546.8
Х73

В. Н. ХОЛОДОВ

ВАНАДИЙ



546.8:550.4
В 73

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ИНСТИТУТ МИНЕРАЛОГИИ, ГЕОХИМИИ
И КРИСТАЛЛОХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В. Н. ХОЛОДОВ

ВАНАДИЙ

(ГЕОХИМИЯ, МИНЕРАЛОГИЯ
И ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ
В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ)

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1968

УДК 546.881 : 550.4 : 549 : 553.464

Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах. Холодов В. Н., 1968.

В работе описываются физико-химические свойства, изоморфизм и распространенность ванадия — одного из редких и весьма важных в промышленном отношении элементов. Характеризуется поведение ванадия в магматическом, гидротермальном, метаморфическом и осадочном процессах. Рассматриваются свойства и константы 60 минералов ванадия.

Обоснована генетическая классификация концентраций ванадия в осадочных породах. Описано 12 генетических типов месторождений, охарактеризовано их промышленное значение и относительная роль в мировой добыче и экономике. Таблиц 55. Иллюстраций 52. Библ. 597 названий.

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР

доктор геол.-мин. наук В. В. ИВАНОВ



270731

2-9-3
382—68 (II катал.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Геохимии осадочного процесса и отдельных элементов в экзогенном цикле посвящены исследования В. И. Вернадского (Mn, $C_{орг}$, H_2O и др.), А. Д. Архангельского (Cu и др.), Н. М. Страхова (Fe, Al, Si), Л. В. Пустовалова, А. Б. Ронова, Г. И. Бушинского, А. И. Перельмана и других исследователей. Книга В. Н. Холодова подводит итог многолетних исследований геохимии одного сравнительно редкого, но важного и интереснейшего элемента семейства железа — ванадия в экзогенном процессе. Отличительная особенность книги заключается в большом внимании к рудообразующим процессам, что не свойственно большинству литологических работ геолого-геохимического профиля. Уже одно это делает работу оригинальной и своевременной. Актуальность исследования определяется не только важными теоретическими аспектами проблемы — большим значением ванадия для расшифровки условий экзогенного рудообразования, но и вопросами практики.

В СССР ванадий получается из магматогенных Ti—V руд, что не является наиболее экономически выгодным. За рубежом основная масса этого элемента добывается из различных типов экзогенных руд (ванадиеносные россыпи, железные руды, бокситы, U—V руды и т. д.). Почти все известные типы экзогенных концентраций ванадия имеются и в СССР, но сравнительного геолого-геохимического анализа их ванадиеносности до сих пор не производилось. Это в значительной мере обусловлено сложностью проблемы, ибо ванадий концентрируется в производных самых разнообразных экзогенных процессов и его систематическое рассмотрение требует глубокого знания всех звеньев экзогенного цикла породо- и рудообразования. Поставив перед собой такую задачу, автор оказался в довольно трудном положении, так как многие общие вопросы геохимии гипергенных процессов и генезиса экзогенных рудных концентраций являются спорными. Поэтому в книге много внимания уделено вопросам генезиса и рациональной систематики различных ванадийсодержащих месторождений. Критически рассмотрев все известные взгляды на условия образования различных ванадиевых месторождений и применив фациально-геохимический метод, автор разработал первый вариант классификации концентраций ванадия. Причем предложенные им принципы систематики экзогенных руд могут быть с успехом применены и для всех прочих осадочных полезных ископаемых.

В работе охарактеризованы главнейшие химические свойства и минералы ванадия, рассмотрены кристаллохимические и физико-химические черты этого элемента, определяющие особенности его изоморфизма и поведения в различных геохимических процессах. Наиболее полно раскрыты закономерности распределения и условия концентрации ванадия в железных и марганцевых рудах, в бокситах, углистых сланцах и фосфоритах, а также в россыпях, различных месторождениях урана и каустобиолитах.

Показано, что образование осадочных концентраций ванадия в значительной степени определяется процессами механического переноса его во взвесях при явно подчиненной роли хемогенного накопления. Сорбция (V^{3+}—Fe^{3+}), образование коллоидов (V^{5+}—Si^{4+}) и металлоорганических комплексных соединений — главные факторы, определяющие основные черты его миграции в рассматриваемых процессах.

Все экзогенные концентрации ванадия по условиям образования разделены на две группы — сингенетические и эпигенетические. Установлены взаимоотношения между ними, показана взаимосвязь гипергенных и гипогенных концентраций и выявлены геохимические провинции ванадия. Удалось выяснить, что для сингенетических ванадиеносных образований наиболее характерен парагенезис ванадия с железом (V^{5+}—Fe^{3+}—Ti^{3+}), а для эпигенетических — с кремнием и органикой (V^{5+}—Si, C). В сингенетическом типе руд заключены основные запасы ванадия, тогда как эпигенетические концентрации ванадия отличаются наиболее высокими содержаниями этого элемента. Они представлены наиболее «технологичными» рудами и поэтому должны явиться объектами первоочередных поисков, критерии которых подробно рассмотрены в работе.

Установлено, что процессы, приводящие к накоплению ванадия, и типы его концентраций закономерно менялись во времени, что связано с общей геохимической эволюцией нашей планеты. В докембрии и палеозое явно преобладали процессы биогенного и химико-сорбционного накопления ванадия в углисто-кремнистых сланцах, в мезозое — сорбция ванадия железом и образование ванадиеносных железорудных месторождений. Найдено убедительное объяснение этой важной закономерности, которая связана с особенностями геохимии кислорода, углекислоты и железа в процессе эволюции земли.

Наконец, проведенное исследование показало, что ванадий, наряду с признанными литофильными свойствами, обладает четко выраженными сидерофильными и биофильными тенденциями, которые имеют не менее важное значение в его геохимии.

В. Иванов

Глава I

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ ВАНАДИЯ. ЛИТЕРАТУРНЫЕ СВЕДЕНИЯ И ОРГАНИЗАЦИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ванадий играет большую роль в промышленности всех индустриально развитых стран.

Основной его потребитель — черная металлургия, где он используется в качестве легирующей примеси при выплавке специальных сортов стали. Для создания разнообразных марок высокопрочных углеродистых сталей ванадий комбинируется с хромом, никелем, марганцем, бором, вольфрамом и другими элементами. Ванадий используется также в качестве заменителя других дефицитных и дорогостоящих легирующих элементов; так, например, в ФРГ при производстве твердых сплавов ванадий заменяет часть вольфрама. В чистом виде ванадий применяется в самолетостроении и медицине. Феррованадий используется для нанесения покрытий на сварочные электроды. Окись ванадия и метаванадаты применяются как катализаторы в керамическом деле и используются для производства стекол, защищающих от ультрафиолетовых лучей.

Если к сказанному добавить, что ванадий, особенно в последнее время, представляет интерес для развития таких отраслей, как ракетостроение, атомная промышленность и другие, то важность изучения геохимии этого металла не вызывает сомнений.

Основные запасы ванадия в СССР связаны с титаномагнетитовыми рудами ультраосновных магматических пород, тогда как за рубежом важными поставщиками этого металла, помимо магматогенных месторождений, являются разные типы осадочных образований (ванадиеносные россыпи, бокситы, железные руды осадочного генезиса, урано-ванадиевые руды и т. п.).

Бедность титаномагнетитовых руд, содержащих невысокие и трудно извлекаемые количества железа и ванадия, а также высокая стоимость ванадия, полученного этим путем, заставили задуматься о дальнейших путях развития ванадийдобывающей промышленности Советского Союза. В качестве возможных дополнительных источников ванадия уже давно выдвинуты некоторые осадочные месторождения, содержащие этот металл, но сведения о них были весьма отрывочны и неполны.

Таким образом, возникла важная задача — собрать воедино, осмыслить и по-новому оценить данные о ванадиеносности тех осадочных образований, которые бы могли стать в ближайшем будущем поставщиком этого металла наравне с рудами магматогенного происхождения.

Следует заметить, что среди многих редких и малых элементов ванадий занимает особое место; этот металл образует в осадочных отложениях чрезвычайно разнообразные и многочисленные скопления, дать полное описание которых само по себе было бы затруднительно.

Не менее сложны и все еще слабо разработаны вопросы химии, геохимии и минералогии ванадия. Причины каталитических свойств ванадия или его ярко выраженные способности к комплексообразованию до сих пор остаются загадками химии; фрагментарно изучено поведение ванадия в речных, морских и подземных водах, что сильно обесценивает многие геохимические построения; многочисленные и довольно редкие минералы ванадия из группы ванадатов еще ждут критического рассмотрения и систематизации, выполненных специалистами-минералогами.

Состояние наших знаний не позволяет еще нарисовать стройную картину поведения ванадия в зоне гипергенеза; это несомненно является задачей будущего.

В данной работе мы ставили цель — обобщить весь накопившийся ранее материал лишь в той мере, в которой он может помочь понять механизм образования скоплений ванадия в осадочных рудах.

В первых главах кратко рассматривается история исследования геохимии и минералогии ванадия, приводятся общие сведения о химии элемента, характеризуется изоморфизм ванадия и описываются его минералы. Этот раздел завершается общими геохимическими сведениями, которые можно рассматривать лишь как первые наметки для последующих построений. Благодаря методическим сложностям в определении ванадия, а также в силу неполноты геохимических сведений и неприменимости некоторых законов «классической» геохимии к осадочному процессу (Страхов и др., 1959; Страхов, 1966), многие сведения этих глав не являются основой для второй части работы; в лучшем случае они служат для нее справочным материалом.

Вторая часть работы посвящена классификации концентраций ванадия в осадочных породах, описанию геологического строения и геохимических особенностей промышленных месторождений, их относительной промышленной оценки. В заключение рассматриваются некоторые литолого-геохимические закономерности, которые могут быть использованы при поисках и разведке скоплений интересующего нас металла.

В работе использованы собственные наблюдения автора и литературные источники.

Число трудов, посвященных проблеме ванадия в геолого-геохимической литературе, очень велико. Однако сводной современной работы по геохимии, минералогии и типам месторождений этого элемента еще не существует. Более ранние исследования такого рода, среди которых следует упомянуть сводки К. И. Богдановича и К. А. Ненадкевича (1919), П. П. Пятницкого (1930), Фестера (Fester, 1937), Иоста (Yost, 1932), Лейтвейна (Leutwein, 1941), устарели; последняя, опубликованная в Германии во время Великой Отечественной войны, не могла быть нами полностью использована.

Некоторый материал удалось извлечь из геолого-экономических обзоров Круша (Krusch, 1937), Арголла (Argall, 1943), Г. И. Людоговского (1960), К. И. Лукашева (1953, 1956), М. М. Москевича (1959), Данна, Энглунда и Гриффина (Dunn, Englund, Griffin, 1954), Николини (Nicolini, 1960) и др.

В основном же общие сведения по геохимии и минералогии ванадия были получены из классических трудов В. И. Вернадского (1927), Берга (1937), А. А. Саукова (1951), А. Е. Ферсмана (1922, 1933—1939, 1955), Гольдшмидта (Goldschmidt, 1954), Ранкамы и Сахамы (Rankama, Sahama, 1950), А. П. Виноградова (1932, 1956, 1957).

Оригинально вопросы поведения ванадия в зоне гипергенеза были разобраны в работах В. В. Щербины (1938а, 1939, 1956а, б), Краускопфа (1963) и Н. М. Страхова (1937, 1953, 1955, 1959, 1963). Последний раз-

работал методологические основы теории литогенеза, позволяющие по-новому осветить механизм накопления ванадия в осадочных рудах и породах.

Большую помощь при сборе сведений нам оказали работы Краускопфа (1958), С. М. Катченкова (1959), Д. И. Зульфугарлы (1960) и других авторов, посвященные поведению редких, малых и радиоактивных элементов в осадочных образованиях.

Кроме работ общего характера, в литературе известны многочисленные исследования, посвященные геохимии ванадия в различных типах осадочных образований: статьи А. Д. Архангельского и Е. В. Копченовой (1935), В. Ф. Малаховского (1956) и других по геохимии железных руд, Е. В. Копченовой (1934), И. М. Варенцова (Варенцова и др., 1967), Л. Е. Штеренберга (Штеренберг и др., 1967), характеризующие поведение ванадия в марганцевых рудах, работы Пирсона (Pearson, 1956), К. Ф. Терентьевой (1959), С. И. Бенеславского (1963) по минералогии и геохимии бокситов, исследования Ф. Я. Сапрыкина, М. Ф. Кулачковой, а также В. А. Зильберминца (1935) и С. Г. Анкиновича (1954, 1960), Е. А. и С. Г. Анкиновичей (1950) по геохимии ванадия в углях и углистых сланцах, труды Ф. Я. Аносова (1930), Ю. А. Нечаева (1960) по ванадиеносности медистых песчаников, Л. А. Гуляевой (1952, 1954), П. Я. Деменковой (1955, 1956) и других авторов, посвященные проблеме ванадия в нефтях и твердых битумах.

Сбор, рассмотрение и осмысливание всего огромного литературного материала представлял бы для автора непреодолимые трудности, если бы часть этой работы любезно не взяла на себя старший научный сотрудник ИМГРЭ, кандидат геол.-мин. наук Е. А. Перепечина. Ею проведена очень большая и полезная работа по конспектированию, переводу и библиографическому описанию многочисленных статей, заметок и книг; автор считает своим долгом принести ей глубокую благодарность.

Полевые исследования по теме «Ванадий, его геохимия, минералогия и генетические типы месторождений в осадочных породах» проводились на протяжении нескольких лет. Еще в пятидесятых годах автором был собран материал, характеризующий закономерности распределения и условия образования эпигенетических ванадиевых концентраций в нефтеносных карбонатных породах. Результаты этих исследований частично изложены в ряде очерков и статей (Холодов, 1955, 1960, 1967а, б; Холодов, Комарова, Кондратьева, 1956, 1957; Холодов, Лисицын, Комарова, Кондратьева, 1961). В 1961 г. нами осуществлялись геолого-геохимические тематические работы на кварц-роскоэлитовых ванадиевых месторождениях Баласаускандык и Джебаглы, связанных с кембрийскими углистыми сланцами.

На площади Баласаускандыкского рудного поля было проведено несколько рекогносцировочных ознакомительных маршрутов, детально изучено два разреза рудоносных углисто-кремнистых сланцевых отложений и отобрано 84 пробы.

Осуществлено сопоставление ванадиеносных разрезов Большого Каратау, Джебаглинских гор и фосфоритоносного бассейна Малого Каратау, а также проведен маршрут в район хр. Кендык-Тас, где мы ознакомились со строением кембрийских ванадиеносных сланцев, синхронных со сланцами предыдущих районов.

Летом 1964 г. полевыми исследованиями были охвачены районы Приуралья и юга Европейской части СССР. В Приуралье изучались месторождения и рудопроявления ванадийсодержащих волконскоитов, приуроченные к пермским красноцветам Пермской области, Удмуртской АССР и Кировской области. Наиболее крупные из известных скоплений этого минерала в районах с. Самосадки, горы Пахомова, д. Ефимяты, с. Пихтовки, карьера Кенервай были детально исследованы с помощью

литологических разрезов, многочисленных зарисовок и документаций горных выработок. Было отобрано более 70 проб руд и вмещающих их пород. В пределах менее известных рудопроявлений сел Божьяки, Крутой Лог и Большая Гора были проведены рекогносцировочные маршруты.

В Крыму, на территории Керченского полуострова, исследовались ванадиеносные железные руды, залегающие в неогеновых толщах. Особенно детально опробовано Камыш-Бурунское железорудное месторождение, вскрытое несколькими карьерами. Здесь были совершены многочисленные рекогносцировочные маршруты, собран литературный материал и описаны разрезы в карьерах «Е» и «С», на разных участках рудной залежи. Всего отобрано и изучено более 30 проб руд и рудоносных пород.

В районе г. Липецка отряд ознакомился с геологическим строением и рудоносностью Липецкого железорудного месторождения, юрские руды которого отличаются от керченских руд чрезвычайно низким содержанием V_2O_5. Здесь были изучены естественные обнажения рудного пласта в Каменном Логу и Студеновском карьере, а также описаны разрезы рудоносных отложений в шахте $8^{бис}$ Северного участка и в шахте № 5 Дмитриевского участка. Всего на месторождении отобрано 55 проб руд и рудосодержащих пород.

Все собранные пробы подвергались спектрографическим исследованиям в Лаборатории спектрального анализа ИМГРЭ (зав. лабораторией Н. В. Лизунов, аналитик — А. Н. Тоюшев). Всего, включая образцы сбора 1961 г., было выполнено 410 полуколичественных и качественных спектральных анализов.

В химической лаборатории ИМГРЭ МГ СССР и АН СССР за сравнительно короткий срок было проделано около 200 частных определений V_2O_3, 32 определения ΣTR_2O_3, более 60 частных химических определений хрома, галлия, бериллия, селена, серебра и рения (зав. лабораторией В. С. Салтыкова, аналитики — Л. Н. Снег, В. В. Васильев, Л. А. Чулкова, В. Н. Архангельская, И. С. Разина, Т. А. Капитонова, Т. И. Заозерская и др.). Кроме того, химиком-аналитиком В. Н. Архангельской выполнены четыре полных химических анализа волконскоитов.

Около 10 термических анализов волконскоитов проделано в кабинете термического анализа ИМГРЭ научным сотрудником В. Н. Гороховой.

Большая работа выполнена сотрудниками шлифовальной мастерской ИМГРЭ, которые изготовили более 500 прозрачных шлифов и много пришлифовок (руководитель В. И. Шиман).

Нельзя не отметить постоянную помощь со стороны картографического бюро (руководитель Т. П. Лебедева), фотолаборатории (руководитель А. М. Нефедов) и машинописного бюро ИМГРЭ (руководитель В. П. Рассказова), которые своей работой способствовали скорейшему изданию рукописи.

Всем товарищам, принимавшим участие в проведении камеральных работ и в оформлении рукописи, мне хочется выразить самую горячую признательность.

Особенно хочется поблагодарить докторов геол.-мин. наук А. И. Перельмана, В. В. Иванова и канд. геол.-мин. наук В. В. Буркова за постоянные консультации и дружеское участие.

Глава II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЯ И МЕТОДЫ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ванадий был открыт в 1801 г. в свинцовом блеске из Цимапан (Мексика) мексиканским химиком Мануэлем Дель Рио и назван им эритронием. Повторивший тот же опыт в 1805 г. французский исследователь Колле-де-Костиль определил полученное им вещество как загрязненный хром, с чем согласился Дель Рио, отказавшийся таким образом от своего открытия.

В 1830 г. швед Зефстром вновь обнаружил этот элемент в отличавшейся необычной ковкостью железной руде из рудника Таберг (Швеция) и назвал его ванадием по имени скандинавской богини красоты — Фрейи-Ванадис; мысль о таком названии, по-видимому, возникла вследствие удивительного цветового многообразия соединений нового элемента.

В 1831 г. немецкий химик Вёлер, который ранее сам был близок к открытию того же элемента, показал тождество ванадия и эритрония.

Первое описание химических свойств элемента было сделано в 1831 г. Берцелиусом, однако химия ванадия по настоящему была освещена только в 1867 г. в работах англичанина Роско (Roscoe, Schorlemmer, 1913). Ему удалось выделить сравнительно чистый ванадий путем восстановления VCl_2 водородом, определить атомный вес этого элемента и принадлежность его к группе фосфора.

В дальнейшем ванадий из-за трудности его очистки от кислорода, азота, углерода и водорода получали только в виде хрупких образцов, и лишь в 1927 г. Мардену и Ричу удалось получить первые образцы ковкого ванадия.

Распространение ванадия в природе было дано в статье Хэйе (Hayes, 1875).

Ванадий расположен в первой подгруппе V группы периодической системы Д. И. Менделеева, к которой принадлежат также ниобий, тантал и протактиний. По своему положению в четвертом ряду этой таблицы он относится к семейству железа, в состав которого кроме него входят скандий, титан, хром, марганец, железо, кобальт, никель. Все эти элементы обладают общими химическими свойствами благодаря сходству строения внешних электронных оболочек — у всех атомов в валентном слое N по два электрона, а достраивается слой M:

Электронные слои	K	L	M	N
Количество электронов	2	26	263	2

Вследствие того, что ванадий расположен в начале ряда с законченной 18-электронной оболочкой, он обладает высокой химической активностью. Сравнительно легко присоединяясь к кислороду, азоту и неко-

торым другим элементам, он с большими трудностями выделяется в чистом виде, даже при высоких температурах.

Чистый ванадий представляет собой очень красивый голубовато-стально-серый немагнитный ковкий металл с удельным весом 5,688. Он имеет плотность 5,87, плавится при температуре 1735° С. На воздухе этот металл быстро окисляется и при нагревании образует окислы различных степеней окисления. Соляная, бромная и холодная серная кислоты не действуют на ванадий, но горячая серная кислота и едкий калий быстро растворяют его. Ванадий дает сплавы с железом, никелем, кобальтом, медью, алюминием, оловом, платиной и другими металлами, а также образует соединения с кремнием, фосфором, углеродом и водородом. Прибавление кислорода и углерода сильно повышает температуру плавления ванадия. Так, ванадий, содержащий 2,7% С, плавится при 2185° С, а 10% С — при 2700° С. Водород энергично поглощается ванадием (1 *г* ванадия растворяет при комнатной температуре до 123 *см*^{3} водорода).

Порядковый номер ванадия 23, атомный вес 50,95. Радиус атома ванадия при координационном числе 12 равен 1,36 Å, а при координационном числе 8—1,32 Å. Долгое время считалось, что в природе существует только один изотоп ванадия — V^{51}. Однако Хесс и Ингрэм, а также независимо от них Лиленд (Rankama, 1954) показали, что имеется также изотоп V^{50}. Относительная распространенность этих изотопов в земной коре оценивается следующим образом: V^{50}—0,24%, V^{51}—99,76%. Распространенность изотопов ванадия, выраженная в атомных процентах, по В. В. Чердынцеву (1956), несколько отличается от содержания в процентах: $V^{50}=1{,}7\cdot10^{-5}$, $V^{51}=7\cdot10^{-3}$.

Искусственным путем получены радиоактивные изотопы V^{67}, V^{48} и V^{52}.

Ранкама считает, что V^{50} неустойчив, так как имеет ядро нечетного типа. В. В. Чердынцев (1956) прямо относит V^{50} к естественным радиоэлементам с неизвестным периодом полураспада. Коэн и Бауминтер (Rankama, 1954) пришли к заключению, что период полураспада V^{50} для К-захвата или β-распада больше, чем 10^{12} лет, т. е. по меньшей мере на два порядка превышает возраст Земли, и поэтому попытки обнаружить радиоактивность V^{50} обречены на неудачу. Продуктами радиоактивного распада V^{50} должны являться при К-захвате Ti^{50}, а при β-распаде Cr^{50}.

Ванадий принадлежит к числу многовалентных элементов. В химических процессах он дает двух-, трех-, четырех- и пятивалентные соединения. По мнению А. Е. Ферсмана (1955), ион V^{3+} относится к промежуточному типу катионов, ион V^{5+} является типичным комплексным анионом, а ион V^{4+} представляет бериллид или смесь ионов разной валентности. Некоторые свойства ионов ванадия приведены в табл. 1.

В лабораторных условиях получено четыре соединения ванадия с кислородом, отвечающих двух-, трех-, четырех- и пятивалентному состоянию элемента: закись VO (или V_2O_2), полуторная окись V_2O_3, двуокись VO_2 (ее же называют четырехокисью, обозначая V_2O_4) и, наконец, пятиокись V_2O_5.

Закись ванадия — черный аморфный порошок. Она не растворяется в воде, но растворима в разбавленных кислотах с образованием солей двухвалентного ванадия. Растворы этих соединений окрашены в фиолетовый цвет. Соли двухвалентного ванадия изоморфны с солями двухвалентных железа, хрома, марганца. При действии щелочей на растворы солей двухвалентного ванадия выпадает буро-коричневый гидрат закиси $V(OH)_2$, быстро окисляющийся в серо-зеленый гидрат $V(OH)_3$. Таким образом, соединения данной валентности весьма неустойчивы на воздухе.

Таблица 1

Некоторые физические и химические свойства ванадия

Константы	Валентность					Автор
	V^{2+}	V^{3+}	V^{4+}	V^{5+}	V^{6+}	
	координационное число					
	6	6	6	4	6	
Радиус иона, Å	0,72	0,67	0,61	0,40		Н. В. Белов (1951)
	0,88	0,74	0,63	0,53	0,59	Грин (Green, 1959)
Ионный потенциал	2,77	4,48	6,67	12,5		Вычисленный
	2,3	4,0	6,35	9,1	8,47	То же
Электростатистическая валентность	0,33	0,5	0,66	1,25	0,83	Вычисленная
Электроотрицательность	—	1,4	1,7	1,9	1,9	С. С. Бацанов (1959)
Потенциал ионизации	14,7	29,6	48,3	68,64	68,64	Грин (Green, 1959)
pH растворения гидроокиси	—	—	—	6,8	6,8	Яндер, Яар (Jander, Jahr, 1933)
Теплота образования, *ккал* (газообр.)	—567	—1176	—2289	—	—	К. Б. Яцимирский (1951)
Теплота сублимации, *ккал*	85	85	85	—	—	То же
Теплота образования из стандартного состава веществ, *ккал* (моль)	—	—	—	V_2O_3=437		Б. В. Некрасов (1954)

Полуторная окись ванадия V_2O_3 — черный порошок. При отсутствии воздуха окись ванадия устойчива вплоть до температуры белого каления; на воздухе она постепенно окисляется и переходит в индигово-синие кристаллы VO_2. Полуторная окись имеет основной характер и растворима только в плавиковой и азотной кислотах; во всех других кислотах и щелочах она практически нерастворима. Растворы простых солей V_2O_3 и сами соли обычно окрашены в зеленый цвет.

