд, **1928**. Т. III. С. 1—92.
- Хологов В.Н. Ванадий. М.:Наука. **1968**. 247 с.
- Щербаков Д.И. Месторождения радиоактивных руд и минералов Ферганы и задачи их дальнейшего исследования// Мат-лы для изучения естеств. производит. сил России. **1924**. № 47. 57 с.
- Biagioni C., Orlandi P., Pasero M. Ankanigite from the Monte Arsiccio mine (Apuan Alps, Tuscany, Italy): occurrence, crystal structure, and classification problems in cryptomelane group minerals // *Periodica di Mineral.* **2009**. V. 78. № 2. P. 3—11.
- Foley J.A., Huges J.M., Drexler J.W. Redledgeite,  $Ba_x([Cr,Fe,V]^{3+})_{2x}Ti_{8-2x}O_{16}$ , the *I4/m* structure and elucidation of the sequence of tunnel Ba-cations // *Canad. Mineral.* **1997**. Vol. 35. P. 1531—1534.
- Gatehouse B.M., Jones G.C., Pring A., Symes R.F. The chemistry and structure of redledgeite // *Mineral. Mag.* **1986**. Vol. 50. P. 709—715.
- Kogarko L. N., Kurat G., Ntaflou T. Henrymeyerite in the metasomatized upper mantle of eastern Antarctica // *Canad. Mineral.* **2007**. Vol. 45. P. 497—501.
- Mitchell R.H., Meyer H.O.A. Niobian K-Ba-V-titanates from micaceous kimberlite, Star Mine, Orange Free State, South Africa // *Mineral. Mag.* **1989**. Vol. 53. P. 451—456.
- Mitchell R.H., Yakovenchuk V.N., Chakhmouradian A.R., Burn P.C., Pakhomovsky Y.A. Henrymeyerite, a new hollandite-type Ba-Fe titanate from the Kovdor complex, Russia // *Canad. Mineral.* **2000**. Vol. 38. P. 617—626.
- 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 // *Canad. Mineral.* **1986**. Vol. 24. P. 55—66.
- Szymanski J.T. The crystal structure of mannardite, a new hydrated cryptomelane-group (hollandite) mineral with a doubled short axis // *Canad. Mineral.* **1986**. Vol. 24. P. 67—78.
- Xiong M., Ma Z. and Peng Z. A new mineral — ankanigite // *Chinese Science Bull.* **1989**. Vol. 34(7). P. 592—596.
- Zhang J., Ko J., Hazen R.M., Prewitt C.T. High pressure crystal chemistry of  $KAlSi_3O_8$  hollandite // *Amer. Mineral.* **1993**. Vol. 78. P. 493—499.