Четырехокись ванадия V_2O_4 (или двуокись VO_2) обладает амфотерными свойствами. Цвет ее зависит от способа получения и варьирует от голубого до почти черного. При растворении четырехокиси ванадия в кислотах получаются растворы солей ванадила, т. е. V^{2+}, например $V_2O_4+2H_2SO_4=2VOSO_4+2H_2O$. Соли ванадила имеют синий цвет, а при обезвоживании меняют его на зеленый или бурый.

При взаимодействии V_2O_4 с щелочами образуются растворы солей поливанадистой кислоты $H_2V_4O_9$. Соответствующие соли называются ванадиевокислыми солями или ванадитами. Кислота $H_2V_4O_9$ в свободном состоянии не получена.

Наиболее важным соединением ванадия является пятиокись ванадия или ванадиевый ангидрид V_2O_5. Аморфная V_2O_5 — порошок красного, оранжевого или желтого цвета, кристаллическая — красного цвета. Водные растворы пятиокиси ванадия имеют кислую реакцию и со щелочами образуют соли. В зависимости от кислотности—щелочности раствора гидратированная пятиокись ванадия выпадает в осадок в виде $V_2O_5\cdot 3H_2O$, $V_2O_5\cdot 2H_2O$, $V_2O_5\cdot H_2O$, что соответствует орто-, пиро- и метаванадиевым кислотам.

Пятиокись ванадия и ее растворы в кислой среде в ряде случаев являются окислителями, причем степень восстановления ванадия определяется природой восстановителя, его концентрацией и другими условиями.

Соли, в состав которых входит V_2O_5, весьма многочисленны и подразделяются на несколько типов. Они носят название ванадиевокислых солей или ванадатов. Различают три типа ванадатов: ортованадаты $3Me_2O\cdot V_2O_5$ или Me_3VO_4, пированадаты $2Me_2O\cdot V_2O_5$ или $Me_4V_2O_7$, метаванадаты $Me_2O\cdot V_2O_5$ или $MeVO_3$ (где Me — ион одновалентного металла). При обработке ортованадата натрия Na_3VO_4 соляной кислотой в

конечном растворе находят ион поливанадата или ион гексаванадиевой кислоты $H_4V_6O_{17}$, причем изменения состава ионов протекают по следующей схеме:

$$2VO_4^{3-} + 2H^+ \rightarrow V_2O_7^{4-} + H_2O \text{ (пированадат)}$$

$$3V_2O_7^{4-} + 6H^+ \rightarrow 2V_3O_9^{3-} + 3H_2O \text{ (метаванадат)}$$

$$2V_3O_9^{3-} + 3H^+ \rightarrow HV_6O_{17}^{3-} + H_2O \text{ (гексаванадат).}$$

Наиболее устойчивы в растворах метаванадаты, наименее — ортованадаты, которые быстро разлагаются водой, образуя пиросоли. Метаванадаты щелочных металлов хорошо растворяются в воде.

Широко известны соединения ванадия с галогенами. С фтором образуется тетрафторид ванадия VF_4, оксифторид VOF_2 и пентафторид VF_5. Все фториды представляют кристаллические вещества, легко разлагаемые в воде. С хлором образуются хлориды и оксихлориды ванадия типа VCl_2, VCl_3, VCl_4 или $VOCl$, $VOCl_3$, также легко растворимые в воде.

Ванадий и сера образуют соединения нескольких типов — V_2S_2, V_2S_3, V_2S_5. Сульфид ванадия V_2S_2 — вещество темно-синего или темно-коричневого цвета. На воздухе легко окисляется с образованием V_2O_5 и сернистого газа. Трисульфид ванадия V_2S_3 — порошок черного цвета. При нагревании на воздухе он разлагается на V_2O_5 и SO_2. Пентасульфид ванадия V_2S_5 — вещество черного цвета; по отношению к кислотам и воздуху ведет себя подобно низшим сульфидам. Пентасульфид ванадия, подобно пятиокиси ванадия, образует орто-, пиро- и метатиованадиевые кислоты, соответствующие аналогичным ванадиевым кислотам.

Из других простых соединений ванадия весьма любопытен карбид ванадия VC, получаемый нагреванием V_2O_3 и V_2O_5 с сажей. Это вещество темно-синего цвета с металлическим блеском. Вода и соляная кислота на него не действуют даже при красном калении.

Ванадий образует ряд сложных солей — так называемых гетерополисоединений, являющихся ванадомолибдатами, ванадовольфраматами, ванадофосфатами, уранилванадатами. Серия сложных солей ванадия и молибдена выражается формулой

$$m R_2O \cdot n V_2O_5 \cdot p MO_3 \cdot q H_2O,$$

где $R = NH_4$, Na, K, Ba; $m = 2{,}3$; $p = 4{,}5$; q изменяется от 6 до 48.

Гетерополисоединения ванадия обычно окрашены в желтый цвет, меняющийся до красно-фиолетового; соответствующие им кислоты хорошо растворяются в воде и в эфире. Все эти образования обычно легко разрушаются избытком щелочей.

Наконец, нельзя не отметить способность ванадия образовывать органические комплексные соединения. Так, например, 8-оксихинолин реагирует с ванадатами щелочных металлов с образованием окрашенной в желтый цвет оксихинолиновой соли тетраванадиевой кислоты. Образование этого соединения используется для аналитического обнаруживания ванадия (Коршунов, 1965).

Известны комплексы ванадия с аминосоединениями — никотином, хинолином, пирерозином (Prasad, Upadhyaya, 1960); кроме того, ванадий очень часто встречается в виде порфириновых комплексов в природных нефтях (Treibs, 1934; Blumer, 1950).

Подводя краткие итоги, можно сказать, что ванадий несомненно обладает высокой реакционной способностью и легко окисляется или восстанавливается, а наличие четырех различных валентностей способствует образованию чрезвычайно большого количества его соединений. Характерно, что при низших степенях окисления он выступает как

катион и образует сравнительно немного соединений, тогда как в пятивалентной форме ванадий является анионом и в этом случае число его химических форм резко возрастает. Элемент склонен к образованию гетерополисоединений и металлоорганических комплексов.

Следует отметить значительную растворимость некоторых его соединений в кислотах и в воде. Важно подчеркнуть, что соединения ванадия низших степеней окисления обычно окрашены в темные цвета. И, наоборот, окисные формы (и в первую очередь соединения пятиокиси ванадия) поражают яркой краской, меняющейся от ярко-красного до желтого, почти канареечного цвета.

При определении содержаний ванадия в породах, рудах и минералах в настоящее время широко используются методы химического, спектрографического и квантометрического анализов. В данной работе мы рассмотрим лишь главные принципы химического метода.

Способы химического определения ванадия в различных природных образованиях были описаны в работах Хиллебрандта (Hillebrandt, 1888), Кагена и Уоттона (1933), А. И. Пономарева и Л. Л. Рабиной (1955), В. А. Назаренко и Е. А. Бирюка (1955), Сугавары, Танаки и Найто (Sugawara, Tanaka, Naito, 1953), А. И. Пономарева (1951) и других авторов. При исследовании горных пород и руд самым распространенным является калориметрический метод, наиболее полно охарактеризованный в работе А. И. Пономарева (1951).

Ход анализа прост: путем сплавления с содой и последующего выщелачивания горячей водой ванадий отделяется от других элементов и переводится в раствор. Если в анализируемой породе много кремнекислоты, то вначале навеску обрабатывают плавиковой и серной кислотами. Затем к раствору, содержащему ванадий, добавляют фосфорную кислоту и вольфрамат натрия; полученную окраску в калориметре сравнивают с эталоном.

В другом варианте анализа производят сплавление навески с пиросульфатом, растворяют сплав в серной кислоте и методом электролиза выделяют железо и хром. Затем посредством введения купферона осаждают смесь титана и ванадия, а потом сплавлением с содой и последующим выщелачиванием горячей водой ванадий переводят в раствор. Так же, как и в предыдущем случае, к ванадийсодержащему раствору добавляют фосфорную кислоту и вольфрамат натрия и цвет сравнивают с заранее приготовленным эталоном в калориметре.

При изучении поведения ванадия в железных рудах А. И. Пономаревым и Л. Л. Рабиной (1955) был предложен ферродипиридиновый калориметрический метод — после сплавления с водой и выщелачивания водой пятивалентный ванадий восстанавливается до четырехвалентного азотнокислым натрием. Затем в раствор добавляют $FeCl_3$ и $\alpha=\alpha'$ дипиридин. При этом четырехвалентный ванадий окисляется железом до пятивалентного, а эквивалентное ему количество двухвалентного железа соединяется с $\alpha=\alpha'$ дипиридином, образуя интенсивно окрашенное в красный цвет комплексное соединение $[Fe(C_{10}H_8N_2]^{2+}$. Цвет раствора сравнивается с эталоном и, таким образом, рассчитывается содержание ванадия.

При исследовании поведения ванадия в водах Сугавара, Танака и Найто (Sugawara, Tanaka, Naito, 1953) предложили вначале перевести в осадок этот элемент гидроокисью железа, затем сплавлением с содой и выщелачиванием в воде отделить его от сопутствующих элементов и, наконец, добавляя оксинат и аминовый спирт, добиться характерной окраски; после этого сравнить ее с эталонной в калориметре.

Многочисленные экспресс-методы определения ванадия в почвах, нефтях и других природных образованиях основаны на ярких цветных реакциях этого металла с органическими соединениями. Так, например, Райтон (Wrignton, 1949) предложил после сплавления с бисульфатом

калия и перевода в раствор железа, никеля и ванадия определять содержание ванадия по его реакции с дифенилбензидином. Штеттер и Экслер (Stetter, Exler, 1955) применили в качестве экстрактора тяжелых металлов из почв пирролидинтиокарбамат, В. А. Назаренко и Е. А. Бирюк (1955) использовали в качестве чувствительного индикатора на ванадий смесь сульфата анилина, фосфорнокислого натрия и 8-оксихинолина, а Алмыши и Надь (Almassy, Nady, 1954) при калориметрии ванадия применили анилин.

Анализируя методы химического определения ванадия в целом, можно сказать, что они основаны главным образом на следующих свойствах этого элемента:

1) при сплавлении с Na_2CO_3 давать воднорастворимые соединения,
2) полностью осаждаться из раствора гидроокислами железа,
3) участвовать в окислительно-восстановительных реакциях,
4) образовывать комплексы с органическими соединениями,
5) давать яркую окраску соединений пятивалентного ванадия.

Глава III

МИНЕРАЛОГИЯ ВАНАДИЯ

МИНЕРАЛЫ

По количеству химических соединений ванадий уступает только углероду. Еще Круш (Krusch, 1937) утверждал, что химия металлического ванадия чересчур сложна, чтобы ее подробно описывать в сводных геологических работах, тем более, что сведения, приводимые в литературе, часто противоречивы.

Природные химические соединения ванадия или его минералы менее многочисленны, чем искусственные, но все же количество их достаточно велико.

В самородном виде ванадий в природе неизвестен. Сульфиды ванадия представлены патронитом и сульванитом — типичными минералами жильных месторождений.

Безводный окисел трехвалентного ванадия (карелианит) обнаружен недавно в конгломератах Финляндии Лонгом, Виорелайненом и Койво (Long, Viorelainen, Kouvo, 1963). Безводный окисел пятивалентного ванадия под названием ванадин, согласно данным Николини (Nicolini, 1960), был открыт в медных рудниках Верхнего озера (Канада) и является минералогической редкостью. В минералогических таблицах Штрунца (Strunz, 1957) минерал того же состава, но представляющий собой землистый порошок, был назван ванадиевой охрой. В целом окислы ванадия (алаит, монтрозеит, ваноксит и корвузит) крайне малочисленны и плохо изучены.

С угольной кислотой соединений ванадия не известно. С серной кислотой образуется только один минерал (минасрагит). В фосфатах (апатит) ванадий изоморфно замещает фосфор. Характерно, что это замещение происходит преимущественно при гипогенных процессах, но, несмотря на близость ионных радиусов и геохимических свойств ванадия и фосфора, количество образующих минералов очень невелико.

Все остальные минералы представляют собой соли различных ванадиевых кислот разной сложности, от мета- и ортованадиевой и до комплексных кислот, где ион ванадия связан с ионами мышьяка, фосфора а также с органическими соединениями.

Химический состав, цвет, твердость, удельный вес, спайность, парагенезы и оптические свойства 59 наиболее распространенных минералов ванадия приведены в табл. 2. Она составлена по данным многих исследователей, описавших отдельные ванадиевые минералы (Е. А. Анкинович, 1956, 1958, 1959а, б, 1960; Е. А. Анкинович и др., 1963; Joung, 1937; Long, 1963; Rosenzweig, Gross, 1955; Wright, 1954 и др.), и дополнены по известным таблицам Штрунца (Strunz, 1957), Ларсена и Бермана (1965), а также по работам А. Г. Бетехтина (1950), Н. А. Смольянинова (1948), Кагена и Уоттона (1933) и др. В таблице нет данных о более редких ванадиевых минералах — боките, альваните, ваналите, арсеносульванит и некоторых других.

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Окислы и гидроокислы							
Ванадин							
Верхнее озеро (Канада)	V_2O_5	—	—	—	—	—	—
Монтрозеит; синоним парамонтрозеит	$[(Fe^{2+}, V^{4+})V^{3+}]O(OH)V_2O_3 \cdot H_2O$	10,5	72,3	—	Черный; черная	Кристаллические агрегаты, пластинчатые кристаллы	Пирит, барит, цинк, обманка, уран
Биттер Крик, Колорадо (США)							
Хеггит	$V_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3H_2O$	10,30	—	68,53—78,0	Красно-коричневая до желто-красной	—	Окисные минералы, особенно часто парамонтрозеит, монтрозеит, реже коффинит
Долоросит (фаза β-хеггита)	$3V_2O_4 \cdot 4H_2O$						
Дюттонит	$V_2O_4 \cdot 2H_2O$	2,60	75,3	—	Светло-коричневый со стеклянным блеском	Корочки, сложенные шестигранными кристаллами	
Колорадо	Члены одного ряда гомологов с формулой $H_{2n-2} \cdot V_nO_{3n-2}$; $n=4,6...\infty$						
Ваноксит	$2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 8H_2O$	—	49,66—53,10	25,70—29,91	Черный до темно-коричневого, непрозрачен	Микрокристаллическая. Иногда с ромбоэдрическими очертаниями, кристаллические агрегаты, бархатистые корочки	Паскоит, ванадиевые слюды
Джо Денди и другие участки Колорадо, Западное Колорадо, Аризона (США)							
Корвузит	$V_2O_4 \cdot 6V_2O_5 \cdot nH_2O$	—	9,67 10,26	50,68—69,00	Черная; черный	Массивный, раковистый излом	Ваноксит, гипс
Западное Колорадо, Юта (США)							
Навахоит	$V_2O_5 \cdot 3H_2O$	—	71,68	71,68	Темно-коричневая; коричневая	Волокнистый, шелковистый	Раувит, корвузит, штейгерит, хьюэтит
Навайо, Аризона							
Алаит	$V_2O_5 \cdot H_2O$	—	—	—	Темно-голубовато-красный	Моховидные массы	—
Алайский хребет (СССР)							
Сульфиды							
Патронит	VS_4 V_2S_5+nSe	—	—	19—24,8	Зелено-черный, темно-серый; непрозрачный	Массивный с раковистым изломом	Пирит, кискеит, гипс
Минас Ратра (Перу)							
Сульванит	$3Cu_2S \cdot V_2S_5$ Cu_3VS_4	—	—	—	Темно-серая, реже черная Бронзово-желтый	Кристаллы правильной кубической формы	Медь самородная, реже роскоэлит, апатит, пирротин
Вичча (Австралия), Катанга (Конго, Киншаса), Казахстан, Восточная Грузия (СССР)							
Сульфаты	$V_2O_4 \cdot 3SO_3 \cdot 16H_2O$	—	—	—	Голубой до синего	Зернистые и волокнистые агрегаты; реже массивные образования	Продукт выветривания патронита
Минасрагит							
Минас Ратра							

ванадия

Физические свойства	Сингония	Спайность	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатель преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
—	—	—	—	—	—	—	Минералогическая редкость
Мягкий, уд. вес 4,0—4,15	Ромбическая, бипирамидальные кристаллы	Совершенная по (100)	—	—	—	—	—
Уд. вес 3,27—3,33 Тв. ~2,5 Уд. вес 3,24	Моноклинная Моноклинная или ромбическая	—	2V = 60°	—	Nm=1,90	Np светло-желтая Nm светло-желтая Ng бурая	—
—	—	—	—	—	—	—	Существование минерала оспаривается
Тв.~2,5—3 Уд. вес 2,82	—	—	—	—	Два показателя преломления =1,90	—	—
Мягкий Уд. вес 2,56	Моноклинная	—	—	1,905	N_p=1,905 N_g=2,02 N_m=2,02	N_p желто-коричневая N_m светло-желто-коричневая N_g темно-коричневая	—
—	—	—	—	—	—	—	Возможно идентичен с хьюэтитом
Тв. 2,5 Уд. вес 2,65—2,71	Аморфный	—	—	—	—	—	—
Тв. 3,5 Уд. вес 3,84—4,0 Хрупок, излом раковистый. Непрозрачный	Кубическая	Совершенная по (100)	2+0	—	N_p=1,63 N_g=1,69	—	—
Легко плавится	Моноклинная, призмы	(010) совершенная	Двуосный $2V$ большой	—	N_p=1,518 N_m=1,530 N_g=1,542	Сильно плеохроирует N_p желто-голубой N_m светло-голубая N_g бесцветная	—

БИБЛИОТЕКА
270731

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Фосфаты							
Синкозит Синкос (Перу)	$V_2O_4 \cdot CaO \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$	—	36,30 37,80	—	Зеленая, зеленый, оливково-зеленый, коричневый	Прямоугольные чешуйки, тонкие пластинки	Гипсы, карбонаты
Ванадаты							
Хуммерит Джо Денди, Колорадо	$K_2Mg_2V_{10}O_{28} \cdot 16H_2O$	—	1,36	64,33	Ярко-оранжевый с зеленым оттенком	Мелкие кристаллические агрегаты, массивы	Хьюэтит, ванадиевая глина
Хьюэтит Минас Рагра, Парадокс, Колорадо	$CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 9H_2O$	—	0,43— 1,21	68,19 43,19	Красный с золотисто-бронзовым оттенком	Желваковые агрегаты или пленки волокон и иголочек	На патрониte с другими ванадатами
Метахьюэтит Вэлли, Колорадо и Калифорния (США)	$CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 9H_2O$	0,35	—	70,01 71,43	Черная; темно-красный, черный	Порошковатые волокнистые агрегаты, широкие пластины	Гипс, самородный селен, минералы V, Al, Ca
Паскоит Минас Рагра	$Ca_2V_6O_{17} \cdot 11H_2O$	—	—	63,75 64,60	Кадмиево-желтая; оранжевый, светло-коричневый	Налеты, зернистые корочки, пластинчатые кристаллы	На корвусите и ваноксите
Симплотит Пинут, Колорадо	$Ca_2V_4O_9 \cdot 5H_2O$	—	67,5	0,5	Темно-зеленый до черного	Полусферические агрегаты	Дюттонит, монтрозеит, силикаты V и др.
Фернандинит Минас Рагра	$CaO \cdot V_2O_7 \cdot 5V_2O_5 \cdot 14H_2O$	—	11,63 11,99	63,33 65,73	От светло- до темно-зеленого	Плотный скрытокристаллический, до волокнистого	По патронитy с другими ванадатами
Россит Булл-Пени, Сан-Мигуэль, Колорадо	$CaO \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$	—	—	58,00 58,67	Белая; светло-желтый	Стекловидные зерна, призматические или таблитчатые	Метароссит
Шервудит Колорадо, Нью-Мексико (США)	$Ca_3V_2O_{22} \cdot 15H_2O$	—	5,9	50,2	Сине-черный	Мелкие кристаллики, переходящие в землистое вещество	Метатюямунит, меланованодит, хьюэтит
Метароссит Сан-Мигуэль, Колорадо	$CaO \cdot V_2O_2 \cdot 2H_2O$	—	—	64,20 66,38	Светло-желтый до темно-желтого	Зернистые агрегаты	Россит, паскоит
Пиндадоит Каньон Пинтадо, Колорадо	$Ca_2V_2O_7 \cdot 9H_2O$	—	—	39,87 42,40	Светлый до темно-зеленого	Тонкие налеты и двойниковые кристаллы	Ванадаты
Меланованадит Минас Рагра	$2CaO \cdot 3V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 \cdot nH_2O$	—	33,34 33,53	49,38 55,14	Темная; черная	Бархатистые ветвистые агрегаты	Паскоит, ширит, самородная медь, гипс, патронит

Таблица 2 (продолжение)

Физические свойства	Сингония	Спайность	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатели преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
Тв. 2,3. Уд. вес 2,84. Блеск стеклянный	Тетрагональная	(001) хорошая	Одноосный, двуосный, 2V от малого до умеренного	—	N_p=1,675 N_m=1,690 N_g=1,693—1,655 N_o=1,680	Одноосный, сильно плеохроирует *No* серо-зеленый *Ne* почти бесцветный	—
Тв. ~2,0 Уд. вес 2,55. Блестящий	Триклинная	(010) и (001) (осн.)	$2V=70°$	$r>V$	N_p=1,771 N_m=1,812 N_g=1,833	По (110) почти бесцветный	—
Тв. ~2,5. Уд. вес 2,48—2,54 Блеск шелковистый	Ромбическая	—	Средний *Vb*	—	N_p=1,77 N_m=2,18 N_g=2,35—2,4	*Np* и *Nm* оранжево-желтая, Z темно-красная	—
Уд. вес 7,7. Блеск от тусклого до шелковистого	Диморфен с хьюэттитом, ромбическая	—	$2V=52°$ $2E=134°$	$2E=134°$	N_p=1,70 N_m=2,10 N_g=2,23	*Np* бледно-зеленая *Nm* темно-красная *Ng* то же	—
Тв. ~2,5. Уд. вес 2,46. Блеск стеклянный	Триклинная	(010) ослабленная	$2V=50,5°$	$2E=100°$	N_p=1,775 N_m=1,815 N_g=1,825	Плеохроизм сильный, *Nm* —желтый, *Np* —кадмиево-желтый, *Ng* —оранжевая	—
Мягок. Уд. вес 2,64	Моноклинная	Слюдоподобен (010)	$2V=25°$	$r>V$ слабоперекрещенная	N_p=1,705 N_m=1,767 N_g=1,769	*Np* желтая, *Nm* зеленая, *Ng* зеленая	—
—	Волокнистая				Двупреломление сильное; N_m=2,05		Показатели преломления колеблются, частично растворим в кислотах
Тв. 2—3. Уд. вес 2,35. Блеск перламутровый стеклянный	Триклинные призмы	(201) не совершенная (010) хорошая	2V большой	Дисперсия сильная	N_p=1,710 N_m=1,770 N_g=1,840	$Ng = C$	Таблитчатые двойники по (100)
Тв. 2. Уд. вес 2,8	Квадратная	?	Одноосный	—	N_o=1,765 зеленый N_e=1,735 синий	—	Сильно плеохроирует
Тв. 2,3. Уд. вес 2.5	Триклинная	Совершенная в одном направлении	$2V=52°$	—	N_p=1,70 ? N_g=2,23	—	Легко плавится и растворим в H_2O в HCl, сообщая раствору красный цвет
—	—	—	—	—	—	—	—
Тв. 2,5 Уд. вес 3,48	Моноклинная призматический	(010) совершенная	2V средний	—	N_p=1,73 N_m=1,96 N_g=1,98	$Ng=b, Nm=15°$ *Np* желтовато-коричневая *Nm* красно-коричневая *Ng* то же	Плеохроизм сильный, коричневый до черного

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Бариесит Na — аналог хьюэтита Юта, Колорадо	$Na_2V_6O_{16}\cdot 3H_2O$	—	1,56	77,17	Темно-красный, коричневато-красный	Пластинчатый, игольчатый, радиально-лучистые агрегаты	Штейгерит
Штейгерит Гипсум-Велли, Колорадо, Каратау	$Al_2O_3\cdot V_2O_3\cdot 6,5H_2O$	—	—	44,44—65,97	Канареечно-желтый, табачно-зеленый	Порошковатые пленки тонкие пластинки	Ферванит, гипс, корвузит
Ферванит Гипсум-Велли и другие, Колорадо	$2Fe_2O_3\cdot 2V_2O_5\cdot 5H_2O$	—	—	46,10—47,05	Коричневато-бурая; золотисто-коричневый	Волокнистый, таблитчатый	Хьюэтит, метахьюэтит, штейгерит, карнотит, тюямунит
Гуцевичит Каратау	$(Al, Fe)_3[(P, V)O_4]_2\cdot (OH)_3$	—	2,3—2,9	11,7—14,1	Желто-оливковый до темно-коричневого	Аморфный, скрытокристаллические корки и включения	—
Ноланит Фиш-Гук-Бай (Канада) Каратау	$(Fe, V)_4V_6O_{16}$	16,58	59,84	—	Черный блеск полуметаллический	—	Доломит, кварц, пирит, гематит, урановая смолка
Русаковит Каратау	$(Fe, Al)_5[(V, P)O_4]_2\cdot (OH)_9\cdot 3H_2O$	—	4,80 5,10	16,13—16,69	Желто-оранжевый до рыжевато-желтого	Кристаллы в пустотах, корочки по плоскостям напластования	—
Дешенит Нидершлеттенбах, Бавария, (ФРГ)	PbV_2O_6	—	—	45,13—49,27	Красновато-желтый, до ярко-красного	Массивный, игольчатые кристаллики	—
Ванадинит Южная Африка; Сулеймансай, Казахстан; Аризона	$9PbO\cdot 3V_2O_5\cdot PbCl_3$	—	—	15,8—19,33	Красный, желтый или коричневый	Кристаллический или зернистый	По англезиту и пироморфиту
Эндлихит (богатый As ванадинит) Мексика; Южная Дакота (США)	$9PbO\cdot 3(As, V)_2O_5\cdot PbCl_2$	—	—	7—10—17	Желтый	Мелкие кристаллы	Минералы олова, деклуазит
Гюгелит Рейхенбах, Баден (ФРГ)	Водный ванадат свинца и цинка	—	—	—	Желтый до коричневого и желтовато-бурого	Микроскопические кристаллы, таблитчатые пластины	—
Пирробеллонит Лангбан (Швейцария)	$4(Mn, Pb)O\cdot V_2O_5\cdot H_2O$	—	—	—	От светлого до темно-красного	Мелкие игольчатые кристаллики	—
Сантафеит Колорадо, Тодилто (США)	$Na_2O\cdot 3MnO_2\cdot 6(Mn, Ca, Cr)O\cdot 3(V, As)_2O_5\cdot 8H_2O$	—	—	—	Коричневая; черный. Блеск полубриллиантовый	Радиально-лучистые агрегаты и сростки иголок	Купросклодовскит, кальцит, доломит

Таблица 2 (продолжение)

Физические свойства	Сингония	Спайность	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатели преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
?	Моноклинный	?	$2V$ средний	—	N_p=1,797 N_m=2,0 N_g>2,0	x — желтый y — оранжевый z — оранжево-красный	
Уд. вес 2,36	—	—	—	—	Средний N=1,71	—	Присутствие группы $(PO_4)^{-3}$, изоморфно замещающей $(VO_4)^{-3}$
Блеск шелковистый	Моноклинная	Нет	$2V$ очень маленький; двуосный	—	N_p=2,186 N_m=2,222 N_g=2,224	—	Не растворим в воде
Тв. 2 5. Уд. вес 1,90—2,00. Блеск восковой	—	—	—	—	? Nm=1,560 N_g=1,590	—	Присутствие изоморфного Р; характерен раковистый излом
Тв. 5. Уд. вес 4,65. Блеск полуметаллический	Гексагональная	—	—	—	—	—	—
Тв. 1,5—2. Уд. вес 2,43—2,80. Блеск матовый	—	—	—	—	? N_m=1,833 ?	—	Присутствие изоморфного фосфора
Уд. вес 5,6—5,8	—	—	—	—	—	—	Неточность и давность анализов ставит под вопрос существование минерала
Тв. 2,75—3. Уд. вес 6,66—7,10	Гексагональные призмы	Хорошая	Одноосный	—	N_e=2,29 N_o=2,35		Ванадиевая кислота частично изоморфно замещена мышьяковой и фосфорной. В первом случае дает переходы к эндлихиту, во втором — к пироморфиту
Тв. 3. Уд. вес. 7,0. Плотность 1,5	Гексагональные призмы	—	То же	—	N_e=2,20 N_o=2,25	—	Ванадо-арсенат
Тв. 5	Моноклинная	—	Двуосный $2V$=0° для красного и оранжевого цвета	—	Дв.=0,01 N_m=1,915	$r>V$ y — бледно-оранжевая; x — бледная, зеленовато-желтая	Существование минерала неясно
Тв. 3,5. Уд. вес 5,377	Ромбическая, призмы	—	Двуосный $2V$=29°	$2E$=73°	N_p=2,32 N_m=2,36 N_g=2,37	$r>V$ Сильный от красного до коричневого	По данным рентгеноструктурного анализа сходен с деклуазитом; возможно его следует отнести к этой группе
Уд. вес 3,78. Плотность 3,379	Ромбическая	(010) сов. (110) ясн.	—	Дисперсия ясная	N_p=2,01 N_m=2,01 (?)	От темной красновато-коричневой до желто-красной	—

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Бракебушит (браккебушит) Сифра-де-Кордова (Аргентина)	$3(Pb, Mn, Fe)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$(?)	—	—	25,3—25,54	Желтая; темно-коричневый, черный	Игольчатый по (010), (100) и (001) в виде пучков или групп кристаллов	Деклуазит
Весиньеит (ванадит) Фридрихроде, Тюрингенский лес, Краугице и др. (ФРГ); Урал	$3CuO \cdot BaO \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$* или $Ca_3Ba(VO_4)_2(OH)_2$	—	—	31,2—32,4	Оливково-зеленый до зеленовато-желтого	Корочки, изредка мелкие кристаллы	Барит, марганцевые минералы
Гамагарит Агалык, Узбекистан	$Ba_2(Fe, Mn)[VO_4]_2 \cdot {}^1/_2H_2O$	—	—	—	Темно-коричневый	Иголочки и призматические агрегаты	Ситапарит и оффеит
Деклуазит (ромб. ванадит) Кардова (Аргентина)	$4(Pb, Zn)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$	—	—	20,23—22,74	Бурая, вишнево-красный, красно-коричневый, желто-фиолетовый, черно-коричневый	Мелкие кристаллики пирамидального или призматического габитуса или сталактитовые, радиально-лучистые образования	
Моттрамит Иоахимсталь (ЧССР), Конго (Киншаса), Аризона и др.	$PbCu(OH)VO_4$	—	—	7—10	Желтая; черный	—	Галенит, халькопирит, арсенопирит, минералы Cu
Фольбортит Урал, Фергана, Конго (Киншаса), США	$2(Cu, Ca, Ba)O \cdot V_2O_5 \cdot 15H_2O$	—	—	13,59—13,62	Желто-зеленая; оливково-зеленовато-желтый	Таблички гексагональные, лучистые сростки, налеты	Минералы меди
Кальциофольбортит Урал, Тюя-Муюн (СССР)	$4(Cu, Ca)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$	—	—	36,58—39,02	Желтая; желто-зеленый	Мелкочешуйчатый и порошковатый	—
Узбекит Каратау	$3CuO \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$	—	—	34—37	Темно-зеленый	—	Кварц, роскоэлит, ванадаты
Туранит Каратау	$5CuO \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$	—	—	—	Темно-оливково-зеленый	Радиально-лучистые образования	—
Коловратит Фергана	Ванадат Ni неясного состава	—	—	1,5—6,20	Желтый, до зеленовато-желтого и темно-зеленого	Инкрустации или гроздевидные корочки	—
Пухерит Саксония (ФРГ), Бразилия, Калифорния	$Bi_2O_3 \cdot V_2O_5$	—	—	22—28,07	Желтовато-белая; бурый, розовый	Прямоугольные таблички (001), игольчатые кристаллы	Висмутит, бейерит, самородный висмут

Таблица 2 (продолжение)

Физические свойства	Сингония	Спайности	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатели преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
Уд. вес 6,00. Плотность 1,50	Моноклинная	—	$2V$ большой $r>V$	—	$N_p=2,28$ $N_m=2,36$ $N_g=2,48$	$r>V$ Сильный; x—бесцветная, y — красновато-коричневая	По дебаеграмме значительно отличается от деклуазита
Тв. 3—4. Уд. вес 4,00—4,05. Блеск стеклянный	—	Совершенная	Двуосный отрицательный $2V=60°$	—	$N_p=2,04$ $N_m=2,01$ $N_g=2,08$	—	—
Тв. 4,5—5. Уд. вес 4,62	Моноклинная	001, 100, 101	Двуосный $2V=10—62°$	—	$N_p=2,016$ $N_m=2,040$ $N_g=2,130$	От красно-коричневого до соломенно-желтого	—
Тв. 3,5. Уд. вес 5,9—6,2. Блеск стеклянный	Ромбическая, короткие призмы	—	$2V=90°$	$r<V$ дов. сильн.	$N_p=2,18$ $N_m=2,27$ $N_g=2,35$	—	Существует группа минералов, более или менее близко стоящих к деклуазиту, химический состав которых выявлен недостаточно. Выделяется группа свинцово-цинковых ванадатов: деклуазит, эвксинхит, ареоксен; в последнем V замещен
Тв. 3. Уд. вес 5,194	Ромбическая	Плохая	$2V$ большой	—	$N_p=2,26$ $N_m=2,32$ $N_g=2,42$		Является крайним членом ряда свинцово-медных ванадатов. Разновидности купродеклуазит, весбин и др.
Тв. 3. Уд. вес 3,5—3,8 Блеск перламутровый, стеклянный	Гексагональная	Совершенная (001)	$2V=90°$	—	$N_p=2,00$ $N_m=2,01$ $N_g=2,02$	Np бесцветная; Nm и Ng — светло-зеленая	—
Тв. 3,5. Уд. вес 3,5—3,9. Блеск перламутровый	Ромбический (?) Моноклинный (?)	(001) Совершенная	$2V=68—83°$	—	$N_p=2,01$ $N_m=2,05$ $N_g=2,10$	Удлинение положительное	Разновидность названа тангеитом
Тв. 3,5—5. Уд. вес 3,4—3,5	Ромбическая	—	$2V$ большой	$r<V$ сильная	$N_p=2,01$ $N_m=2,04$ $N_g=2,07$	—	Слегка плеохроирует
Тв. 5.	Ромбическая	—	$2V$ средний	$r<V$ сильная	$N_p=2,00$ $N_m=2,01$ $N_g=2,02$	Удлинение положительное $x+y$ — коричневый, z—зеленый	—
—	Скорлуповатый	—	$2V\approx90°$	$r<V$ очень сильная	$N_p=1,99$ $N_m=2,04$ $N_g=2,08$	Погасание прямое	—
Тв. 4. Уд. вес 6,25. Плотность 2	Ромбическая	(001) совершенная	Двупреломление (—) $2V=20°$	$2E$ 52° $r<V$ очень сильная	$N_p=2,41$ $N_m=2,50$ $N_g=2,51$	—	Часто V_2O_5 замещен As_2O_5 или P_2O_5. Растворим в HCl с выделением Cl

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Карнотит Фергана, Колорадо, Радиумхилл (Австралия), Конго (Киншаса)	$K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8 \pm H_2O$	—	—	20—21,12	Ярко-желтый до лимонно-желтого	Пластинки по (001), корочки, дискообразные кристаллы	—
Тюямунит Тюя-Муюн	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8 \pm H_2O$	—	—	18,37—21,0	Светло-желтая, желтый	Прямоугольные таблички	Барит, кальцит
Метатюямунит Колорадо	$Ca(UO_2)_2 \cdot (VO_4)_2 \cdot 5—7H_2O$	—	—	~10	Канареечно-желтый до зеленовато-желтого	—	Карнотит, тюямунит, хьюэтит, минералы U, Cu, V
Раувит Юта	$CaO \cdot 2UO_3 \cdot 6V_2O_5 \cdot 2H_2O$	—	8,04	44,06	Пурпурный до синевато-черного, черта желто-коричневая до оливкового	Плотные, как будто отшлифованные массы, гроздевидные корочки и пленки	Карнотит, уванит, хьюэтит, гипс, метаторбернит
Уванит Колорадо, Юта	$2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 15H_2O$	—	—	18,28—19,47	Коричневато-желтый	Кристаллические массы и пленки	Карнотит, раувит, хьюэтит, метаторбернит, шеелит, гипс
Ферганит Узбекская ССР	$UO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 6H_2O$ или $(U_3VO_4)_2 \cdot 6H_2O$	—	—	17,31—17,60	Серо-желтый, просвечивает в краях	Чешуйки уплощенные по (001)	—
Сенгиерит (сенжьерит) Катанга, Конго (Киншаса)	$Cu(UO_2)_2 \cdot OHV_2O_8H_2O(?)$	—	—	17—17,5	Светло-зеленая, желтовато-зеленый	Тонкие пластинки с шестигранными очертаниями, уплощены по (001), налеты	Фольбортит, ванденбрандит, малахит, черная окись кобальта
Фритчеит	$Mn(UO_2)(P, V)_2O_8 \cdot 5H_2O$	—	—	—	—	—	—
Франсельвиллит (франциельвиллит) Франсваль (Габон)	$(Ba, Pb)O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$	—	—	17,5—17,9	Желтый	Мелкие кристаллики	—
Силикаты Роскоэлит Колорадо, Казахстан	$2K_2O \cdot 2Al_2O_3(Mg, Fe)O \cdot 2V_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 4 \pm H_2O$	7,78—28,8	—	—	Бурый или зеленый различных тонов	Чешуйки, волокна. Слюдоподобный	Кварц, доломит, глинистые минералы

Таблица 2 (продолжение)

Физические свойства	Сингония	Спайность	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатели преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
Тв. 1—2. Мягкий, плавится трудно	Ромбическая	(001) совершенная	$2V=40°$	$2E$ 79—91° $r<V$ слабая	$N_p=1{,}750$ $N_m=1{,}925$ $N_g=1{,}895$—$1{,}950$	$Np=c$; Nm сочет острый угол. В шлифах от бесцветно го до желтого	
Тв. 2. Уд. вес 3,7—4,3 Блеск стеклянный алмазный	Ромбическая	Совершенная по (001) и средняя по (010)	$2V=36$—$55°$	$2E=71$ $r>V$ довольно сильная	$N_p=1{,}670$ $N_m=1{,}870$ $N_g=1{,}895$	$Np=c$ Nm—острая биссектриса угла ромбов или ‖ длине Сильный; x—бесцветный, y—канареечно-желтый, z—более темно-желтый	—
Тв. 2,0 Уд. вес 3,8—3,9	Ромбодипирамидальная	(001) совершенная (010) и (100) ясная	$2V=48$—$45°$ (средний 44°)	—	$N_p=1{,}67$—$1{,}72$ $N_m=1{,}835$—$1{,}868$ $N_g=1{,}865$—$1{,}953$	$r>v$ От очень светлого до канареечно-желтого	Оптические свойства меняются с изменением содержания воды
—	—	—	—	—	$N_{(ср)}=1{,}87$	—	При выветривании быстро обезвоживается и становится трещиноватым
—	Ромбическая	Две пинакоидальних	$2V=52°$	$2E=110°$	$N_p=1{,}817$ $N_m=1{,}879$ $N_g=2{,}057$	Сильный: x—желтый, y—темно-коричневый, z—зеленовато-желтый	—
Тв. 2,5. Уд. вес 3,31	То же	(001) совершенная	$2V$ большой, положительный	—	Низкие показатели	Не плеохроирует	—
Тв. 2,5. Уд. вес 4. Блеск стеклянный	Ромбическая	(001) совершенная	$2V=38°$	$r<V$ сильная	$N_p=1{,}177$ $N_m=1{,}94$ $N_g=1{,}97$	Сильный; x—голубовато-зеленый, y—оливково-зеленый, z—желтовато-зеленый до бесцветного	—
—	—	—	—	—	—	—	Предполагается, что это разновидность отенита
Уд. вес 4,55. Плотность 4,5	Ромбическая	(001) совершенная	$2V=46$—$53°$	—	$N_p=1{,}785$ $N_m=1{,}952$ $N_g=2{,}002$	$N_p=c$, $Nm=b$ От бесцветного до желтого	—
Тв. 2,5—3. Уд. вес 2,92—2,94. Плотность 3	Моноклинная	(001) совершенная (010) хорошая	$2V=10$—$15°$	$r<V$ сильная	$N_p=1{,}610$ $N_m=1{,}685$ $N_g=1{,}704$	$Ng=b$, $cNp=0$—$4°$. Np оливково-зеленая Ng зеленовато-коричневый	Содержащий Ва роскоэлит называется эллахеритом

Минерал, месторождение	Химическая формула	Содержание ванадия, %			Черта, цвет, блеск	Текстура и форма выделения	Парагенезис
		V_2O_3	V_2O_4	V_2O_5			
Арденнит	$8MnO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot V_2O_5 \cdot 5H_2O$	—	—	0,8—4,9	Светло-желтая, желтовато-бурый	—	—
Курумсакит Каратау	$8(Zn, Ni, Cu)O \cdot 4Al_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 5SiO_2 \cdot 27H_2O$	—	—	—	Ярко-желтый	Тонкие корочки, небольшие скопления в пустотах	—
Сатпаевит Каратау	$6Al_2O_3 \cdot V_2O_4 \cdot 3V_2O_5 \cdot 30H_2O$	—	7,40	27,70	Зеленовато-желтый до светло-оливкового	Мучнистые налеты, заполнение пустот	Гипс, штейгерит, хьюэтит, дельвоксит

Среди всех описанных в табл. 2 минералов промышленные скопления в осадочных породах и рудах образуют только шесть: роскоэлит, патронит, минасрагит, фольбортит, тюямунит и карнотит.

Роскоэлит представляет сложный алюмосиликат, относящийся к группе мусковита. По Ларсену и Берману (1965), формула его $2K_2O \cdot 2Al_2O_3(Mg, Fe)O \cdot 2V_2O_3 \cdot 10SiO_2 \cdot 4 \pm H_2O$. А. Г. Бетехтин (1950) изображает ее как $KV_2[AlSi_3O_{10}] \cdot [OH]_2$. Обычно этот минерал встречается в виде мельчайших чешуек красно-бурого или зеленовато-бурого цвета. Волокнистые слюдоподобные чешуйки роскоэлита образуют оторочки вокруг обломков кварца в песчанике или выполняют вместе с кварцем тонкие прожилки в углисто-кремнистых сланцах. Минерал кристаллизуется в моноклинной сингонии. Блеск перламутровый. Спайность совершенная по (001). Твердость минерала 2,5—3, удельный вес 2,92—2,94. Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 10—15°$; $Ng = b$; $cNp = 0—4°$. Характерен яблочно-зеленый цвет интерференции. В шлифах сильно плеохроирует: Np — оливково-зеленый; Ng — зелено-бурый. Оптические свойства минерала сильно меняются с изменением содержания воды. В кислотах практически не растворим. Роскоэлит встречен в ванадиеносных песчаниках Плейсервиля и Сан-Мигуэль (Колорадо), в золото-кварцевых жилах Гранайт-Крик (Калифорния), Калгурли (Западная Австралия) и углисто-кремнистых сланцах Каратау.

Патронит имеет формулу VS_4 или $V_2S_5 + nSe$. Н. А. Смольянинов (1948) предлагает писать его формулу как А. Г. Бетехтин (1950) — VS_2 или V_2S_5. Во многих других работах сообщается, что формула патронита точно не выведена, но он, несомненно, представляет собой сернистый ванадий. Это аморфный зеленовато-черный непрозрачный минерал. Он имеет характерный раковистый излом с мелкой штриховатостью. Сингония этого минерала не известна. Оптически анизотропен. Твердость 2,5, удельный вес колеблется от 2,65 до 2,71. Встречается в асфальтоподобных массах жильных месторождений Перу (Минас Рагра, Сьерро-де-Паско), а также в песчаниках и асфальтитах Колорадо и в некоторых урано-ванадиевых месторождениях СССР. Парагенетически связан с пиритом, кискеитом, самородной серой и углистым веществом. Разновидность его, имеющая металлический блеск, получила наименование ризопатронит.

Минасрагит—водный кислый ванадилсульфат с формулой $V_2O_4 \cdot SO_3 \cdot 16H_2O$ или $(V_2O_2)H_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$. Относится к моноклинной сингонии. Встречен в зернистых почковидных массах синего цвета; иногда наблюдается в виде налетов на патроните. Блеск стеклянный. Оптически отри-

Таблица 2 (окончание)

Физические свойства	Сингония	Спайность	Угол оптических осей	Дисперсия оптических осей	Показатели преломления	Оптическая ориентировка	Примечание
Тв. 6—7. Уд. вес 3,26. Плотность 2,0—2,5. Блеск стеклянный, жирный	Ромбическая	(010) совершенная (100) ясная	$2V=$ 0—50°	$2E=$ 0—107° $r>v$, очень сильная	(?) $N_m=1,9\pm$ (?)	x — тёмно-желтый, y — золотисто-желтый, z — бледно-желтый	—
Тв. не более 2,5. Уд. вес 4,03	Ромбическая	—	$2V=35°$	—	$N_p=1,616$ $N_m=1,617$ $N_g=1,623$	—	Характерен перламутровый блеск для кристаллических разностей
Тв. 1,50—2,0. Уд. вес 2,40	Ромбическая	Совершенная (001)	$2V=70°$	—	$N_p=1,676$ $N_m=1,681$ $N_g=1,690$	Погасание прямое	То же. Плеохроизм слабый, иногда изотропен

цательный, $2V$ очень велик; Ng — 1,542, Nm — 1,530, Np — 1,518. В прозрачных шлифах сильно плеохроирует от бесцветного по Ng до желто-голубого цвета по Np. Спайность по (010) и (110). Минерал хорошо растворяется в воде. Встречен в зоне окисления ванадиеносных асфальтитов Минас Рагра.

Фольбортит, по Штрунцу (Strunz, 1957), имеет формулу $2(Cu, Ca, Ba)O \cdot V_2O_5 \cdot 15H_2O$, по А. Г. Бетехтину (1950) — $CuCa[VO_4][OH]$. Синонимы: тангеит, кнауфит. Часто содержит примеси Ba, As. Кристаллизуется в ромбической (гексагональной?) сингонии. Встречается в землистых чешуйчатых, волокнистых, радиально-лучистых или почковидных агрегатах желтовато-зеленого, темно-зеленого, оливково-зеленого, иногда серого или зеленовато-черного цвета. Иногда образует гексагональные таблички. Оптически двуосный положительный или отрицательный; $2V=90°$. Сильно плеохроирует в зеленых тонах. $Ng=2,02$; $Nm=2,01$; $Np=2,00$. Твердость 3, удельный вес 3,55—3,8. Блеск — перламутровый, до стеклянного. Спайность совершенная. Черта желто-зеленая. В осколках просвечивает. Встречается в пермских медистых песчаниках Приуралья, в меденосных песчаниках Колорадо, в Средней Азии, в Конго (Киншаса). В пламени бунзеновской горелки легко сплавляется в черный перл; с содой на угле дает медь.

Тюямунит принадлежит к группе уранованадатов. Он представляет собой ванадиевокислое соединение урана и кальция и имеет состав $CaO \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8 \pm H_2O$ или $2UO_3 \cdot CaO \cdot V_2O_5 \cdot 4H_2O$. В виде примесей в минерале присутствуют Na_2O, K_2O, MgO, CuO, SiO_2 и др. Сингония ромбическая; образует ромбо-пирамидальные кристаллы, напоминающие прямоугольные таблички. Распространен в тонкочешуйчатых землистых массах; встречается в виде налетов и корочек. Цвет минерала меняется от желтого, почти канареечного, до зеленоватого. Блеск сильный, перламутровый. Спайность совершенная по (001); по (010) и (100) средняя. Минерал оптически двуосный, отрицательный; $2V=36$—$55°$. Сильно плеохроирует от бесцветного до канареечно-желтого цвета. Твердость 2, удельный вес 3,7—4,3. Хрупок и сильно радиоактивен. От урановых слюдок отличается трудной растворимостью в воде, а в паяльной трубке легко плавится.

Встречен в ассоциации с гипсом в урановосных песчаниках Юта и Колорадо, с баритом в карстовых полостях Тюя-Муюна, в урановых рудах Радиум-Хилл (Австралия) и в других местах.

Карнотит во многом похож на тюямунит. С химической точки зрения представляет калиевое ванадиекислое соединение с формулой

$K_2U_2[VO_4]_2O_4 \cdot 3H_2O$ или $K_2O \cdot 2UO_3 \cdot V_2O_5 \cdot 8 \pm H_2O$. Сингония ромбическая. Наблюдается в порошковатых массах, налетах и корочках. Цвет ярко-желтый, даже лимонно-желтый. Блеск сильный, на плоскостях спайности перламутровый. Оптически двуосный, отрицательный, $2V = 40°$. Твердость 1—2, удельный вес 4,6. Спайность совершенная по (001). Сильно радиоактивен. От тюямунита отличается по оптическим константам.

Распространен в зоне выветривания урановосных песчаников, известняков, сланцев Плато Колорадо, Средней Азии, Катанги (Конго, Киншаса), Южной Австралии, Канады.

При рассмотрении минеральных парагенезов, типичных для ванадия, следует прежде всего иметь в виду способность этого элемента принимать участие в окислительно-восстановительных реакциях. Известно, что направление и интенсивность таких реакций определяется величинами окислительно-восстановительных потенциалов, участвующих в системе ионов. По данным В. В. Щербины (1939), для ионов ванадия эти величины, выраженные в вольтах и отнесенные к $^1/_n$ раствору при 18°С, следующие:

$$V^{3+} \rightarrow V^{4+} = +0{,}40$$
$$V^{4+} \rightarrow V^{5+} = +1{,}24.$$

Первая окислительно-восстановительная пара является окислителем по отношению к $Fe(OH)_2^{1+}$, Ti^{3+}, Cu^{1+}, $(SO_3)^{2+}$ и Cu, окислительно-восстановительные потенциалы которых характеризуются меньшими величинами, чем окислительно-восстановительный потенциал трехвалентного ванадия. Эта же пара является восстановителем для элементов с большей величиной потенциала, т. е. U^{4+}, $Ni(OH)_2$, Fe^{2+}, Mo^{4+}, V^{4+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, MnO_2, Co^{2+}.

Вторая пара является окислителем по отношению к $Fe(OH)_2$, Ti^{3+}, Cu^{1+}, $(SO_3)^{2-}$, Cu, V^{3+}, U^{4+}, $Ni(OH)_2$, Fe^{2+}, Mo^{4+}, J^{1-} и восстановителем по отношению к Cr^{3+}, Mn^{2+}, Pb^{2+}, MnO_2, Co^{2+}.

Если в качестве руководящего элемента в парагенезисе окисно-закисных минералов принять наиболее распространенное железо, то можно считать, что с закисным железом могут сосуществовать V^{3+} и V^{4+}, и не может ассоциировать V^{5+}, а с окисным железом (Fe^{3+}) могут сосуществовать V^{4+} и V^{5+} и не может V^{3+}. Одновременно с трех- и четырехвалентным ванадием могут сосуществовать трех- и четырехвалентный титан, трехвалентный хром, четырех- и шестивалентный молибден, двухвалентный марганец, двухвалентный кобальт, двухвалентный никель, четырех-и шестивалентный уран, шестивалентный вольфрам и двухвалентный свинец. В присутствии же трехвалентного ванадия не могут находиться минералы шестивалентного хрома, четырехвалентного марганца, трехвалентного кобальта и никеля, четырехвалентного свинца и соединения UO_3^{1-}, NO_3^{1-}, SO_3^{2-}.

С другой стороны, в присутствии четырехвалентного и пятивалентного ванадия могут существовать минералы четырехвалентного титана, трех- и шестивалентного хрома, четырех- и шестивалентного молибдена, двух- и трехвалентного никеля и кобальта, шестивалентного урана, двух- и четырехвалентного свинца и соединения JO_3^1, NO_3^{1-}, SeO_2^2 и не могут присутствовать соединения трехвалентного титана и четырехвалентного урана.

Направление процессов окисления и восстановления в природных условиях в очень большой степени зависит не только от суммарного потенциала всей системы, но и от кислотности — щелочности среды. Так, по данным В. В. Щербины (1949), в кислой среде, где окислительно-восстановительный потенциал пары V^{4+}/V^{5+} равен +1,00 *в*, а пары Fe^{2+}/Fe^{3+} — 0,75 *в*, ванадий является окислителем по отношению к железу, а в щелочной среде, где окислительно-восстановительный потенциал V^{4+}/V^{5+} ра-

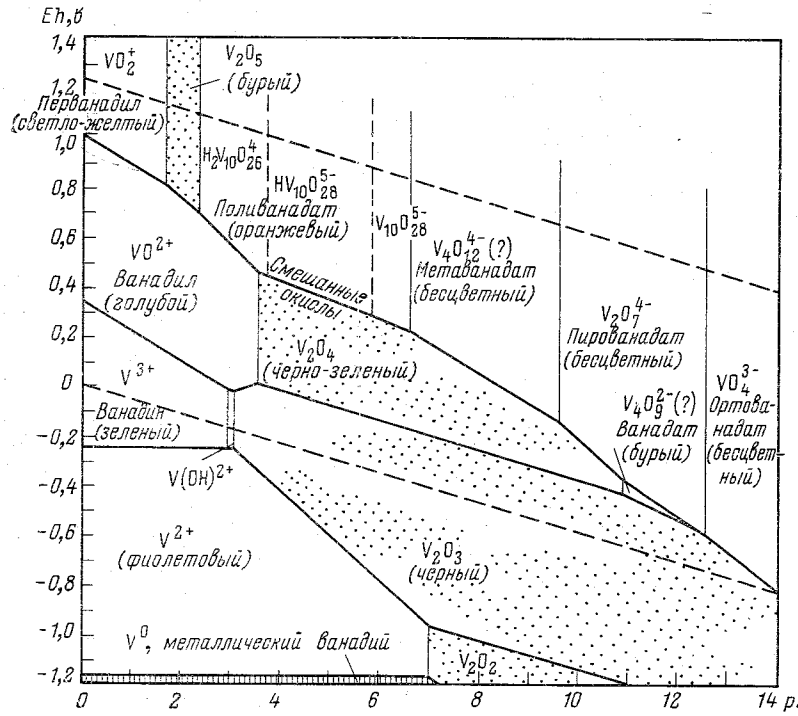


Рис. 1. Устойчивость некоторых соединений и ионов ванадия в воде при 25° С и 1 *атм* общего давления (Garrels, 1960)

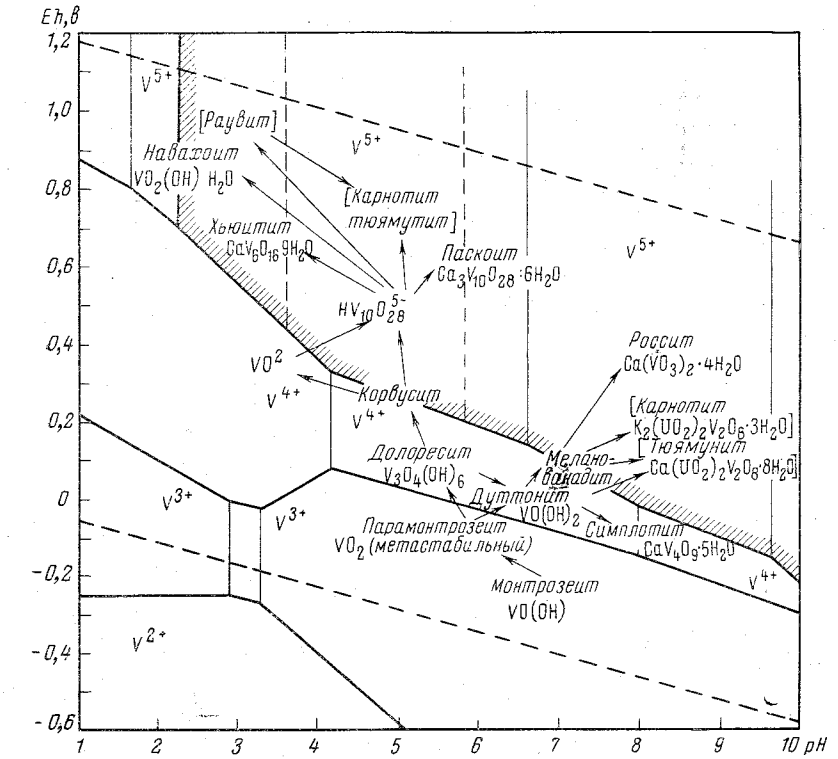


Рис. 2. Диаграмма Eh—pH соотношения при окислении некоторых природных соединений ванадия (Garrels, 1960)

вен 0,64 *в*, Fe^{2+}/Fe^{3+} — 0,56 *в*, железо будет окислять ванадий. Поэтому в кислой среде V^{4+} может присутствовать с U^{4+}, Fe^{2+} и не может сосуществовать с высшими окислами этих элементов.

В нейтральной и слабокислой среде четырех- и пятивалентный ванадий может сосуществовать с U^{4+}, Fe^{3+}, Mo^{4+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Mo^{6+} и не встречается с низшими валентностями V^{3+}, Ti^{3+}, Sn^{2+} и др.

В слабощелочной среде V^{3+} может встречаться с Fe^{3+}, V^{5+}, Mo^{4+}, U^{4+}, но окисляется Co^{3+} и другими окислителями. Таким образом, благодаря многовалентности ванадия создается большое количество его разнообразных природных химических соединений.

Возникновение минерала той или иной кислоты зависит от степени кислотности среды или ее pH. Работы Яндера и Яаре (Jander, Jahr, 1933) и особенно Гаррелса (Garrels, 1960) показали, что ортованадат (ион VO_4^{3-}) существует только при pH 12,5 и выше (рис. 1). При pH между 12,5 и 9,5 он переходит в ион диванадата ($V_2O_7^{4-}$), причем последний наиболее типичен для высоких окислительных потенциалов. При снижении величин Eh пированадат может перейти в ванадит ($V_4O_9^{2-}$), а далее в черный V_2O_3. В интервале от 9,5 до 6,6 pH и при высоких значениях Eh возникает бесцветный метаванадат $V_4O_{12}^{4-}$; падение окислительного потенциала приводит к его переходу в черно-зеленый V_2O_4, а затем в черный V_2O_3. Наконец, в еще более кислой обстановке и высоком значении Eh образуется поливанадат $HV_{10}O_{28}^{5-}$, окрашенный в оранжевый цвет, и светло-желтый перванадил; оба они при уменьшении потенциала среды переходят в голубой ванадил (VO^{2+}) и зеленый ванадин (V^{3+}).

Диаграмма устойчивости ионов и соединений ванадия, изображенная на рис. 1, является хорошей основой для понимания минеральных парагенезов интересующего нас элемента; именно благодаря ей была построена схема окисления минералов ванадия в уранинит-монтрозеит-сульфидных рудах Плато Колорадо (США), приведенная на рис. 2. Из графика видно, что окисление первичных минералов типа монтрозеита и парамонтрозеита, происходящее в условиях возрастающей щелочности среды от pH 6,5 до 8,9, приводит к образованию дуттонита (дюттонита), симплотита и меланованадита, а также развивающихся по последнему россита, карнотита и тюямунита. Наоборот, окисление, имеющее место в обстановке постепенного падения щелочности от pH 6,5 до 3—4, приводит к образованию долоресита и корвусита, а затем к возникновению хьюэтита, навахоита, раувита, паскоита, карнотита и тюямунита. Таким образом, состав минеральных парагенезов ванадия целиком обусловливается физико-химическими условиями среды минералообразования.

ИЗОМОРФИЗМ

Ванадий по своей природе — типично литофильный элемент со сравнительно резко проявленными биофильными свойствами. Кроме того, как утверждают Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950), в ряде случаев четко проявляется его сидерофильный характер.

По распространенности в земной коре ванадий может быть отнесен к типичным редким элементам. Среднее содержание его в земной коре, по А. П. Виноградову (1962), равно 0,015%; в горных породах литосферы он содержится примерно в тех же количествах, что и хром, стронций и цирконий и значительно превышает распространенность меди, свинца, цинка и других малых элементов.

В виде изоморфной примеси ванадий входит в кристаллическую решетку многих породообразующих и редких минералов. Поэтому данные по распределению ванадия в разных минеральных образованиях (табл. 3) вряд ли могут претендовать на исчерпывающий характер.

Таблица 3

Минералы, содержащие ванадий в качестве изоморфной примеси

Минерал, группа, район	Содержание V_2O_5, %	Автор
Самородные элементы		
Висмут, месторождение Ишакава, Япония	0,2	Foote, Jette (1948)
Сульфиды		
Пирит в смеси с углисто-глинистым материалом, СССР	(0,15)	Г. В. Вахрушев (1940)
Окислы и гидроокислы		
Магнетит, изверженные породы	(0,1)	Wager, Mitchell (1941)
Титаномагнетит (среднее)	0,1—0,5	В. В. Щербина (1938а)
Титаномагнетит апатитов Хибин	0,16—0,52	О. Б. Дудкин, Л. В. Козырева, Н. Г. Померанцева (1964)
То же, основных пород Урала	0,42—0,75	Л. Ф. Борисенко, В. В. Щербина (1959)
То же	0,28—0,85	Л. Ф. Борисенко, Л. И. Сердобова (1965)
То же, щелочных пород СССР	0,23—0,57	В. Г. Фоминых, Н. В. Свяжин (1964)
Магнетит из габбро Онтарио, Канада	0,23—0,63	C. Doelter, 1912—1931
Ильменит, изверженные породы, Гренландия	(0,06)	Wager, Mitchell (1951)
То же, из песков Новой Зеландии	0,05—0,15	Nicholson, A. Cornes, 1958
То же, из пляжевых россыпей Индии	0,23—0,36	Gillson (1949)
Рутил Франции	0,32—0,48	Doelter, 1912—1931
То же, из эклогитов Кокчетава, Казахская ССР	0,12—0,23	А. Ефимов, Л. Г. Косинцева (1962)
Сфен из щелочных пород Кольского п-ва	0,05—0,1	Б. П. Золотарев (1963)
То же (среднее)	До 0,4	В. В. Щербина (1938а)
То же, из гранитоидов	0,01	В. Л. Литвинов, Ю. С. Соломин (1962)
Касситерит разных типов месторождений СССР	0,001—0,005	А. С. Дудыкина (1959)
Перовскит из ультраосновных пород Кольского п-ва	До 0,05	Б. П. Золотарев (1963)
Пиролюзит	(0,06)	Ф. Я. Аносов, И. И. Гинзбург (1938)
Фосфаты, арсенаты		
Пироморфит, СССР	(0,05)	Harauczyk, Rubinowski (1964)
Силикаты и алюмосиликаты		
Эпидот из гранитоидов, Приамурье	Следы—0,01	В. Л. Литвинов, Ю. С. Соломин (1962)
Диопсид из пироксенитов Урала	0,022—0,024	Л. Ф. Борисенко, Л. И. Сердобова (1965)
Эгирин-авгиты и эгирины апатитов Хибин	0,03—0,05	О. Б. Дудкин, Л. В. Козырева, Н. Г. Померанцева (1964)
Эгирин из эвдиалитов Хибин	0,61	Л. Ф. Борисенко, В. В. Щербина (1959)
То же, из апатито-нефелинового рудного тела Хибин	0,36	А. И. Володченкова, Б. Н. Мелентьев (1941)
Пироксен из щелочных пород и фенитов Кольского полуострова	0,001—0,1	А. А. Кухаренко (1962)
Роговая обманка (среднее)	0,074	Nickel (1954)
То же, Первоуральского титаномагнетитового месторождения	0,05—0,17	И. К. Латыш, В. Г. Фоминых (1960)
То же, из пироксенитов	0,057—0,16	Л. Ф. Борисенко, Л. И. Сердобова (1965)
Авгит из диоритов (Англия)	0,029	Nockolds, Mitchell (1948)
Биотит из диоритов (Англия)	0,059	То же
То же (среднее)	0,122	Nickel (1954)
Мусковит из адамеллита (Англия)	0,074	Nockolds, Mitchell (1948)
То же (США)	1,08	Joung (1937)
Иллит из Иллинойса (США)	0,25	Hammer (1955)
Диккит Юта—Колорадо (США)	0,005—0,01	Loughlin, 1941
Каолинит, Арканзас, Джорджиа, Нью-Мексико (США)	0,001—0,01	То же

Таблица 3 (окончание)

Минерал, группа, район	Содержание V_2O_5, %	Автор
Каолинит Англия, Танзания	Следы—0,01	Loughlin, 1941
Галлуазит, Ирландия, Индиана (США)	Следы—0,005	То же
Турмалин из контакта жил с роговиками	5,76	С. Т. Бадалов (1951)
Хлорит (среднее)	0,043	Nickel (1954)
Кальциевые гранаты	0,09—0,24	Doelter, 1912—1931
Гранат из контакта кварцевых жил с амфиболом (СССР)	4,52	С. Т. Бадалов (1951)
Гранат из нефелинового сиенита (СССР)	0,19	По данным А. Ч. Мидяна
Гранат (119 проб пород СССР) из:		
гранитов	—	А. С. Дудыкина (1959)
грейзенов	—	То же
пегматитов	0,0005	» »
гранитов и основных пород	0,002	» »
кварцевых жил в кислых породах	0,002	» »
гнейсов	0,002	» »
жил в основных породах	0,002	» »
метаморфизованных основных пород	0,007	» »

Сульфиды. О присутствии повышенных количеств ванадия в различных сульфидных минералах упоминают Classen (1934) и Fleisher (1955). Г. В. Вахрушев (1940) обнаружил 0,15% V в углисто-глинистых агломератах пирита, а Hawley (1952) установил повышенные содержания этого элемента в пиритах из восточных Канадских рудников.

Уже давно известны сложные сульфиды мышьяка и меди, такие как колюзит (колусит) ($Cu_3[As, Sn, V]S_4$), арсеносульванит ($Cu_3[As, V]S_4$) и лазаревичит ($Cu_3[As, V]S_3$) и другие, в которых ванадий, по-видимому, замещает Sn^{4+} или As^{5+} (Бетехтин, 1950).

Сульфаты. По мнению С. Г. Анкиновича (1959) и Ф. В. Чухрова (1955), так называемый каратауит представляет собой целую группу сульфатов алюминия и железа с постоянно присутствующими в их составе фосфором (до 17,82%) и ванадием (до 2,66%).

Окислы и гидроокислы. В большинстве из них ванадий присутствует в значительных количествах. Особенно много ванадия содержится в магнетитах и титаномагнетитах; в этой группе минералов известна ванадийсодержащая шпинель-кульсонит $[Fe(Fe, V)_2O_4]$, в которой скопления интересующего нас элемента достигают 5% (Индия). В обычных магнетитах содержание V_2O_5 несколько ниже; отмечается четкая зависимость содержаний ванадия от вмещающих пород. Так, магнетиты ультраосновных пород Урала, по данным Л. Ф. Борисенко и В. В. Щербины (1959), содержат до 1% V_2O_3, а магнетиты из нефелиновых сиенитов, по данным А. Г. Мидяна, содержат только 0,22% V_2O_3.

В содержании ванадия магнетитам значительно уступают ильмениты, рутилы и сфены, хотя в последних количество ванадия иногда резко возрастает. Известна даже ванадиевая разновидность титанита — уфертит; этот минерал содержит до 0,37% V_2O_5 (Балашов, 1961).

Споры вызывает давидит, который, по представлениям Штрунца (Strunz, 1957), представляет собой метамиктный ильменит, содержащий 0,31—1,41 V_2O_3. Другие исследователи (Жердева, Абдулевич, 1964) считают его смесью ильменита, рутила, магнетита и других минералов.

Имеются данные о высоких содержаниях ванадия в железных рудах и гидроокислах железа (до 0,2%). Что касается окислов марганца, то

сведения Ф. Я. Аносова и И. И. Гинзбурга (1938) о ванадиеносности пиролюзитов последующими работами не подтвердились; возможно, что исследованные ими образцы были загрязнены посторонними примесями.

Арсенаты и фосфаты. Минералы этой группы также часто содержат большие количества ванадия, тем более, что V_2O_5 в определенных условиях может легко замещать As_2O_5 и P_2O_5.

Присутствие ванадия в апатите было констатировано Офтедалем (Oftedal, 1959). Позднее Б. П. Золотарев (1963) отмечал, что в апатите из ультраосновных пород Карелии и Кольского полуострова количества ванадия колеблются от 0,013 до 0,06%. В некоторых метаколлоидных и коллоидных фосфатах содержание ванадия также резко повышено. Согласно данным Ф. В. Чухрова (1955), элит $[Cu_5(OH)_4(PO_4)_2nH_2O]$ иногда содержит до 7,34% V_2O_5, а А. Н. Лабунцов (1950) описал коллоидные смеси фосфатных минералов типа эвансита из Северного Каратау, в которых количество V_2O_5 колеблется от 0,30 до 1,40%.

Силикаты и алюмосиликаты. Многие силикаты, особенно с шестерной координацией атомов, содержат в качестве изоморфной примеси преимущественно трехвалентный ванадий.

Так, например, мусковиты (см. табл. 3) способны иногда накапливать до 1% ванадия (Joung, 1937). По мнению Брея (Bray, 1942), темноокрашенные разности слюд содержат больше ванадия, что как будто свидетельствует об относительном накоплении интересующего нас элемента в биотитах. Однако Нокколдс и Митчелл (Nockolds, Mitchell, 1948) показали, что в разных условиях в мусковите содержится в два с половиной раза больше ванадия, чем в ассоциирующем с ним биотите.

Довольно высокие количества V_2O_5 устанавливаются в пироксенах и особенно в эгиринах, связанных со щелочными породами (Борисенко, Щербина, 1959). А. А. Кухаренко (1962) подчеркивает, что колебания, зависящие от условий образований пироксенов, крайне незначительны. Как правило, ванадий в минералах этой группы распространен довольно равномерно. Этому положению противоречит находка лавровита — ванадийсодержащего пироксена (Strunz, 1957).

Интересные данные опубликованы в ряде работ о распределении ванадия в гранатах. В этой группе минералов содержания V_2O_5 колеблются в очень широких пределах.

Так, в работе Мэнха (Moench, 1962) описан ванадийсодержащий гранат из метаморфизованных песчаников уранового-ванадиевого рудника США, содержащий до 21% V, а С. Т. Бадалов (1951) в метаморфических толщах Средней Азии нашел гроссуляр — 4,52% V_2O_3.

Наряду с очень высокими содержаниями интересующего нас элемента, многие образцы гранатов, изученные Е. А. Дудыкиной (1959), содержали лишь тысячные и десятитысячные доли процента ванадия.

В табл. 3 не приведена довольно большая группа минералов органогенного происхождения, которые изучены еще недостаточно. Наиболее известен среди них — антраксолит, содержащий, по данным Е. А. и С. Г. Анкиновичей (1959), от 2 до 3,5% V. Кроме антраксолита, ванадий (до 60%) обнаружен в золе кискеитов (Орлов, Успенский, 1936), встречен в шунгитах и в некоторых других твердых битумах.

Подводя итоги, можно сказать, что ванадий в качестве достоверной изоморфной примеси очень часто присутствует во многих минералах различных магматогенных пород; среди них особенно высокие содержания его устанавливаются в титаномагнетитах, ильменитах, рутилах и сфенах. При этом ванадий накапливается в титаномагнетитах (кульсонитах) в таких высоких количествах, что эти минералы в ряде случаев имеют промышленное значение.

В минералах осадочных пород изоморфизм ванадия проявляется, по-видимому, значительно слабее. Кроме того, наряду с ним огромное

значение начинают играть процессы сорбции, которые маскируют изоморфные отношения, и поэтому в осадочных образованиях мы наблюдаем, по существу, суммарный результат действия сорбции и изоморфизма.

Основными носителями ванадия в осадочном процессе являются гидроокислы железа, твердые битумы. Повышенные содержания его установлены также в коллоидных фосфатах, некоторых глинистых минералах (иллит) и сульфидах.

Большинство авторов, изучавших геохимические особенности ванадия, склонно считать, что в гипогенных процессах распространен главным образом V^{3+}, а в гипергенных — почти исключительно V^{5+} (Вернадский, 1927; Ферсман, 1955 и др.). Однако существует также мнение (Rankama, Sahama, 1954), что с гипогенными процессами могут быть связаны и более высоковалентные соединения ванадия, а, по В. В. Щербине (1956), в гипергенных процессах участвуют V^{3+} и V^{4+}, из которых второй является основным комплексообразователем.

Согласно данным Н. В. Белова (1951), можно принять, что радиусы ионов $V^{3+}=0{,}67$; $V^{4+}=0{,}61$, а $V^{5+}=0{,}40$ Å. Тогда для трех- и четырехвалентного ванадия наиболее близкими размерами ионов будут обладать Ti^{3+} и $Co^{3+}=0{,}69$; Fe^{3+} и $Nb^{4+}=0{,}67$; $Ta^{5+}=0{,}66$; Ti^{4+} и $Cr^{3+}=0{,}64$; $Ca^{2+}=0{,}52$; $Al^{3+}=0{,}57$ Å. Поскольку наиболее распространенными среди этих элементов в литосфере являются железо, титан и алюминий, образующие многочисленные минералы, естественно, что они и определяют поведение ванадия в магматическом цикле. Наибольшее сродство наблюдается у трехвалентного ванадия и железа; их радиусы ионов равны и между ними имеет место простое изоморфное замещение.

Доказано также, что ванадий способен замещать ряд элементов, в том числе и Ti^{4+}, с участием ионов, компенсирующих заряд ванадия. Иначе говоря, для этого элемента типичен, помимо изовалентного, гетеровалентный изоморфизм. Так, по Л. Ф. Борисенко и В. В. Щербине (1959), в решетке сфена ($CaTiSiO_5$) трехвалентный ванадий замещает собой четырехвалентный титан, причем недостающий заряд компенсируется либо совместным присутствием пятивалентного ниобия ($r_i=0{,}66$ Å), либо заменой части иона двухвалентного кальция трехвалентным иттрием.

Помимо близости величины ионного радиуса, изоморфизм ванадия с другими элементами иногда определяется типами тех кристаллических решеток, в которые входит ванадий, и их координационным числом. Например, по мнению Л. Ф. Борисенко и В. В. Щербины (1959), в магматическом процессе трехвалентный ванадий в какой-то степени способен заменить алюминий в шестерной координации (слюда, пироксены, гранаты, шпинели) и не способен замещать его в четверной координации (полевые шпаты и др.).

В целом ванадий в гипогенных процессах ведет себя по типу галлия, с которым его роднит сходство в величине радиуса ионов. Так же, как этот элемент, ванадий весьма неохотно образует собственные минералы, но легко рассеивается в кристаллических решетках окислов, силикатов и алюмосиликатов.

Пятивалентный ванадий, широко распространенный в гипергенной обстановке, в отличие от V^{3+} и V^{4+}, по размерам радиусов ионов ближе всего стоит к Be^{2+} — 0,34; P^{5+}, Se^{6+}, Cr^{6+} — 0,35; Si^{4+} — 0,39; Ge^{4+} — 0,44; As^{5+} — 0,47 Å. Особенно близок ванадий к кремнию, радиус иона которого почти равен радиусу V^{5+}.

Любопытно, что большинство элементов, изовалентных ванадию, в зоне гипергенеза способно легко образовывать соединения с органическим веществом. Напомним также, что в обстановке гипергенеза, как правило, образуются многочисленные собственные минералы пятивалентного ванадия.

Глава IV

ПОВЕДЕНИЕ ВАНАДИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

По распространенности в земной коре ванадий относится к IV декаде В. И. Вернадского, т. е. к группе таких элементов, которые содержатся в ней в количествах от 10^{-2} до 10^{-1}% и обладают суммарным весом от 10^3 до 10^6 *т*. Кларк ванадия в земной коре определялся Кларком и Вашингтоном величиной 0,016%, а А. Е. Ферсманом (1955) — 0,018—0,020%. Среднее содержание ванадия в литосфере, по А. П. Виноградову (1962), равно 0,015 вес. % и 0,006 ат. %. Весовой кларк этого элемента, по В. М. Гольдшмидту (1938), с дополнениями Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1939), также равен 0,015%.

ВАНАДИЙ В МАГМАТИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ

Среднее содержание ванадия в изверженных породах весьма близко к его кларку в земной коре. По Крушу (Krusch, 1937), оно равно 0,017%, по Ранкама и Сахама (Rankama, Sahama, 1950) и Грину (Green, 1953, 1959), оно составляет 0,015%.

По всей вероятности, эта величина имеет реальный смысл, так как Ван Тонгерен (Van Tongeren, 1938) обнаружил в изверженных породах Западной Индии 0,0168%, а Люнгард (Rankama, Sahama, 1950) в массивах Скандинавского полуострова установил 0,0315% V.

Содержание ванадия в различных петрографических типах пород показано в табл. 4. Очевидно, что граниты и особенно лейкократовые граниты бедны ванадием. Нефелиновые сиениты и в первую очередь их меланократовые разности, богатые эгирином и титаномагнетитом, обогащены ванадием, тогда как лейкократовые фойялитовые и богатые нефелином уртитовые разности, как и граниты, характеризуются пониженными содержаниями ванадия. Основные породы — габбро и горнблендиты, а также пироксениты типа диаллагитов, являются главными носителями интересующего нас элемента, который содержится в их темноокрашенных, особенно рудных железотитанистых минералах. Так, типичные габбро Урала содержат 0,07%, габброамфиболиты (Куса) — 0,035% и габбропегматиты — до 0,05% V_2O_3 (Борисенко, Щербина, 1959). По данным Треггера (Krusch, 1937), ультраосновные мономинеральные породы Швеции из Таберга содержат 0,62%, из Кируна-Льюссовара — 0,09—0,22%, Гелливара — 0,14%, Адирондайка — 0,62% V_2O_3.

Поскольку содержание ванадия возрастает от ультраосновных пород к основным и далее последовательно уменьшается к средним и особенно кислым магматическим породам, можно думать, что в соответствии с идеями Боуэна, Гольдшмидта и Ферсмана в нормальном магмати-

Таблица 4

Распределение ванадия в различных типах магматических пород

Петрографические типы пород, район	Содержание V_2O_3, %	Автор
Кислые		
Граниты, кварцевые диориты	Следы	Krusch (1937)
То же, Южной Лапландии	0,017	Sahama (1945)
Среднее в гранитах, гранодиоритах	0,004	А. П. Виноградов (1962)
Сиенит, монцониты	Следы	Krusch (1937)
То же, Южной Лапландии	0,034	Sahama (1945)
Средние		
Среднее в диоритах, андезитах	0,01	А. П. Виноградов (1962)
Основные		
Габбро и долериты Южной Лапландии	0,056	Sahama (1945)
То же, и диориты	0,05	Krusch (1937)
То же, пикриты, оливиновое габбро	0,04	Mason (1952)
Среднее в базальтах, габбро	0,02	А. П. Виноградов (1962)
Ультраосновные		
Перидотиты, пироксениты	До 1,38 (?)	Krusch (1937)
Ультраосновные породы	0,017	Sahama (1945)
Среднее в дунитах и др.	0,004	А. П. Виноградов (1962)

ческом цикле распределение этого элемента повторит ту же закономерность: в начальные стадии выделится лишь незначительная часть этого элемента, в средние стадии произойдет основная концентрация металла, во время возникновения поздних производных магм вновь отложатся ничтожные количества ванадия. И действительно, исследования Хиджари (Higary, 1952), изучавшего изверженные породы района Брефут Силл (США), показали, что ванадий распределяется в магматическом цикле следующим образом (%): породы ранней стадии 0,022, недифференцированные основные породы 0,033, породы промежуточной стадии 0,340, породы последней стадии 0,0003.

Примерно та же закономерность в поведении ванадия была отмечена Вагером и Митчеллом (1952), изучавшими геохимию Скаергаардской интрузии в Гренландии. Оказалось, что ванадий накапливается в ранних дифференциатах оливино-габбровой магмы. По-видимому, ванадий справедливо относится ко второй группе главных элементов стадии протокристаллизации магмы (Сауков, 1951).

Рассмотрев огромное количество анализов ванадия в известково-щелочных сериях изверженных пород США, Антильских островов и Шотландии, Нокколдс и Аллен (Nockolds, Allen, 1953) пришли к выводу, что поведение этого элемента тесно связано с поведением породообразующих компонентов. Характерно, что количество ванадия увеличивается при уменьшении магнезиальности родоначальной магмы. С другой стороны, отношение ванадия к железу в ходе дифференциации магмы после достижения максимума в основных породах неуклонно уменьшается во всех других типах пород. Иначе говоря, содержание ванадия в процессе эволюции магматического расплава падает скорее, чем содержание железа.

Баланс ванадия, несомненно связанного с различными минералами, в разных типах магматических пород изучался многими петрографами—геохимиками. Нокколдс и Митчелл (Nockolds, Mitchell, 1948) рассмотрели формы нахождения ванадия в группе кислых пород каледонской интрузии Шотландии. Результаты этих исследований приведены в

табл. 5. Среди изверженных пород, изученных авторами, наиболее ванадийсодержащими оказались тоналиты и пироксен-слюдяные диориты. Что касается распределения ванадия в минералах, то максимальные его количества встречены в слюдистых образованиях (биотите и мусковите), в титаните и только потом в авгите и роговой обманке.

Таблица 5

Содержание ванадия в породообразующих минералах различных типов изверженных пород (в %)

Породы	Содержание в породе	Роговая обманка	Гиперстен	Авгит	Мусковит	Биотит	Титанит	Апатит	Калиевый полевой шпат	Плагиоклаз
Тоналит	0 015	0,03	—	—	—	0,04	0,03	0,001	—	0,0015
Гранодиорит	0,007	0,015	—	—	—	0,03	0,03	—	—	0,001
Гранит	0,007	—	—	—	—	0,03	—	—	0,001	0,001
Адамелит	0,002	—	—	—	0,05	0,02	—	—	—	0,001
Пироксено-слюдяной диорит	0,01	—	0,01	0,02	—	0,04	—	—	—	—
Гранодиорит	0,008	0,01	—	—	—	0,02	0,03	—	—	—
Порфировый гранодиорит	0,006	0,01	—	—	—	0,02	0,03	0,001	0,001	—

П. П. Пятницкий (1936), изучивший более разнообразный набор магматогенных образований (не только кислые, но и основные породы), называет другие минералы — носители ванадия. Согласно данным этого автора, в титаномагнетитах в среднем содержится 0,5, в ильмените 0,24, в рутиле 0,55% V_2O_3. В минералах группы пироксенов содержится 0,36, в амфиболах 0,05, в железисто-магнезиальных слюдах 0,048%, в апатитах 0,8% V_2O_3.

По-видимому, при переходе к основным породам состав минералов, содержащих ванадий, несколько меняется и большую роль в них начинают играть минералы титана (титаномагнетит, ильменит, рутил).

Поведение V_2O_3 в условиях высоких температур и давлений до настоящего времени изучено недостаточно. Разработаны лишь отдельные стороны этой сложной проблемы. Так, например, имеются данные, указывающие, что повышению содержания ванадия благоприятствует увеличение щелочности среды. Более того, установлено, что в одной и той же породе щелочные железистые силикаты содержат больше ванадия, чем бесщелочные.

Большое значение при распределении V_2O_3 среди минералов магматических пород имеет время или последовательность выделения этих минералов из протерасплава. Потенциально ванадиеносные минералы первых стадий кристаллизации основной магмы содержат значительно больше ванадия, чем те же самые минералы более поздних стадий кристаллизации.

С интрузивными породами стадии протокристаллизации пространственно и генетически связаны многочисленные месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов.

Характерной особенностью магматических месторождений титаномагнетитов является то, что состав вмещающих габброидных пород, форма интрузивов и их положение в структуре региона оказывают существенное влияние на форму рудных тел месторождений, минеральный состав и качество руд, как правило, включенных в тело интрузии.

Рудосодержащими породами в них являются габбро, габбро-нориты, нориты, габбро-амфиболиты, габбро-диабазы, горнблендиты, оливино-

вые пироксениты, оливиниты, габбро-анортозиты, анортозиты, т. е. самые разнообразные дифференциаты базальтовой магмы. В пределах отдельных массивов эти разновидности сложно чередуются или образуют самостоятельные крупные тела. Наряду с четкими и резкими контактами между отдельными петрографическими типами пород, внутри интрузий имеют место постепенные переходы.

То же самое можно сказать о рудных телах месторождений данного типа (Малышев, 1957); наряду с резко очерченными жилами, пластообразными залежами и линзами массивных руд в них широко развиты вкрапленные руды. Из рудных минералов в рудах наиболее часто встречаются титаномагнетит и ильменит, реже рутил, лейкоксен и сфен. Они образуют в различных комбинациях между собой ильменитовые, гематит-ильменитовые, рутил-ильменитовые, ильменит-магнетитовые, магнетит-ильменитовые, ильменит-титаномагнетитовые и собственно титаномагнетитовые руды. Как показали Л. Ф. Борисенко и В. В. Щербина (1950), наиболее высокие количества ванадия связаны с титаномагнетитом; по-видимому, ванадий входит в состав этого минерала в виде $Fe_2O_3 \cdot V_2O_3$ изоморфно растворенного в молекуле магнетита. При этом содержание ванадия в титаномагнетите, содержащем 10—14% TiO_2, выше, чем в том же минерале, но содержащем 3—4% TiO_2. Повышенные содержания Al_2O_3, MnO и кремнекислоты в рудах вызывают падение содержания ванадия; в то же время между содержанием хрома и ванадия никакой корреляционной связи не наблюдается. В соответствии с этим силикатные минералы руд содержат весьма пониженное по сравнению с титаномагнетитами количество V_2O_3 и являются своеобразными разбавителями оруденения.

Содержание V_2O_3 в титаномагнетитовых рудах обычно составляет 0,2—0,4%. Необычайно высоким содержанием ванадия (1,4—1,9% V_2O_3) отличаются некоторые месторождения Индии (Майурбхани — Бихар).

Месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов, связанные с габброидными породами, известны в Финляндии (Отанмеки), Швеции (Таберг), США (Айрон Маунтен, Сан Габриэль, Чемплен, Сэнфорд, Онтарио и др.), Канаде, ЮАР (Бушвельд), СССР (Урал — Кусинское, Чернореченское, Копанское, Миткальское, а также Первоуральское, Качканарское, Гусевогорское, Баронское и Карелия — Пудожгорское месторождение), в Индии и в других странах.

В магматическом процессе основная масса ванадия вместе с титаном и железом накапливается в ходе первичной кристаллизации магмы. В главную кристаллизацию ванадий практически не входит. Берг (1937) считает, что в остаточных расплавах ванадий вновь может концентрироваться, особенно при образовании титаносодержащих пегматитов. Однако А. Е. Ферсман (1960), специально изучивший геохимию титаноносных пегматитов скрещения, обнаружил в них лишь следы ванадия. Поэтому правильнее считать, что интересующий нас элемент в остаточных расплавах также не накапливается.

В эффузивных породах ванадий распределяется так же, как и в интрузивных образованиях; излившиеся аналоги габброидных интрузивных основных пород содержат максимальные количества этого элемента, а аналоги кислых магматических образований отличаются более низкими его содержаниями. Е. К. Мархинин и А. М. Сапожникова (1962), изучившие поведение ванадия в эффузивных породах Урала, приводят следующие содержания V_2O_3 (%):

базальты	0,052
андезито-базальты	0,032
андезиты	0,028
андезито-дациты и риолиты	0,017

Эти авторы приходят к выводу, что ванадий в излившихся породах связан с железом и поэтому тяготеет к основным эффузивам.

Несколько неясно поведение ванадия в гидротермальном процессе. Здесь ванадий очень часто (но не всегда) накапливается в низкотемпературных свинцово-цинковых и медно-свинцово-цинковых рудах, связанных с карбонатными толщами.

Оруденение в месторождениях этого типа обычно приурочено к известнякам и доломитам, парагенетически связанным с красноцветными (пестроцветными) отложениями аридных зон. Оно либо залегает в виде пластов и зон, обогащенных рудными минералами, либо оказывается приуроченным к зонам брекчий в карбонатных породах, либо образует линзовидные скопления или в виде прожилков и жил сечет напластование. Главными рудными минералами являются галенит и сфалерит. Реже встречаются халькозин, энаргит, блеклая руда, борнит, пирит, а иногда минералы германия и галлия.

В зоне окисления таких месторождений распространены самые разнообразные минералы, образованные в результате окисления первичных руд. Здесь встречены пироморфит, миметизит, вульфенит, англезит, церуссит, смитсонит, азурит, малахит, куприт и др. Очень часто среди них встречаются ванадинит, моттрамит, деклуазит и другие минералы пятивалентного ванадия. Иногда в зоне окисления такого сульфидного месторождения образуется четкая минералогическая зональность; в верхних горизонтах преобладает англезит, сера, гипс, в среднем — церуссит, в нижних — вульфенит, ванадинит, деклуазит.

Руды зоны окисления содержат до 0,5%, максимально 5—10% V. В то же время первичные руды обычно либо совсем не содержат, либо содержат этот металл в тысячных долях процента. Резкая разница в содержании ванадия в первичных и окисленных рудах заставила С. С. Смирнова (1955) высказать предположение, что этот элемент скорее всего заимствован окисляющимися минералами из поверхностных вод. По мнению автора, зона окисления свинцово-цинкового месторождения представляет своеобразный фильтр, задерживающий ванадий. Возможно именно поэтому минералы ванадия в парагенетических сериях свинцово-цинковых минералов всегда занимают одно из последних мест.

Несмотря на то что взгляды С. С. Смирнова достаточно обоснованы, есть и другое мнение, высказанное Фошагом (Foshag, 1934), согласно которому окисление первичных руд и последующее перераспределение ванадия, заимствованного из них, приводит к концентрации этого металла в зоне окисления.

К числу месторождений свинца и цинка, в зоне окисления которых встречен ванадий, принадлежат Абенаб (Цумеб) в горах Отави (Юго-Западная Африка), Брокен-Хилл (Замбия), Джебба (Тунис), Лос-Ламентос (Мексика), Сулейман-Сай (СССР) и др.; месторождения Брокен-Хилл и Абенаб еще недавно играли важную роль в мировом промышленном балансе ванадия.

В какой мере приведенные сведения относятся к гидротермальному или к осадочному процессу, судить трудно, тем более, что происхождение самых первичных свинцово-цинковых руд остается спорным.

ВАНАДИЙ В ГИПЕРГЕННОМ ПРОЦЕССЕ

Отличия в поведении ванадия в магматических и осадочных процессах в первую очередь сводятся к тому, что в гипергенных условиях, в обстановке господства кислорода, наряду с трехвалентным и четырехвалентным ванадием, появляется и получает широкое распространение пятивалентный ион. Благодаря этому, кроме ассоциации с железом, тита-

ном и алюминием в области осадкообразования возникают новые парагенезы с кремнием, фосфором и мышьяком. Так как пятивалентный ванадий легко и охотно образует комплексные соли, а также вследствие каталитических и других свойств этого металла он вступает в сложные биохимические реакции с органическим веществом; образуются ванадийорганические соединения. Поскольку V_2O_5 способен образовывать коллоидные растворы и всегда при этом имеет отрицательный заряд, он может сорбироваться положительными коллоидами и в первую очередь гидроокислами железа и алюминия. Наконец, в сложной обстановке зон окисления и кор выветривания возникает множество собственных минералов ванадия, представляющих простые и сложные соли ванадиевых кислот.

Следует также подчеркнуть, что распределение ванадия в магматических породах и минералах в какой-то части наследуется в зоне гипергенеза; значительная часть его под защитой прочных кристаллических решеток обломочных минералов в трехвалентной форме мигрирует по поверхности земли, подчиняясь законам терригенного осадкообразования (Страхов, 1960). В этом случае носителями ванадия являются и крупные обломки, и взвесь, состоящая из очень мелких частиц, еще имеющих кристаллическое строение, и муть, представленная коллоидами.

В процессе транспортировки ванадиеносные магматогенные минералы разрушаются под действием физических и химических агентов разрушения и на фоне грандиозного процесса переотложения неуклонно продолжается образование V_2O_5 за счет V_2O_3.

Хотя поведение ванадия в современных процессах гипергенеза исследовалось многими учеными, общая картина может быть очерчена только фрагментарно.

В почвах, по данным А. П. Виноградова (1967), содержится в среднем 0,01% V, что довольно близко к его кларку в земной коре. В почвенных горизонтах этот элемент распределен довольно равномерно; лишь в верхнем горизонте А иногда наблюдается повышение содержания ванадия, что, возможно, связано с жизнедеятельностью растений. Почвы различных климатических зон слабо различаются содержанием ванадия. Так, среди изученных А. П. Виноградовым почв тундры, подзолистых почв, серых лесных почв, черноземов, каштановых почв и сероземов, а также красноземов, наивысшие содержания ванадия (до $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ V) были установлены в почвах тундры и в черноземах. В тундре были опробованы почвы вблизи от ванадиеносных нефелиновых сиенитов и, по-видимому, это обстоятельство и определило отклонения от среднего содержания. В черноземе, как известно, содержатся повышенные количества Fe_2O_3; возможно, это и способствовало увеличению содержаний ванадия.

В почвах различных стран количество ванадия обычно также меняется незначительно (табл. 6).

Поведение ванадия в почвах отчасти определяется распределением железа; таким образом, геохимическая связь этих элементов возникает уже на стадии почвообразования и выветривания породы.

В зоне окисления сульфидных месторождений поведение ванадия охарактеризовано слабо. Частое присутствие ванадатов типа ванадинита, моттрамита и деклуазита в поверхностных частях свинцово-цинковых руд трактовалось С. С. Смирновым (1955) как показатель высокой миграционной способности этого элемента в гипергенных условиях. С этой точки зрения сама область окисленных свинцово-цинковых руд представляет собой геохимический барьер, поэтому вблизи от нее мы не должны ожидать концентраций ванадия в рудничных водах. И действительно, в сухих остатках вод полиметаллических месторождений Урала

Таблица 6

Распределение ванадия в почвах разных стран
(Виноградов, 1957)

Страна, число анализов	Содержание V, %		Страна, число анализов	Содержание V, %	
	от — до	среднее		от — до	среднее
СССР (52)	0,005—0,026	0,01	Шотландия (161)	0,002—0,05	0,016
США (26)	0,005—0,0004	0,02	Франция (20)	0,0003—0,0068	0,0032
США (50)	0,0002—0,027	0,0086	Испания (77)	0,0001—0,01	—
США (60)	0,0008—0,03	(0,002)	Япония (61)	0,001—0,03	0,01
Великобритания (21)	0,004—0,01	0,0065	Япония (20)	0,00001—0,0034	0,00053
			Япония (20)	0,002—0,05	0,005
Шотландия (6)	0,002—0,03	0,012			

и Казахстана И. И. Гинзбург (1957) установил редкое присутствие интересующего нас элемента, хотя в зонах окисления присутствовал ванадинит. Из 102 сухих остатков подземных вод только в 17 был обнаружен ванадий. П. А. Удодов и Ю. С Парилов (1961) изучили распределение ванадия в 15 рудных районах Сибири и на основании анализов 4500 образцов показали, что этот элемент принадлежит к группе часто встречающихся металлов, в которую, кроме него, входят медь, свинец, цинк, хром. Среднее фоновое содержание ванадия оказалось равным 0,0016 *мг/л*, причем колебания достигали 0,0001—0,0870 *мг/л*. По миграционным способностям (измеренным по отношению среднего содержания в водах к кларку) ванадий отнесен этими авторами к группе слабо мигрирующих элементов.

Определение количества ванадия в рудничных водах полиметаллических, медно-кобальтовых, олово-рудных и других месторождений, проведенные теми же исследователями, показало, что содержание его часто значительно уступает фоновым, колеблясь от следов до 0,008 *мг/л*.

По-видимому, эти данные указывают на ограниченную миграцию интересующего нас элемента в зонах окисления и на справедливость предположений С. С. Смирнова о его фиксации в них.

В снеговых водах Японии Сугавара, Найто и Ямада (Sugawara, Naito, Jamada, 1956) определили ванадий в количестве 0,0003—0,0028 *мг/л*. Для дождевой воды получена цифра в 0,0013 *мг/л*. Такие относительно высокие содержания объясняются захватом ванадия атмосферными осадками из угольных и нефтяных дымов; это подтверждается обогащением атмосферных осадков интересующим нас металлом вблизи от индустриальных центров.

Поведение ванадия в водах крупнейших рек СССР было недавно рассмотрено Г. С. Коноваловым, А. А. Ивановой и Т. Х. Колесниковой (1967); отобрав пробы вод 30 наиболее крупных рек Советского Союза, они выделили из них взвесь и определили содержание интересующего нас элемента в растворе и материале взвеси. Результаты исследований представлены в табл. 7; здесь же показаны соотношения между ванадием, мигрирующим во взвешенном состоянии, и ванадием, перемещающимся в растворе, пересчитанные на 100%. Оказалось, что взвешенное вещество рек постоянно содержит ванадий, причем здесь его содержания колеблются от следов до 0,43 *мг/л*, в среднем составляя 0,037 *мг/л*. Максимальное количество «взвешенного» ванадия обнаружено в горных реках, таких как Риони, Кура, Терек, Сырдарья и Амударья, а также в реках равнин в период половодья.

Ванадий в растворенной форме редко содержится в количестве 0,0045 *мг/л*; очень часто он вообще отсутствует. В Северной Двине, Волге, Урале, Лене, Амуре, Амударье растворенный ванадий не

Таблица 7

Содержание ванадия во взвешенных веществах и в воде в главнейших реках СССР
(Коновалов, Иванова и Колесникова, 1967)

Река, место взятия пробы	Содержание ванадия			
	мг/л		%	
	во взвеси	в воде	во взвеси	в воде
Северная Двина (Усть-Пинега)	0,0180	—	100	—
Печора (Усть-Цильма)	0,0105	—	100	—
То же	0,0069	0,0013	84	16
Неман (Советск)	0,0024	0,0020	54	46
То же	0,0018	0,0005	78	22
Западная Двина (Плавиняс)	0,0037	—	100	—
Нарва (Нарва)	0,0003	0,0002	60	40
Днестр (Бендеры)	0,0088	0,0013	87	13
То же	0,0123	0,0022	85	15
» »	0,029	0,0025	92	8
Днепр (Береслав)	0,008	0,0031	72	28
Кубань (Славянская)	0,019	0,0032	86	14
То же	0,023	0,0025	90	10
» »	0,0246	—	100	—
» »	0,0092	—	100	—
Рионн (Поти)	0,060	0,0016	97	—
То же	0,106	—	100	—
» »	0,055	—	100	—
» »	0,076	0,0021	97	3
Дунай (Килия)	0,0186	0,0045	80	20
То же	0,0108	0,0023	82	18
Кура (Сальяны)	0,430	0,0042	99	1
То же	0,0181	0,0030	86	14
Терек (Каргалинская)	0,072	0,0015	98	2
То же	0,0130	0,0012	91	9
» »	0,284	0,0025	99	1
» »	0,0223	—	100	—
Урал (Гурьев)	0,0508	—	100	—
То же	0,0022	—	100	—
Волга (Волгоград)	0,0065	—	100	—
То же	0,0023	—	100	—
» »	0,0023	—	100	—
Обь (Барнаул)	0,0238	—	100	—
То же	0,0055	0,0025	69	31
» »	0,0025	—	100	—
» »	0,0330	0,0028	92	8
Обь (Салехард)	0,0102	0,0011	90	10
То же	—	0,0025	Не рассчитывался	
» »	0,0080	0,0023	78	22
Енисей (Красноярск)	0,0061	—	100	—
То же	0,0140	—	100	—
» »	0,0055	0,0018	75	25
Лена (Кюсюр)	0,0012	—	100	—
То же	0,0020	0,0025	45	55
Колыма (Средне-Колымск)	0,0097	0,0016	86	14
То же	0,0208	—	100	—
Амур (Комсомольск-на-Амуре)	0,0065	—	100	—
То же	0,0028	—	100	—

Таблица 7 (окончание)

Река, место взятия пробы	Содержание ванадия			
	мг/л		%	
	во взвеси	в породе	во взвеси	в породе
Зея (Благовещенск)	0,0130	0,0020	86	14
Камчатка (Усть-Камчатск)	0,0024	0,0006	80	20
Аму дарья (Чатлы)	0,227	—	100	—
То же	0,042	—	100	—
Сыр дарья (Казалинск)	0,160	0,0032	98	2
То же	0,031	0,0032	94	6
	0,0376	0,0012	87	13

обнаружен. Среднее содержание ванадия, мигрирующего в растворенной форме в реках СССР, равно 0,0012 *мг/л*.

Оценивая относительное значение двух различных форм миграции ванадия в процентах, можно сказать, что 87% ванадия переносится реками СССР во взвеси и только 13% мигрирует в виде истинных растворов, хотя эти соотношения в каждом конкретном случае несомненно варьируют. В целом можно сказать, что количественные исследования Г. С. Коновалова и др. (1967) подтвердили предположения и выводы Н. М. Страхова (1954, 1960), М. А. Глаголевой (1961), А. А. Лазаренко (1962) и других авторов, отмечавших огромную роль взвесей в современной геохимии ванадия.

Среднее содержание ванадия, растворенного в водах рек США и Японии, определяли Дьюрум и Хэфти (Durum, Haffty, 1963) и Сугавара с сотрудниками (Sugawara, Naito, Jamada, 1956). Так же как и Г. С. Коновалов с соавторами (1967), они получили величину 0,001 *мг/л*; можно считать эту цифру кларковым содержанием растворенного ванадия в речных водах.

Зная кларковое содержание ванадия в водах и породах, легко представить себе его относительную миграционную способность, вычислив коэффициент миграции этого элемента.

Подвижность различных элементов в окислительной обстановке зоны гипергенеза была недавно оценена А. И. Перельманом (1965). Касаясь редких элементов, этот исследователь отметил, что среди них наиболее интенсивно выносятся стронций, цинк, слабее мигрируют медь, никель, кобальт и, наконец, наименее подвижны титан, редкие земли, цирконий, гафний. Основываясь на ряде недавно опубликованных работ и в первую очередь на интересных исследованиях Дьюрома и Хэфти (Durum, Haffty, 1963), мы совместно с Т. Ф. Бойко (Холодов и др., 1968) также попытались вычислить коэффициент водной миграции для различных редких элементов с тем, чтобы представить себе их относительную подвижность. В отличие от А. И. Перельмана, мы использовали коэффициент миграции, вычисленный как отношение среднего количества элемента, растворенного в речной воде, к его кларку в земной коре. Результаты расчетов представлены в табл. 8.

Оказалось, что наиболее подвижны в условиях земной поверхности элементы двух первых групп — бор, стронций, селен, рений и, возможно, теллур. Слабее мигрируют литий, рубидий, цезий, германий, редкие земли, скандий, цирконий, бериллий, т. е. элементы III, IV и V групп.

Расчеты для ванадия показали, что его коэффициент миграции оценивается величиной $6 \cdot 10^{-6}$; иначе говоря, этот элемент принадлежит к V группе слабовыносящихся элементов и находится по миграционной способности в поверхностных водах в одной группе с бериллием. Это обстоятельство имеет очень большое значение для геохимии ванадия в

гипергенных условиях; оно определяет преимущественную миграцию интересующего нас элемента в форме взвеси.

В водах современных водоемов содержание ванадия определялось немногими исследователями.

В пяти озерах Японии Сугавара и его сотрудники (Sugawara, Naito, Jamada, 1956) обнаружили от 0,0001 до 0,0014 *мг/л* растворенного металла. Среднее содержание ванадия в этих озерах по 25 разновременным определениям составило 0,0007 *мг/л*; иначе говоря, оно довольно близко к выведенному выше среднему содержанию ванадия в водах рек.

Таблица 8

Распределение редких элементов по величине коэффициентов водной миграции

Коэффициент миграции	Элемент	Группа
$80 \cdot 10^{-5}$	B	I
$(5—20) \cdot 10^{-5}$	Sr, Se, Re, Te (?)	II
$(1—5) \cdot 10^{-5}$	Li, Rb, Cs (?)	III
$\sim 1 \cdot 10^{-5}$	Tl (?), Zr, Ge, TR, Sc, Ga, In (?), Nb (?), Ta (?)	IV
$< 1 \cdot 10^{-5}$	Be, V	V

В водах морей и океанов содержания ванадия определялись неоднократно; результаты их приведены в табл. 9. Колебания в количестве металла, растворенного в морской воде, довольно значительны; они обусловлены методическими сложностями определения ванадия в водах, а также известной неоднородностью в распределении интересующего нас элемента. Действительно, как показали Сугавара и его сотрудники, близ побережья Японии и в ее заливах количество ванадия в морской воде колеблется от 0,001 до почти 0,002 *мг/л*, тогда как в западной части Тихого океана оно возрастает до 0,003 *мг/л*. Возможно, что эти изменения связаны с распресняющим действием речных вод, относительно бедных растворенным ванадием; не исключено, что состав берегов, а также наземный и подводный вулканизм вносят в общую картину распределения интересующего нас металла значительные изменения.

Оценивая цифры, приведенные в табл. 9, можно предположить, что среднее содержание ванадия в морской воде составляет тысячные

Распределение ванадия в

Дождевая		Снеговая		Речная	
содержание V	автор	содержание V	автор	содержание V	автор
0,0003—0,0028	Sugawara, Naito, Jamada (1956)	0,0013	Sugawara, Naito, Jamada (1956)	0,0001—0,003	Sugawara, Naito, Jamada (1956)
				Среднее 0,001	То же
				» 0,001	Durum, Haffty (1963)
				Следы —0,004	Г. С. Коновалов и др. (1966)
				Среднее 0,0012	То же

доли *мг/л*; наиболее достоверна в этом отношении цифра Гольдберга (Goldberg, 1961) — 0,002 *мг/л*.

Формы нахождения ванадия в морской воде изучены плохо. По данным Дюкре (Ducrét, 1951), этот элемент почти полностью должен находиться в пятивалентной форме в виде $H_2VO_4^{1-}$, но, возможно, что часть его находится в форме $H_3V_2O_7^{1-}$. Гольдберг (Goldberg, 1961) считает главной формой нахождения ванадия в водах морей $VO_2(OH)_3^{2-}$.

Содержание растворенного в водах ванадия в дождевых, снеговых, морских водах несомненно возрастает, однако это увеличение сравнительно невелико. Можно думать, что часть растворенного ванадия непрерывно выбывает из вод, сорбируясь гидроокислами железа, алюминия и тонкой взвесью. Косвенное подтверждение этому можно видеть в том, что современные болотные, речные и озерные железные руды содержат до 0,05% V_2O_5. Более подробное описание этих образований читатель найдет в следующих разделах работы.

Основная масса ванадия поступает в морские водоемы в виде взвесей и сорбированная на коллоидах. Эта часть элемента накапливается в современных осадках, подчиняясь законам механического разноса, и проходит через водоемы транзитно, без химических реакций с морской водой. Такое поведение интересующего нас металла при транспортировке находит свое отражение в его распределении на дне современных морей.

Распределение ванадия в илах Черного моря было детально изучено Н. М. Страховым (1954, 1960). Исследованию подверглись 180 проб илов, сравнительно равномерно отобранных на площади бассейна. Общая схема распространения современных осадков на дне Черного моря приведена на рис. 3.

Средние величины содержания ванадия, определенного химическим путем в главнейших петрографических типах черноморских осадков в процентах на натуральный сухой остаток и пересчитанные на бескарбонатное вещество, приведены в табл. 10.

Количество ванадия вначале заметно возрастает от ракушняков и песков к глинистым илам, а затем постепенно падает. Следовательно, основная масса ванадия в илах связана с грубыми пелитовыми фракциями взвешенного материала.

Обнаруженная закономерность особенно рельефно выступает при оценке поведения ванадия на площади (рис. 4). На карте четко различаются две однообразно построенные полосы глинистых илов с максимальными содержаниями элемента. Северная протягивается вдоль берегов Крыма, постепенно выклиниваясь в западной части Кавказского

Таблица 9

различных водах (в *мг/л*)

Озерная		Морская	
содержание V	автор	содержание V	автор
0,0001—0,0014	Sugawara, Naito, Jamada (1956)	0,0003—0,0007	Ernst, Hëermann (1936)
Среднее 0,0007	То же	0,0003—0,0004	Noddak, Noddak (1939)
		Среднее 0,0005	А. П. Виноградов (1944)
		0,0003	Sverdrup, Johnson, Fleming (1950)
		0,003	Jschibashi, Shigematsu (1951)
		0,005	Black, Mitchell (1952)
		0,0013—0,0029	Sugawara, Naito, Jamada (1956)
		Среднее 0,002	Goldberg (1961)

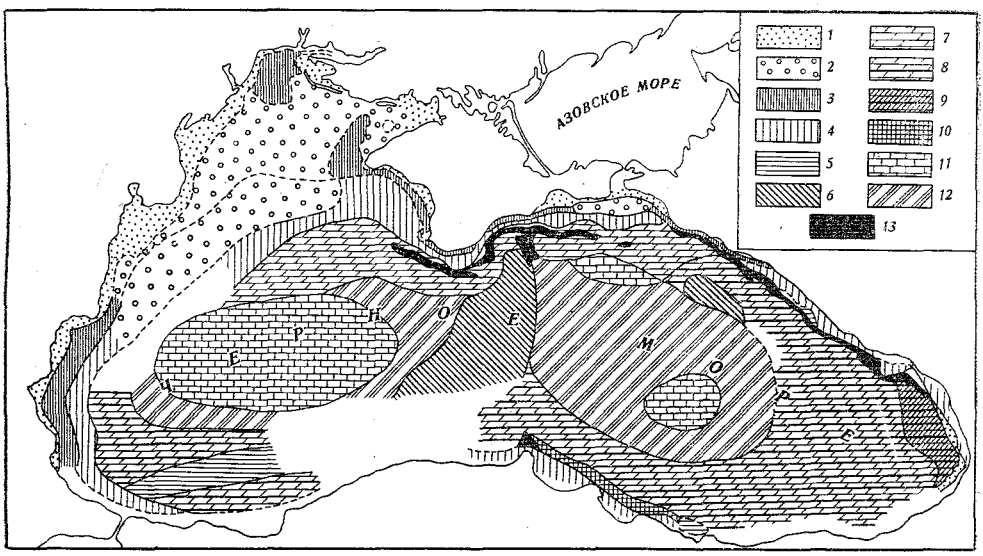


Рис. 3. Схема распространения современных осадков в Черном море (Страхов, 1960)

1 — пески; *2* — ракушняки; *3* — мидиевый ил; *4* — фразеолиноый ил; *5* — серая глубоководная глина; *6* — серая глина с прослоями известкового ила; *7* — переходный ил; *8* — переходный ил с прослоями серой глины (к южному побережью число их возрастает); *9* — переходный ил с прослоями серой глины и песка; *10* — переходный ил с частыми прослоями серой глины; *11* — известковый ил; *12* — известковый ил с прослоями серой глины; *13* — области отсутствия современных осадков

побережья. Строение этой полосы в сечении с севера на юг довольно своеобразно. Непосредственно у берега располагается очень узкая и прерывистая каемка минимальных содержаний ванадия. Далее, в открытое море, содержания ванадия быстро нарастают и невдалеке от берега достигают максимальных значений ($>0{,}12$ или $120 \cdot 10^{-4}\%$). Еще мористее содержания ванадия падают и параллельно описанной зоне накопления повсеместно протягивается пелагическая зона минимума с содержаниями в 40—80 десятитысячных долей процента.

В южной части Черного моря прослеживается вторая полоса повышенных содержаний ванадия, построенная аналогично северной. У малоазиатского побережья она также начинается узкой зоной минимальных содержаний. Затем концентрации ванадия по направлению в открытое море возрастают, а далее вновь расположена зона пелагических илов, содержащих минимальные количества этого элемента. Характер-

Таблица 10

Распределение ванадия в современных отложениях Черного моря
(Страхов, 1960)

Осадки	Содержание (в %) от сухого вещества	Содержание (в %) на бескарбонатное вещество
Ракушняки (+ пески с ракушей)	0,0013	0,0029
Пески	0,0047	0,0053
Алевриты (+ алевролиты)	0,0099	0,0118
Глинистые илы	0,0098	0,0120
Глинисто-известковистые илы	0,0068	0,0111
Известково-глинистые илы	0,0037	0,0084

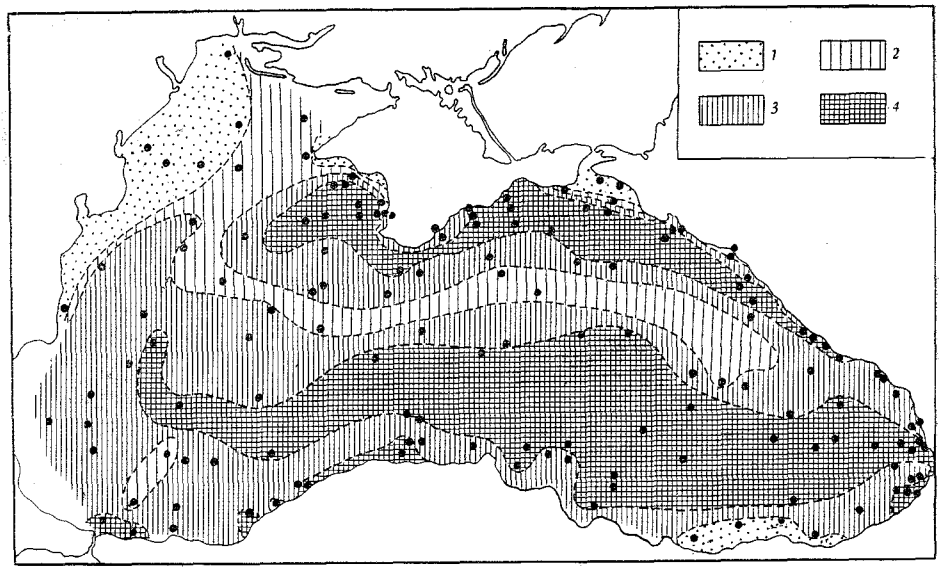


Рис. 4. Распределение ванадия в бескарбонатном веществе осадков Черного моря (Страхов, 1960). Точками обозначены места взятия проб

Содержание ванадия (%): *1*—<40 · 10⁻⁴; *2* — 40—80 · 10⁻⁴; *3* — 80—120 · 10⁻⁴; *4* — >120 · 10⁻⁴

но, что южная полоса максимальных концентраций значительно шире северной.

Н. М. Страхов (1960) специфику накопления ванадия в илах Черного моря объясняет следующим образом: так как этот элемент перемещается в основном в форме взвеси, в виде грубой пелитовой фракции размером 0,01—0,001 *мм* в диаметре, то накопление его происходит при осаждении последней на небольшом расстоянии от берега. В центральной части водоема осаждается наиболее тонкий взвешенный материал, содержащий пониженные количества ванадия и хрома. Правильность такого вывода подчеркивается также тем, что карты распределения железа, фосфора, органического вещества и других компонентов, являющихся в некоторых случаях носителями ванадия, показали существенные отличия в накоплении этих элементов.

Что касается различной ширины северной и южной полос обогащения ванадием в Черном море, то это явление Н. М. Страхов (1960) объясняет различным составом пород, слагающих берега. Если в северной части водоема берега сложены в основном осадочными образованиями, то на малоазиатском побережье значительно распространены ванадиеносные эффузивы. Они то и поставляют в бассейн большое количество ванадийсодержащих взвесей и способствуют более широкому распространению в южной части моря ванадиеносных илов.

Следует отметить, что в пределах Кавказского побережья известна узкая полоса пляжевых песков, содержащих от 0,08 до 0,15% V_2O_5 и не отмеченная на крупномасштабной карте Н. М. Страхова (1960). Основные содержания ванадия в этих современных россыпных скоплениях связаны с титаномагнетитом; по всей вероятности, россыпи образовались благодаря приносу рудных минералов в обломках, достигающих размеров песка, горными реками и последующей сортирующей деятельности прибоя.

Сходную картину поведения ванадия в современных осадках Охотского моря описали Э. А. Остроумов и О. М. Силина (1952). Здесь тоже образуются две зоны повышенного накопления ванадия. Одна из

них, характеризующаяся содержаниями до 0,03% V_2O_5, протягивается вдоль гряды островов, в полосе развития пляжевых песков. Ванадий тесно связан с обломками титаномагнетита, роговых обманок и пироксенов. Местами (Курильские о-ва, Сахалин, Камчатка) в пляжевых песках встречаются настоящие промышленные россыпи ванадийсодержащих минералов. Вторая зона максимального накопления ванадия с содержаниями 0,015—0,032% V_2O_5 приурочена к более глубоким частям водоема. Здесь ванадий связан с глинистыми частицами и, по всей вероятности, был принесен в водоем в виде взвеси. Эта зона, по-видимому, соответствует одной из глубоководных областей повышенного содержания ванадия в Черном море.

Значительно сложнее в морских водоемах судьба сравнительно небольшой, истинно растворенной в воде части ванадия. В. М. Гольдшмидт (1938) первый обратил внимание на то обстоятельство, что в мировой океан за все геологическое время вносилось очень большое количество растворенного ванадия, и в настоящее время на 1 *кг* морской воды должно было бы приходиться 60 *мг* этого металла; между тем количество его едва достигает 0,0003 *мг/л*. Отсюда очевидно, что из морской воды этот элемент непрерывно удалялся. Краускопф (1963), подробно разобравший недавно этот вопрос, считает, что ванадий, наряду с никелем, относится к той группе элементов, которые извлекаются из морской воды наиболее эффективно. Рассчитав произведение растворимости для ионов $H_2VO_4^-$ и $H_3V_2O_7^-$, растворенных в морской воде, и нерастворимого $V_2O_5 \cdot nH_2O$, Краускопф (1958) сделал вывод, что содержание ванадия в морской воде не контролируется его растворимостью. Иначе говоря, ванадий несомненно мог бы присутствовать в морской воде в бо́льших соотношениях, чем это имеет место сейчас, если бы его не удаляли из нее природные реагенты.

Большинство исследователей геохимии ванадия намечают три пути осаждения этого элемента из его природного раствора — морской воды: 1) осаждение в виде сульфидов и соосаждение с сульфидами железа; 2) сорбция; 3) биохимические процессы.

Таблица 11

Результаты опытов по адсорбции ванадия
(Кроускопф, 1963)

Металл	Гидроокись Fe	Гидроокись Mn	Апатит	Глина	Планктон	Торф
V^{4+}	>96	—	19	27	16	—
V^{5+}	95	23(40)	17	33	<3	—

Эксперименты, проведенные Краускопфом (1963), показали, что растворимость сульфидов ванадия недостаточно велика для того, чтобы обеспечить осаждение этого металла в ощутимых количествах[1]. Был проверен также другой путь — путь восстановления пятивалентного ванадия сероводородом до трехвалентного и осаждение его в виде гидроокиси ванадия. Выяснилось, что и для $VO(OH)_2$ и для $V(OH)_3$ растворимость не допускает заметного осаждения металла. В качестве вывода можно привести слова этого автора: «...невозможно экспериментально или теоретически объяснить тот факт, что ванадий может контролироваться осаждением в богатой сульфидами среде» (Краускопф, 1963, стр. 312).

[1] H_2S добавлялась к растворам четырех- и пятивалентного ванадия. Образовавшийся в результате коричневато-серый осадок содержал либо V_2S_3, либо VS_2, либо смесь. Равновесная концентрация V в растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$% для V^{4+} и $1{,}3 \cdot 10^{-4}$% для V^{5+}.

Процессы сорбции ванадия различными адсорбентами и влияние на этот процесс концентрации адсорбента и адсорбата, температуры и давления исследовались Е. В. Копченовой (1934), Краускопфом (1963), О. В. Щербак и др.

Среди них наиболее показательны эксперименты Краускопфа (1963), использовавшего в своих опытах различные адсорбенты, близкие к реально существующим в природе, и проводившего сорбцию в морской воде. Результаты приведены в табл. 11.

Очевидно, что ванадий значительно сильнее сорбируется окисью железа, чем окисью марганца; другие адсорбенты воздействуют на него слабо.

Вхождение ванадия в кристаллическую решетку сорбента является непременным условием необратимости сорбции и увеличения ее емкости. По В. В. Щербине (1956а), естественным продолжением сорбции является хемосорбция и раскристаллизация сорбированных соединений. Например, ванадиевый ион, сорбированный на буром железняке, образует ванадат окиси железа — ферванит.

Большую роль в извлечении ванадия из морской воды и в переводе его в осадок играют биохимические реакции. Это подтверждается связью концентраций ванадия с органическим веществом в осадочных породах и илах. Однако вся трудность заключается в том, чтобы различить ту часть металла, что усвоена организмом, от той части, которая была сорбирована разлагающейся органической массой из вод водоема или привнесена в нее диагенетическими или эпигенетическими растворами.

Содержание ванадия в живых растениях колеблется от $n \cdot 10^{-5}$ до $n \cdot 10^{-4}$%, а в золе морских водорослей оно достигает $5 \cdot 10^{-3}$% (Зульфугарлы, 1960). А. П. Виноградов (1932) предполагает, что, может быть, существуют и такие растения, которые содержат гораздо больше ванадия.

В фитопланктоне, по Э. А. Остроумову и О. М. Силиной (1952), содержится 0,0008% V_2O_5. В золе водоросли Laminaria digitata обнаружено 0,005% V. Большое внимание как концентраторы ванадия привлекли морские организмы: асцидии (подтип оболочников, Tinicata) и голотурии (тип иглокожих, Echinodermata), в крови которых был найден ванадий. По данным А. П. Виноградова (1932), в отдельных видах асцидий содержится в хромогене крови в расчете на живое вещество следующее количество V_2O_5: Ascidia (Phalosia mamillata) до 18,5%, Ascidia obeiqua — 0,03%, Ascidialla aspersa (Müll.) — 0,0049%, Ciona intestinales — 0,0013%. Бертран (Bertrand, 1950) приводит многочисленные данные — по содержанию ванадия в морских организмах; ванадий у асцидий определен в количестве от 1,0 до 6520 *мг* на 1 *кг* сухого веса.

Как показал Краускопф (1963), бурые морские водоросли накапливают в своем теле ванадий в количествах, в 10—5000 раз превышающих его содержание в морской воде; в составе морских животных кларк концентрации ванадия достигает величины 17 000 и более.

Формы нахождения ванадия в органическом веществе были недавно подробно разобраны С. М. Манской и Т. В. Дроздовой (1964).

Характеризуя возможность биохимического осаждения ванадия из вод морских водоемов, следует подчеркнуть, что относительное содержание интересующего нас металла в организмах моря оценить трудно, так как оно колеблется в зависимости от времени года и других факторов. И несмотря на трудность количественной оценки этого процесса, очевидно, что таким путем часть ванадия может извлекаться из истинного раствора и на какое-то время связываться с органическими компонентами осадков. Об этом, например, свидетельствуют работы Э. А. Остроумова и И. И. Волкова (1957), которые показали, что в Черном море основная масса ванадия связана с минеральной частью

донных отложений; в ряде случаев рассеянное органическое вещество также содержит ванадий.

Итак, та часть ванадия, которая содержится в морской воде в виде раствора, непрерывно удаляется из нее либо сорбцией, либо при биохимических процессах; возможность осаждения ванадия в виде сульфидов следует отбросить. В первом случае главным осадителем нашего металла будет гидроокись трехвалентного железа, во втором — морские животные, планктон и реже — аллотигенная растительная органика.

В нормальном кларковом осадочном процессе железо и органическое вещество, содержащие ванадий, будут рассеиваться среди различных осадков моря. В одних случаях эта ванадийсодержащая примесь будет тонко распределяться среди «стерильных» в отношении ванадия хемогенных и терригенных илов, а впоследствии — пород. В других случаях она будет смешиваться с ванадийсодержащей взвесью и образовывать илы и породы с высокими количествами интересующего нас металла; при этом ванадий в таких породах будет находиться в нескольких минеральных формах.

Однако в особых геолого-геохимических условиях ванадиеносные гидроокислы железа или органика могут накапливаться и образовывать комплексные месторождения, в которых и главный компонент (гидроокись железа, органическое вещество) и элемент-примесь (ванадий) будут иметь промышленное значение.

Для того, чтобы наиболее полно рассмотреть поведение ванадия в кларковом процессе, следует подробно остановиться на его распределении в глинах, песчаниках и известняках.

По Кюнену (Рухин, 1953), глинистые, песчаные и карбонатные разновидности составляют основную массу осадочных пород. На долю остальных осадочных образований приходятся весьма незначительные объемы, хотя многие из них имеют очень важное значение для человечества (бокситы, железные руды, фосфориты, угли, соли и т. п.). По распространенности глины, песчаники и известняки относятся друг к другу как 65 : 20 : 15.

Ванадий в глинах. Среднее содержание ванадия в глинах довольно высокое. Разными исследователями оно оценивалось следующим образом (в %):

Иост (Yost, 1932)	0,012
А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935)	0,01
Сахама (Sahama, 1945)	0,005
В. М. Гольдшмидт (1938)	0,021
Шоу (Shaw, 1958)	0,012
А. П. Виноградов (1956)	0,013

Содержание ванадия в глинах примерно соответствует кларку.

По-видимому, основная масса ванадия была связана с глинами еще во время разложения материнских изверженных пород. Так, например, Николас (Nicholas, 1962), изучавший продукты выветривания четырех типов изверженных пород (гранит, гранодиорит, базальт и андезит), утверждает, что обогащение или обеднение продуктов выветривания элементами-примесями (в том числе и ванадием) происходит прямо пропорционально количеству глины или ила, образовавшихся при разложении.

Отклонения от среднего содержания в глинах, помимо геохимической специфики данного района, определяются минералогическим составом глин, т. е. составом глинистых минералов, присутствием карбонатов Ca и Mg, обогащенностью органическим веществом. В работе А. Ф. Фиолетовой (1927) было показано, что 11 образцов глин разновозрастных отложений Русской платформы содержат от следов до 0,09% V. Каоли-

новые глины заметно обеднены этим элементом по сравнению с глинами смешанного минералогического состава. Ф. Я. Аносов (1930) предположил, что такое обеднение каолинов имеет место потому, что ванадий предпочтительно входит в кристаллическую решетку железо-магнезиальных силикатных глинистых минералов. Этим автором исследовано шесть проб глин Урала, Казахстана и Подмосковья, в которых обнаружено от 0,014 до 0,032% V_2O_5. Наиболее богатая органическим веществом секванская глина Подмосковья содержала 0,08% V_2O_5; это позволило утверждать, что высокие содержания $C_{орг}$ в глинах содействуют дополнительному накоплению ванадия. С данными Ф. Я. Аносова совпадают результаты работ С. М. Катченкова (1959). Согласно материалам этого исследователя, повышенное содержание ванадия в глинах нижнего карбона Поволжья связано с наличием в них битуминозного органического вещества. Наоборот, обогащение глин карбонатными минералами приводит к своеобразному «разбавлению» породы и уменьшению содержания ванадия.

Иногда содержание ванадия в глинистых минералах является исключительно высоким. Так, Хентце (Krusch, 1937) приводит пример коллоидального аллофана из Ферганского бассейна (СССР), содержащего 9% V_2O_5. В какой форме здесь присутствует ванадий, неизвестно, возможно, в виде алюмосиликованадата (арденнита) или в виде гидроокисла (алаита).

По мнению Хаммера (Hammer, 1955), изучение геохимии ванадия выявило, что этот элемент может находиться в глинах в семи различных видах: в реликтовых зернах первичных минералов изверженных пород, как составная часть глинистых минералов, в которых катион ванадия замещает катион алюминия, в виде ванадиевого аниона, адсорбированного глинистыми минералами, как ванадат, адсорбированный окислами железа и алюминия, как коллоидальный сульфид или окисел, в форме нерастворимого ванадата тяжелых металлов, в виде комплексных органоминеральных соединений, например, ванадийсодержащих порфиринов. В каждой глине, по мнению этого исследователя, ванадий содержится не в одной, а в нескольких формах.

Ванадий в песчаниках. Одно из первых определений среднего содержания ванадия в сборном образце из 253 песчаников США, выполненное Хиллебрандтом (Hillebrandt, 1898), показало содержание 0,003% V_2O_5. По Иосту (Yost, 1932), среднее содержание ванадия в песчаниках 0,002%, по Э. С. Залманзон (1951) — 0,0024%. Несколько более высокие цифры приводит Ван-Тонгерен (Van Tongeren, 1938) — 0,01%.

Очевидно, что в зависимости от состава песчаников в каждом конкретном случае будут наблюдаться вариации в содержании V_2O_5. Иост (1932), изучивший большое число различных песков и песчаников, пришел к выводу, что «гранитные аркозовые песчаники и песчаники с кремнистым и известковистым цементом, а также почти не содержащие цемента породы, не содержат ванадия. Песчаники и конгломераты с глинистым цементом дают содержания ванадия в среднем от 0,001 до 0,004%. Содержание ванадия — есть функция от глинистой составляющей данной породы. Во всех кластических осадках, содержащих полевые шпаты (что в той или иной степени отражает отсутствие химического выветривания), содержание ванадия совершенно незначительно».

К сказанному следует добавить, что в цементе песчаников и других грубообломочных пород иногда концентрируются битумы и органическое вещество, эпигенетические минералы меди, урана и другие образования, парагенетически связанные с ванадиевой минерализацией.

Наряду с примесью ванадийсодержащих обломочных минералов в песках и других терригенных породах известны промышленные скопления этих образований. Такие россыпи ванадиеносных титаномагнети-

товых песков распространены на Урале, Курильских островах, в Японии, Новой Зеландии, на побережье Черного моря и в других местах.

Ванадий в карбонатных породах. Карбонатные породы распространены в земной коре значительно меньше, чем глины и песчаники. Содержание в них ванадия также невелико (табл. 12). Еще Хиллебрандт (Hillebrandt, 1900) определил в средней пробе 498 известняков 0,004% V_2O_5. Как оказалось впоследствии, только очень редкие пробы карбонатных пород обнаруживают более высокие концентрации.

Таблица 12

Распределение ванадия в карбонатных породах

Место взятия пробы	V_2O_5, %	Автор
Средняя проба 498 известняков США	0,004	Hillebrandt (1900)
Средняя проба 38 известняков серпуховской свиты Подмосковья	0,002—0,003	Ф. Я. Аносов (1930)
Средняя проба известняков московского яруса Подмосковья	0,003—0,005	То же
Средняя проба 7 образцов известняков карбона Донбасса	0,001—0,003	» »
Силурийские известняки Тюя-Муюна	0,002—0,007	» »
Доломиты из месторождения Брокен-Хилл (Замбия)	0,0003—0,0005	Taylor (1954)
Карбонатные породы рудных месторождений Центрального Казахстана	0,0034	Ф. Я. Аносов, Ф. В. Чухров (1948
Глинистые известняки Волго-Уральской области	0,0001—0,014	С. М. Катченков, Е. И. Флегонтова (1955)
Средняя проба 29 известняков ФРГ и ГДР	$<$0,0001	Yost (1932)
Битуминозные известняки лейаса из Ретлингена (СССР)	0,0012—0,0048	То же
Известняки и глинистые известняки Второго Баку	0,0015—0,0019	Н. М. Страхов (Страхов и др., 1959)
Известняки Подмосковья	0,004	То же

Так, Б. К. Прошляков (1958) утверждает, что в битуминозных известняках Ферганской долины количество ванадия достигает 0,5%, тогда как в карбонатных породах, не содержащих битумов, оно резко уменьшается и не превышает содержаний, типичных для этих образований повсеместно. Содержание ванадия на отдельных участках хорошо коррелируется с распределением $C_{орг}$.

В целом для глин, песчаников и известняков характерно, что ванадий накапливается в них не в одной, а в нескольких минералогических формах, и это отражает сложные пути его миграции в обстановке гипергенеза.

Глава V

КЛАССИФИКАЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВАНАДИЯ

Часто принято говорить о месторождениях одного какого-то элемента, например, о месторождениях селена, рения, индия или ванадия. Однако такое представление о месторождении не соответствует объему этого понятия и несомненно должно быть отвергнуто.

Классики рудничной геологии всегда определяли месторождение как понятие экономическое. Эммонс (1925), например, считал, что «рудным месторождением называется геологическое тело, разработка которого с целью извлечения одного или нескольких металлов коммерчески выгодна» (стр. 5). Согласно представлениям Линдгрена (1934), «...геологические тела, состоящие из однородного полезного ископаемого (например, пласт каменного угля или чистого гипса) или же из нескольких, рассеянных в массе геологического тела или сосредоточенных в определенных его участках (например, жилы с рассеянным золотом), которые можно с выгодой эксплуатировать, называются «минеральными месторождениями» или «рудными месторождениями» (стр. 11).

Экономический подход к пониманию рудного месторождения неизбежно таит в себе представление о его комплексности. В самом деле, почти всегда в осадочных рудах один элемент тесно ассоциируется с другими элементами, минералами или горными породами, извлечение которых существенно удешевляет производство. Само по себе существование минеральных парагенезисов, представление о «повсюдности» или рассеянии элементов, высокое развитие техники и связанное с этим вовлечение в сферу потребления все большего и большего числа элементов, а также снижение кондиций или «бортовых» содержаний вплоть до кларковых количеств — все это в наше время почти исключает разработку месторождения ради одного полезного компонента.

Но раз это так, то каждое месторождение представляет собой совокупность концентраций и кларков различных элементов, которую выгодно эксплуатировать при данной экономической конъюнктуре.

В нашей работе (Холодов, 1963), посвященной закономерностям распределения редких элементов в фосфоритоносных отложениях и фосфоритах, было показано, что редкометальное осадочное месторождение обычно представляет собой систему горная порода — скопление элементов, причем и та и другая ее части могут представлять промышленный интерес, а возникновение скоплений элементов обусловлено разными по времени и типу геохимическими процессами. Характерно также, что каждый из полезных компонентов комплексного редкометального месторождения распределяется в разрезе и на площади по своим, присущим только ему, законам.

Естественно, что при широком геологическом подходе к любому осадочному месторождению редких элементов неправильно ограничиваться

одним из парагенетически связанных металлов, а следует рассматривать весь комплекс.

Совершенно очевидно, что при такой постановке вопроса следует четко различать месторождение нескольких металлов и концентрацию одного из этих металлов как явления разного порядка.

Вопрос о принципах естественной классификации осадочных рудных месторождений возник еще в конце XIX в. К этому времени были оставлены попытки построить классификацию руд по формальным признакам (форма рудных тел, состав полезного ископаемого) и в качестве наиболее правильного решения задачи утвердились первые генетические схемы Гроддека (Groddek, 1879), Ирвинга[1], К. И. Богдановича (1912—1913) и др. На первое место в них выдвигается классификационный признак, сохранившийся и поныне — образовалось ли данное рудное скопление в процессе осаждения осадочного материала (первичное или протогенное месторождение) или в процессе разрушения материнских пород (вторичное месторождение или месторождение интеграции)? Так, например, в работе В. А. Обручева (1922) в группе поверхностных или экзогенных месторождений различались обломочные и метатические руды (продукты разрушения) и осадочные руды (результат осаждения). Последние распадались на сингенетические и эпигенетические. Как отмечал позднее сам автор, эта классификация была построена на принципе, принятом и другими исследователями, а именно — что рудообразовательные процессы тесно связаны с породообразующими.

Дальнейшее развитие и данного принципа и классификации В. А. Обручева (1922, 1935) можно встретить в трудах Б. П. Кротова (1937), Л. М. Миропольского (1941), И. И. Бока (1959), Е. Е. Захарова (1953) и др. В основу анализа осадочного рудообразующего процесса эти исследователи ставят фациально-геологическую обстановку. Вследствие такого подхода Б. П. Кротов (1937) различает руды зоны выветривания, ключевые, озерные и болотные, а Е. Е. Захаров (1953) среди осадочных месторождений предлагает выделить руды морских, прибрежно-морских, лагунных, озерных, болотно-озерных, аллювиальных и ледниковых отложений. Необходимо подчеркнуть, что правомерность этой группы классификации основана на предположении об очень прочной, «жесткой» генетической связи между осадочными рудами и вмещающими их «пустыми» породами. Иначе говоря, предполагается, что и те и другие образовались в результате каких-то общих процессов.

Несомненно, изложенный принцип справедлив при рассмотрении осадочных месторождений как совокупности различных металлов, но он недостаточен при оценке концентраций отдельных элементов.

В самом деле, еще при разработке первых классификаций геологи столкнулись с проблемой связи полезного ископаемого и пустой вмещающей породы, причем эта проблема обычно разрешалась исключительно в свете генетических идей автора. Примером может служить классификация Гроддека. По представлению этого исследователя, все известные месторождения делятся на два класса: первоначальные и обломочные. Первые распадаются на 1) одновременные с вмещающей породой — наслоенные (т. е. осадочные) и массивные и 2) позднейшие — выполнения пустот и метаморфические. Таким образом, почти во всех осадочных месторождениях (за исключением обломочных руд) автор рекомендует прежде всего устанавливать, образовалось ли полезное ископаемое вместе с той породой, в которой оно залегает, или было введено в ранее существовавшую породу. Критерием для различия является форма залегания руд; если руды слоисты, то они одновременны с вмещающей породой, если они выполняют пустоты, то они вторичны.

[1] Цитируется по К. И. Богдановичу (1912).

В классификации Эммонса (1925, 1935) в развитии каждого месторождения различаются: отложение, деформация и поверхностные изменения. В полном соответствии с этими стадиями рудообразования он выделяет сингенетические руды, т. е. образованные одновременно с вмещающими их породами, и эпигенетические — образованные позднее.

По типу генетической связи руд и пород, в том числе и осадочных, автор предлагает различать первичные, деформированные и вторичные месторождения. В первичных осадочных рудах Эммонс выделяет механические, органические и химические образования. В целом, по мнению автора, для одной группы месторождений характерна четкая генетическая связь между рудой и породой, а для другой группы такой связи не наблюдается.

В работе Д. Г. Сапожникова (1955) осадочные месторождения предлагается разбить на две большие группы: первично-осадочные руды и осадочные преобразованные руды. Вторая группа преобразованных руд подразделяется на: диагенетические, эпигенетические и руды, преобразованные в процессе метаморфизма. В предлагаемой классификации в направлении от первичноосадочных образований к рудам, преобразованным в процессе метаморфизма, непрерывно ослабляется генетическая связь между осадочной породой и содержащимся в ней рудным компонентом.

Следует подчеркнуть, что во всех этих исследованиях термин «месторождение» подменяет термин «концентрация». Это совершенно очевидно хотя бы потому, что степень связи различных элементов с вмещающей породой в одном и том же месторождении может быть различна, что хорошо видно при исследовании элементов-примесей в бокситах, железных рудах, фосфоритах и др. (Холодов, 1963, 1966а, б, в, г).

Таким образом, все сказанное будет справедливо лишь при построении систематики рудных концентраций отдельных элементов.

Анализ литературного материала, касающегося осадочных рудных месторождений, показывает, что при их классификации как совокупности концентрации и кларковых содержаний редких элементов в основу должно быть положено происхождение главных породо- или рудообразующих компонентов, тогда как при классификации концентраций отдельных элементов главным признаком является пространственная связь скоплений металла с рудовмещающей породой.

Поскольку главная задача данного раздела обосновать классификацию концентраций ванадия, а не месторождений редких элементов вообще, остановимся на последнем несколько более подробно.

В большинстве известных и уже цитировавшихся работ оценка связи металла с рудосодержащей породой производилась на основании генетических гипотез, полученных в результате изучения конкретных месторождений. Эти выводы затем использовались при построении классификации, которая в значительной степени отражала не природные соотношения, а геологический опыт авторов. Вследствие такого сугубо теоретического подхода противоречия между различными взглядами на сущность классификации были неразрешимы. Принципиально иной и, как нам кажется, более правильный путь решения вопроса намечен в работах Н. С. Шатского (1955а, б, 1960). Исходя из того, что каждое полезное ископаемое не случайно, а закономерно располагается по отношению к тому или другому парагенезису осадочных пород, он установил чисто эмпирические парагенетические или пространственные связи между рудой и формацией; подобные связи могут быть положены в основу будущей систематики.

Среди всех известных концентраций интересующего нас элемента четко выделяется группа сингенетических и группа эпигенетических концентраций. Первые иногда называют первичными, а вторые — вто-

Ванадиеносные отложения	Минерал	Содержание V_2O_5, %	Местонахождение	Промышленное значение	
				в СССР	за рубежом
Сингенетические (фациальные)					
Россыпи	Изоморфная примесь в титаномагнетите, ильмените и других терригенных минералах	До 0,6	Остров Хондо (Япония), юго-западное побережье Новой Зеландии, Восточная Австралия, Южный Урал—Куваша, Черная и др.	Не разрабатываются	Запасы средние, но благодаря легкости добычи разрабатываются в Японии
Железорудные и марганцевые месторождения	Гидраты ванадия, адсорбированный V_2O_5, ферванит (?)	0,12—0,26	Миннетовые руды Лотарингии (Франция), Баден (ФРГ), Керченское железорудное месторождение	То же	Запасы огромны. Во Франции получают V_2O_5 из шлаков, а в ФРГ без обогащения
Бокситы	Обломочные пироксены и титаномагнетиты, ванадий, адсорбированный гидроокислами железа и алюминия, ванадиевый порфирин (?) и металлоорганические соединения	До 0,14	Латеритные бокситы Индии, месторождения «терра-роса» (Венгрия)	» »	Общее значение невелико. В Италии освоено попутное получение V_2O_5 из красных шламов бокситов. В Индии проведены эксперименты по получению V_2O_5
Угли	Форма нахождения не ясна, возможны металлоорганические соединения	1 (в породе), 30 (в золе)	Кембро-силур (Швеции), Аргентина, Урал, юрский уголь Чокпака (СССР) и др.	» »	В 1910—1911 гг. в США получали ванадий из золы
Кремнисто-углистые, углистые «черные» ванадиеносные сланцы	Углисто-ванадиевый минерал, роскоэлит, патронит, вторичные ванадаты, урано-ванадатый (карнотит и тюямунит) и др.	1,5—2	Пермские отложения района Айдахо (США)	Не разрабатываются	Запасы огромны. Разрабатывались в США во время второй мировой войны. Сейчас не разрабатываются
Пластовые фосфориты, обогащенные органическим веществом	Форма нахождения не ясна	0,4	Пермские отложения района Айдахо	Отсутствуют	Попутно из фосфоритов в США получают V_2O_5

ричными скоплениями металла. Необходимо подчеркнуть известную относительность представлений о первичности или вторичности осадочных руд. Действительно, как это отметил Н. С. Шатский (1960), рудные скопления могут быть син- или эпигенетичны по отношению к породе, фации или формации. Иначе говоря, первичность или вторичность не может существовать вне определенных пространственных геологических форм и диагносцируется с помощью этих форм.

Решение вопроса о сингенетичности или эпигенетичности рудных образований обычно требует изучения большого количества мелких фактов, каждый из которых, взятый в отдельности, вне связи или сопоставления с остальными, не может служить бесспорным, решающим доказательством. К числу таких фактов относится химизм среды и парагенез рудных минералов, формы нахождения рудных компонентов в породе, пространственные взаимоотношения оруденения и структур вмещающих пород и т. д. Среди них особенно важную, нередко определяющую роль играют те критерии первичности или вторичности осадочных руд, которые основаны на сравнении фациальных изменений вмещающих или рудосодержащих пород, с одной стороны, и пространственного положения оруденения, с другой. В данной работе под термином «фация» мы понимаем те особенности породы литолого-генетического комплекса или формации, которые отличают их от одновременных, но иных образований, и дают указания на различие в условиях среды их отложения (Давыдова, Гольштейн, 1947; Шатский, 1955а; Швецов, 1958).

Таблица 13

концентраций ванадия

Эпигенетические (афациальные)					
Ванадиеносные отложения	Минералы ванадия	Содержание V_2O_5, %	Местонахождение	Промышленное значение	
				в СССР	за рубежом
Роскоэлитовые песчаники	Росконит, ванадийсодержащие хлорит и монтмориллонит, монтрозеит, карнотит, тюямунит	1,5—3	Юра, формация Энтрада, Плато Колорадо (США)	Отсутствуют	Запасы огромны; до 1940 г. добыто 6205 *т* металла
Медистые песчаники	Фольбортит, ванадинит, моттрамит и др.	0,2—4	Триас Манчестера (Англия), Мансфельд (ГДР), карбон — мел Колорадо (США), пермь Приуралья (СССР)	Не разрабатываются	Запасы невелики, но в ФРГ было добыто до 1941 г. 39 *т* ванадия
Волконскоитовые месторождения	В виде изоморфной примеси (?)	0,07—3	Пермские отложения Приуралья	То же	Отсутствуют
Урано-ванадиевые месторождения в песчаниках, гравелитах и известняках	Патронит, роскоэлит, ваноксит, корвузит, хьюэттит, паскоит, пентодоит, россит, ферванит, ванадинит, карнотит, тюямунит и др.	1—5	Плато Колорадо; СССР	» »	Запасы значительны, более 50% мировой добычи приходится на США
Нефти	Ванадиевый порфирин, (?), металлоорганические соединения	0,44—55 (в золе)	Венесуэла, Второе Баку (СССР)	» »	В Италии получают V_2O_5 из венесуэльской нефти. В США тоже. Значение невелико
Твердые асфальтиты, другие производные нефти	Патронит, минасрагит и др.	0,16—15	Минас Ратра (Перу); Колорадо; Приуралье	» »	В настоящее время Минас Ратра, поставлявшее около 50% мировой добычи V_2O_5, выработано. Добыча ничтожна.

Четкая пространственная приуроченность оруденения к определенному генетическому комплексу, отсутствие его в других генетических типах одновозрастных отложений, наряду с устойчивым фациальным контролем рудных концентраций в разрезе и на площади, а также с некоторыми первичными геохимическими, минералогическими и петрографическими признаками (последние не всегда обязательны), позволяют утверждать сингенетичность оруденения по отношению к данному литолого-генетическому типу отложений. Подобный тип связи рудных концентраций и вмещающих пород мы предлагаем именовать фациальным.

В другом случае осадочные руды могут иметь значительно более широкое распространение среди слоистых толщ, встречаться среди разных литолого-генетических комплексов и не контролироваться первичными фациальными переходами. Возможное геохимическое противоречие между условиями образования рудосодержащих отложений и условиями концентрации металла, наряду с рядом других менее обязательных признаков, позволяет отрицать сингенетичность оруденения и подозревать его афациальность или эпигенетичность.

Позитивным доказательством эпигенетического происхождения оруденения служит его тесная пространственная связь с совокупностью вторичных изменений осадочных отложений, которую в 1961 г. мы предложили называть эпигенетической зональностью (Холодов и др., 1961;

Батулин и др., 1965; Головин, 1965). Последняя представляет собой систему зон, закономерно сменяющих друг друга в слоистых осадочных образованиях, пространственно не совпадающую с первичными фациальными зонами и образованную под воздействием общих гипергенных или гипогенных геолого-геохимических факторов.

Таким образом, фациальный анализ с применением картирования первичных или седиментационно-диагенетических и эпигенетических фаций — главный метод, позволяющий различить сингенетическое или эпигенетическое оруденение.

Следует, однако, отметить, что помимо такого чисто классификационного значения, картирование фаций и эпигенетической зональности, с которыми связано оруденение, само по себе является мощным средством прогнозирования концентраций ванадия.

Более сложные случаи первичности или вторичности концентраций металла по отношению к формациям и применение формационного анализа для их классификации в данной работе не разбираются, так как они не типичны для ванадия.

Первые классификации концентраций (или, как их называли сами авторы, месторождений) ванадия были сделаны в работах Делонэ (De Launay, 1913), К. И. Богдановича и К. А. Ненадкевича (1919). В основу выделения типов эти исследователи положили форму рудных скоплений интересующего нас металла, так как предлагали различать: включения и сегрегации ванадия; жилы сернистого ванадия с углеродистым веществом; ванадиевые соединения в обнажениях металлических жил; ванадиевые руды в осадочных породах (роскоэлитовые и карнотитовые песчаники, железные руды и бокситы, ванадиеносные медистые песчаники, ванадиеносные угли и асфальтиты). Собственно осадочные концентрации, согласно данной систематики, различались лишь по типу рудосодержащих пород.

Классификация К. И. Лукашева (1956) включает три несколько различных генетических типа экзогенных ванадиевых руд: инфильтрационные (карнотитовые песчаники), осадочные (ванадий с железом, алюминием, в углях и нефти) и месторождения зоны окисления (ванадий с ураном, свинцом и цинком). Она более верно намечает типы процессов накопления ванадия, но отличается схематичностью.

Значительно дальше пошел Рутье (Routhier, 1963), который те же осадочные скопления ванадия разделил на: 1) континентальные образования, возникшие в результате гипергенного изменения месторождения в условиях жаркого климата (бокситы, железные шляпы и зоны окисления, содержащие ванадий); 2) осадочные образования (озерно-речные песчаники, фосфориты нефти и сланцы, содержащие ванадий); 3) метаморфизованные руды (углисто-кремнистые сланцы и асфальтиты с ванадием).

Нам представляется, что среди различных типов концентраций ванадия (см. табл. 13) в осадочных породах следует выделить: сингенетические (фациальные) и эпигенетические (афациальные) скопления. Первые в разрезе и на площади четко контролируются главным образом одной фацией. Это означает, что содержание ванадия в пространстве хорошо увязывается с фациальными изменениями вмещающих пород, поскольку и те и другие были созданы процессами, унаследованными от стадии седиментации. В общих чертах можно сказать, что процесс рудообразования в этом случае тождествен процессу породообразования.

Литолого-фациальное картирование и реконструкция палеогеографических условий являются в этом случае главными методами поисков и прогнозирования таких концентраций.

К числу сингенетических концентраций ванадия несомненно относятся россыпи, ванадийсодержащие железорудные и марганцевые место-

рождения, бокситы, отчасти ванадиеносные фосфориты. Что касается ванадийсодержащих углей и кремнисто-углистых и углистых «горючих» сланцев, то эти образования еще слабо изучены и относятся к сингенетическим образованиям условно. Особенно это касается кремнисто-углистых сланцев, где имели место сильные процессы вторичного перераспределения рудного вещества, затушевавшие первичное распределение.

Скопления второй группы не контролируются определенными фациями в разрезе и на площади, часто секут их; обнаруживается полнейшее отсутствие связи между фациальными изменениями и изменениями содержания полезного компонента, что связано с тем, что оруденение наложено на уже сформировавшуюся породу.

Наоборот, картирование эпигенетической зональности позволяет наметить определенную пространственную связь между эпигенетическими зонами (распределение окисного и закисного железа, кремнезема, выщелачивание, отбеливание, стилолитообразование, конкреции и т. п.) и положением ванадиевого оруденения. В силу этого поиски и прогнозирование концентраций данного типа осуществляются путем систематического изучения вторичных изменений вмещающих пород и картирования эпигенетической зональности.

К эпигенетическим концентрациям ванадия принадлежат скопления этого металла в медистых песчаниках, урановых рудах, нефтях и твердых битумах типа асфальтитов. Несколько сложнее обстоит дело с ванадиеносными волконскоитами, которые являются специфическими образованиями и относятся к этой группе условно.

В табл. 13 даются примеры различных типов концентраций ванадия, а также приводится их краткая промышленная характеристика в СССР и за рубежом.

Глава VI

СИНГЕНЕТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАНАДИЯ

КОНЦЕНТРАЦИИ В РОССЫПЯХ

Ванадий часто концентрируется в титаномагнетите (кульсоните) и ильмените, однако если в первом минерале его содержания достигают 1—2%, то во втором они редко превышают 0,3—0,5%.

И титаномагнетит, и ильменит в условиях гипергенного выветривания — довольно устойчивые минералы и образуют простые и сложные россыпные скопления. При простой россыпи минеральный состав руд ограничен исключительно титаномагнетитом и ильменитом, в сложной в рудах встречаются (иногда даже и преобладают) многочисленные тяжелые минералы (циркон, монацит, колумбит, золото, рутил и др.). Как бы ни был сложен минеральный состав россыпных руд, ванадиеносность россыпи определяется процентным содержанием магнетита и ильменита, взятым от общей суммы полезных компонентов и отношением магнетита к ильмениту. Для некоторых наиболее изученных россыпей эти данные приведены в табл. 14.

Таблица 14

Содержание ванадия и ванадийсодержащих минералов в россыпных месторождениях

Местоположение россыпи	Содержание титаномагнетита + ильменита, %	Отношение титаномагнетита к ильмениту	Содержание V_2O_5 в породе, %	Автор
Охотское побережье о-ва Итуруп, Курильские острова	50—97	$\frac{49}{0,90}$ $\frac{92}{4}$	0,10—0,50	И. И. Катушенок (1959)
Тихоокеанское побережье о-ва Кучашир, Курильские острова	22—91	$\frac{20}{2}$ $\frac{80}{11}$	0,50—0,60	То же
Охотское побережье о-ва Итуруп, Курильские острова	90	$\frac{85}{5}$	1	» »
Остров Таранака, Новая Зеландия	60	Преобладает титаномагнетит	0,3—0,4	Nicholson Cornes (1958)
Западное побережье п-ова Индостан, Бомбей (Индия)	90	$\frac{55}{84}$		Gmelins, Handbuch, 1951
Побережье Тирренского моря, район Нетуно-Ладисполи (Италия)	12	7	До 0,1	Ф. Ипполито (1958)
Юго-западное побережье п-ва Индостан, район Траванкор-Кочин (Индия)	65	$\frac{0}{65}$	—	И. И. Малышев (1957)
Восточное побережье Австралии, пляжевые пески	32	$\frac{0}{32}$	—	Gardner (1955)
Побережье штатов Рио-де-Жанейро и Эспириту-Санто (Бразилия)	55	$\frac{0}{55}$	—	Gillson (1950)

Наибольший интерес, с точки зрения возможности попутной добычи ванадия, представляют те месторождения, в которых велико общее процентное содержание титаномагнетита и ильменита, а отношение первого минерала ко второму равно или больше 1.

Весьма уместно подчеркнуть, что далеко не все титановые россыпные месторождения являются месторождениями ванадия, как это утверждает Г. И. Людоговский (1960). Во всяком случае, концентраты очень крупных прибрежно-морских россыпей Австралии и Бразилии, в составе которых наряду с рутилом встречаются ильменит, циркон и монацит содержат ничтожно малые количества V_2O_5. Механизм образования и генетическая классификация россыпных месторождений золота, платины и отчасти минералов редких элементов были подробно рассмотрены в работах В. А. Обручева (1935), И. С. Рожкова (1953), Н. Г. Бондаренко (1957), И. И. Малышева (1957) и особенно в капитальном труде Ю. А. Билибина (1955).

Последний среди всего многообразия генетических типов россыпных месторождений предлагал различать типы аллювиальных россыпей с подтипами русловых, долинных, речных, террасовых, косовых образований, ледниковые россыпи, россыпи озер, лагун и дельт, прибрежно-морские россыпи, ископаемые россыпи; он детально описал процессы, приводящие к накоплению полезных компонентов в каждом из рассмотренных случаев.

В работе Н. П. Хераскова, К. В. Потемкина и А. И. Спицына (1960) была разработана более совершенная геологическая классификация россыпных месторождений золота и минералов редких элементов. Авторы выделяют россыпи ближнего сноса, россыпи водного потока и россыпи крупных водоемов.

В группу россыпей ближнего сноса они относят элювиальные, делювиальные и часть аллювиальных россыпей, которые в пространственном своем положении тяготеют к источнику сноса. Россыпи ближнего сноса чаще всего образуют наименее стойкие по отношению к выветриванию и транспортировке минералы, такие как медь, киноварь, серебро, но наряду с ними встречаются и более устойчивые бадделеит, лопарит, пирохлор, колумбит и др. Таким образом, для них типично разнообразие минералогического состава руд.

Россыпи водного потока включают концентрации тяжелых минералов, связанные с отложениями горных потоков или аллювиальных равнин. Эти россыпи образуют золото, платина, вольфрамит и значительно реже, устойчивые в гипергенных условиях, циркон, монацит, ильменит. Рудные скопления часто формируются на значительном расстоянии от источника сноса.

Россыпи, связанные с крупными водоемами — океанами, морями и большими озерами, содержат циркон, монацит, ильменит, гранат, хромит, магнетит и другие устойчивые минералы. Их образование, по мысли авторов классификации, в большей степени связано с особенностями водоема (береговые течения, деятельность прибоя и ветров), чем с определенным источником питания. В качестве последнего служат не только породы, слагающие примыкающие регионы, но и подстилающие осадки древние осадочные толщи. Таким образом, источник сноса в значительной мере комплексный.

Россыпные месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов известны в СССР на Урале, на побережье Черного и Каспийского морей, на Дальнем Востоке и на Курильских островах. За рубежом хорошо изучены ванадиеносные железистые пески Японии, Новой Зеландии, Италии, Индии. Ниже приводится краткая характеристика этих месторождений.

Россыпи района Сатка-Куваши — Черная (Урал)

Район, в пределах которого локализуются интересующие нас ванадийсодержащие россыпи, расположен на западном склоне Урала, недалеко от Златоуста, вблизи от поселков Сатка, Бердяуш, Куса, Магнитка (рис. 5).

В геологическом отношении территория распадается на три несколько различные части: восточную, центральную и западную.

Восточная зона сложена метаморфическими породами верхнего протерозоя (кувашинская, таганайская и уреньгинская свиты) и с запада ограничена узкой полосой меридиональных разломов. Морфологически эта область принадлежит к Уральскому хребту.

Центральная зона представлена метаморфизованными отложениями нижнего протерозоя (тарташская свита) и слабо метаморфизованными отложениями верхнего протерозоя. На западе ее ограничивает вторая система меридиональных разломов. В целом центральная зона представляет крупное антиклинальное поднятие, ось которого примерно параллельна Уральскому хребту и слабо погружается на юго-запад. Протерозойские отложения во многих местах прорваны интрузиями гранитов, нефелиновых и щелочных сиенитов, диабазов, габбро и габбро-амфиболитов; с последними связаны магматогенные месторождения ванадийсодержащих титаномагнетитов.

Западная зона сложена фаунистически охарактеризованными и более полого залегающими отложениями силура, девона, карбона и перми.

Интрузии габброидных пород, с которыми связаны коренные месторождения титаномагнетитов, прослеживаются на 120 *км* вдоль разлома. Особенно выделяются четыре массива габбро: Кусинско-Чернореченский, Медведевский, Копанский и Миткальский. Интрузии вытянуты с юго-запада на северо-восток и падают на юго-восток под углом 35—50°.

Породы слагаются главным образом пироксенами, амфиболами и основными плагиоклазами, однако по составу массивы несколько отличаются друг от друга. В Кусинско-Чернореченском массиве преобладают амфиболиты и габбро-амфиболиты, тогда как в Копанском широко распространены габбро.

Линзообразные залежи титаномагнетитов повторяют форму интрузий, локализуясь вдоль ее контактов. Кроме того, в самих габброидных породах встречаются шлиры и вкрапленность титаномагнетита.

Руды всей группы коренных месторождений отличаются чрезвычайно высоким качеством. Содержание железа в них достигает 42,5%, TiO_2 — 12—16%, а V_2O_5 — 0,2—0,7%.

По данным А. С. Штейнберга и В. Г. Фоминых (1962), в этих месторождениях различаются магматические, контактно-метасоматические и метаморфизованные руды. При этом преобладают магматические разности, среди которых следует различать руды сплошные и вкрапленные.

Сплошные руды (20—30% нерастворимых минералов) содержат ильменит и очень много титаномагнетита, образующего сростки с ильменитом. Соотношение титаномагнетита с ильменитом более или менее постоянно, чего нельзя сказать о вкрапленных рудах.

В коренных месторождениях титанованадиевых руд подсчитаны запасы Fe, Ti и V; Кусинское месторождение эксплуатируется.

Россыпные месторождения интересующего нас района детально изучались В. И. Пятновым; его данные и легли в основу описания. Россыпные скопления титаномагнетита и ильменита встречены в аллювиальных отложениях рек Куса, Сатка, Куваши, Черная, Копанка, Ай и их притоков (рис. 6). Все эти реки берут начало в горах Урала и текут с востока и юго-востока на запад и северо-запад. Большинство рек имеют речниково-галечную пойменную террасу, поднимающуюся от 1 до 4 *м* над

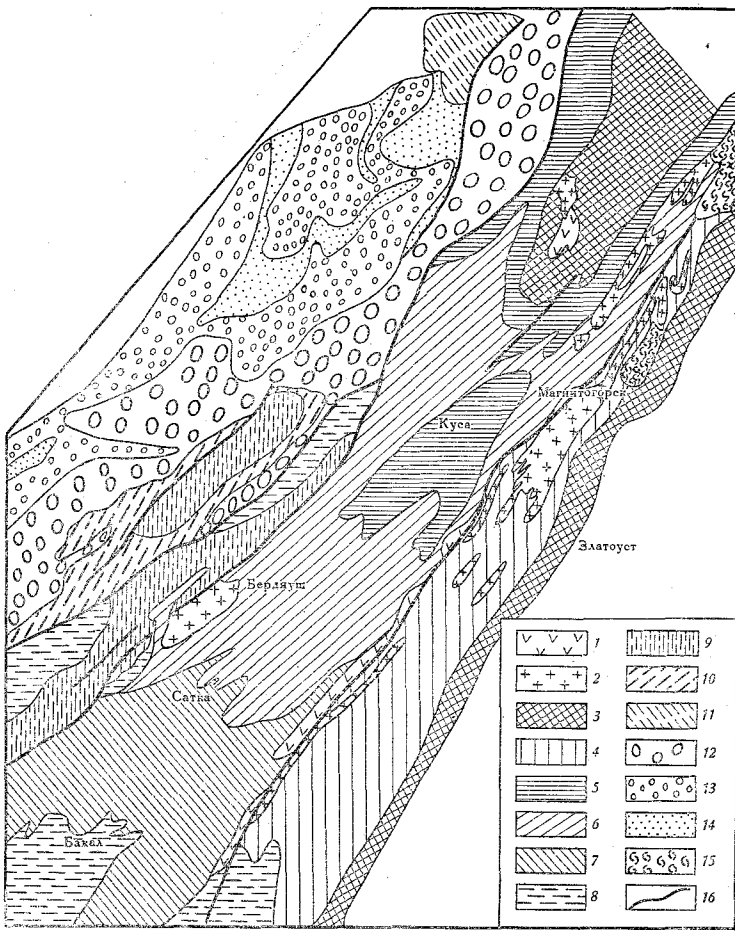


Рис. 5. Схематическая геологическая карта района Кусинско-Саткинского месторождения

1 — габбро и габбро-амфиболиты; *2* — граниты и гранито-гнейсы, протерозой; *3* — кварциты, сланцы и углистые филлиты таганайской и уреньгинской свит; *4* — амфиболиты, порфировидные и слюдяные сланцы кувашинской свиты; *5* — кварц-серицитовые сланцы и эффузивы айской свиты; *6* — доломиты и серицит-глинистые сланцы саткинской свиты; *7* — песчаники и сланцы байкальской свиты; *8* — кварциты, глинисто-серицитовые и песчано-глинистые сланцы зигазино-комаровской свиты; *9* — хлорито-кварцитовые породы и глинистые сланцы зильмердакской свиты; *10* — мергели, доломиты и глины котавской и миньярской свит, силур; *11* — кремнистые сланцы и песчаники, девон; *12* — песчаники, сланцы и конгломераты, карбон; *13* — конгломераты, песчаники, известняки, пермь; *14* — песчаники, глинистые сланцы; *15* — четвертичные отложения; *16* — разломы и нарушения

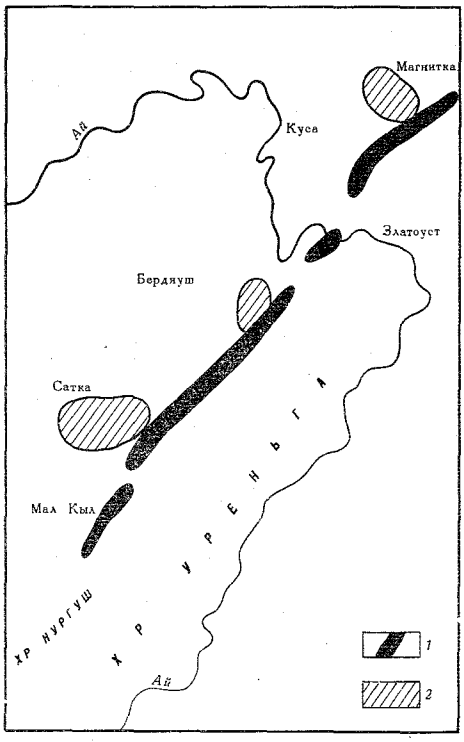


Рис. 6. Схема расположения россыпных месторождений района Сатка — Златоуст

1 — интрузии титаноносных габбро; *2* — районы развития россыпей

уровнем воды, надпойменную террасу на высоте 4—8 *м*, сложенную суглинками, супесями и песком, и три более древних террасы на высоте до 15 *м*. Последние слагаются песчано-глинистыми отложениями, сильно осложнены оползнями и местами плохо сохранились.

Максимальные содержания титаносодержащих и ванадийсодержащих минералов локализуются в галечниках и речниках пойменной террасы. Минералогические анализы позволили установить в них присутствие ильменита, магнетита, гематита, рутила, циркона, лимонита, роговой обманки и эпидота. В единичных зернах обнаружены гранат, ставролит, кианит и другие минералы. Основная масса ильменита и других титановых минералов находится во фракции 0,1—0,5 *мм*.

Наиболее крупными ванадийсодержащими россыпями Южного Урала считаются россыпи рек Куваши, Черная, Копанка и Сатка, хотя последняя россыпь содержит забалансовые запасы V_2O_5. Содержание пятиокиси ванадия в этих месторождениях колеблется от 0,04 до 0,14 *кг/м*^{3}.

Река Куваши берет свое начало на склоне хребта Уреньга, восточнее г. Сатка, и впадает в р. Ай. Длина реки не превышает 35 *км*. Долина обладает резко выраженными и хорошо сохранившимися террасами. Пески, галечники и речники, содержащие титановые минералы, имеют мощность от 2 до 5 *м*. Промышленным считается участок от устья реки до впадения р. Копанки. Протяженность его равна 10,5 *км*. Ширина колеблется от 170 до 550 *м*, а продуктивная мощность равна 2—3,5 *м*.

Река Черная впадает в р. Куваши, на 7 *км* выше ее устья. Ширина корытообразной долины достигает 300—500 *м*; характерны очень пологие склоны. Россыпь титансодержащих минералов прослежена на 7 *км*. Ширина залежи не превышает 305 *м* при мощности в 4,8 *м*.

Река Копанка обогащена тяжелыми титанованадиевыми минералами на расстоянии 4 *км* по течению. Россыпь была детально разведана в шестидесятых годах.

Река Сатка вытекает из оз. Зюрат-Куль и 16 *км* течет на северовосток, а затем поворачивает на запад и соединяется с р. Малая Сатка. Длина реки 70 *км*. Долина хорошо разработана и на отдельных участках превышает в ширину 1200 *м*. Правый берег крутой, левый пологий. Пойменная терраса имеет в ширину 400—600 *м*. Слагающие ее галечники и песчано-глинистые отложения, обогащенные рудными минералами, имеют мощность 3—4 *м*.

По-видимому, сходна с россыпью р. Сатки россыпь р. Кусы. Здесь продуктивный пласт связан с терригенно-глинистыми отложениями речников и чрезвычайно прихотливо меняется по простиранию, то разду-

ваясь до нескольких метров в мощности, то полностью выклиниваясь. Ширина рудной залежи 80—440 *м*, длина около 7 *км*, мощность ее колеблется от 0,9 до 2,6 *м*. Содержание ванадия, вероятно, невелико.

Помимо разведанных и описанных россыпных месторождений минералов Ti, в интересующем нас районе известно много перспективных участков. Так, например, высокие содержания ильменита и титаномагнетита были установлены в шлихах притоков р. Кусы (р. Черная), р. Сатки (р. Карелка) и других более мелких речек.

Происхождение аллювиальных россыпей Кусинско-Саткинского района довольно несложно. Все скопления тяжелых минералов в аллювии рек пространственно и генетически связаны с коренными месторождениями титаномагнетитов. Так, ванадийсодержащие скопления титановых минералов в аллювии рек Сатка, Черная и Куваши образовались за счет размыва и переотложения титаномагнетитовых руд Копанского массива, россыпь р. Кусы возникла в результате разрушения и переотложения руд Кусинского массива, а россыпи р. Ай связаны с коренными титаномагнетитовыми скоплениями Айской интрузии.

Россыпи Курильских островов

Месторождения ванадийсодержащих железистых песков широко распространены на островах Итуруп, Кунашир и Парамушир, принадлежащих к группе Курильских островов, а также установлены на побережье Сахалина, в Приморье и Хабаровском крае (рис. 7).

Наиболее изучены среди всех этих многочисленных рудопроявлений прибрежные россыпи ванадийсодержащего магнетита на о-ве Итуруп.

Геологическое строение района месторождения описано И. И. Катушенком (1959) и Ю. А. Павлидисом. Все геологические образования островов распадаются на три группы: образования фронтальной полосы, слагающие Малую Курильскую гряду; фундамент главной зоны, слагающий основание Большой Курильской гряды и вулканические сооружения главной зоны, прикрывающие фундамент.

Наиболее древние отложения, известные на о-ве Итуруп, принадлежат к неогену. В них выделяют две несколько различные по литологическому составу свиты. Куйбышевская свита развита вдоль северного побережья и представлена переслаиванием туфовых песчаников, туффитов и пепловых туфов с прослоями лигнитов. Мощность ее достигает 1000 *м*. Парусная свита слагается фельзитовыми лавами, фельзолипаритами и туфами с прослоями песчаников, содержащими характерную морскую фауну. Мощность ее 800—1000 *м*.

С угловым несогласием на отложениях неогена залегают четвертичные вулканиты. Здесь широко распространены базальты, андезиты, пемзы и другие продукты деятельности современных вулканов. Всего на о-ве Итуруп насчитывается 20 вулканов. Из них два действующих, шесть находится в стадии затухания, а 12 — потухшие.

Особенно интересны среди четвертичных отложений титаносодержащие пемзы свиты «Белых скал». Это светло-серые пузыристые породы с многочисленными фенокристаллами плагиоклазов, пироксенов и авгитов.

Основная масса породы имеет стекловатую структуру. Среди порфировидных включений часто встречаются зерна титаномагнетита.

В районе побережья четко выделяются современные отложения, такие как пляжевые пески, дюны, аллювиальные пески.

Титаноносные пески слагают морской береговой пляж и гряду эоловых холмов, которые, возможно, были пляжем.

Разведанный участок россыпи прослеживается на 2,2 *км* в длину и

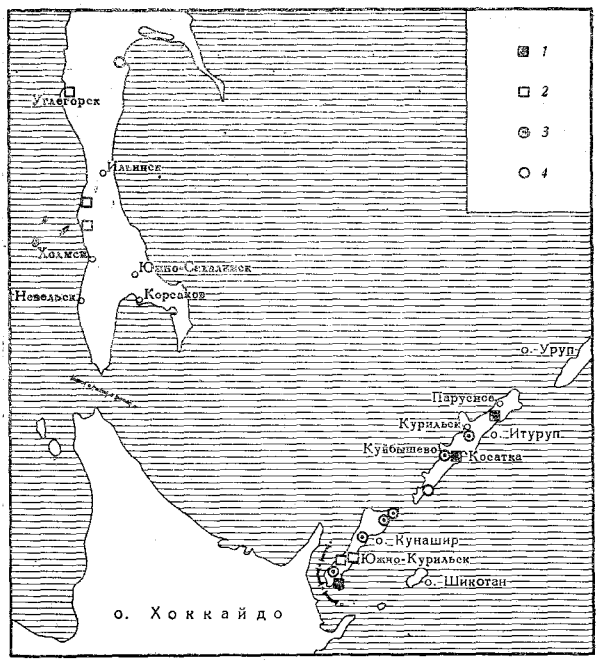


Рис. 7. Обзорная карта месторождений титаномагнетитовых и магнетитовых песков в южной части Курильских островов и Сахалина (Катушенок, 1959)

1 — месторождения с природным концентратом ванадиеносных титаномагнетитов; *2* — рудопроявления ванадистых титаномагнетитов (в россыпях), имеющие поисковое значение; *3* — залежи железистых песков, не изучавшиеся на содержание титана и ванадия; *4* — районы, перспективные на поиски титаномагнетитов

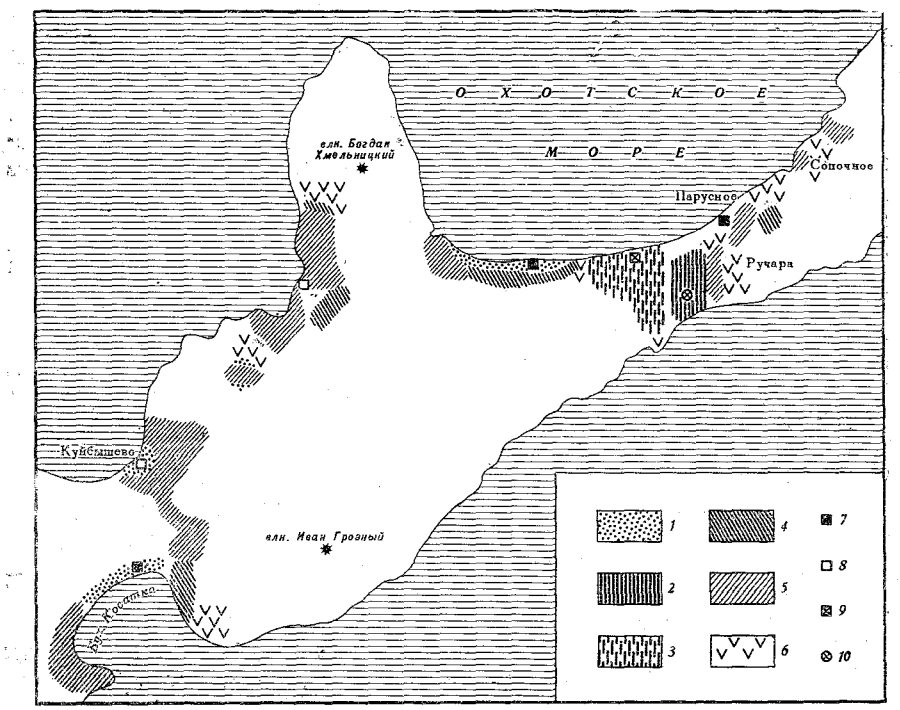


Рис. 8. Геологическая карта средней части о. Итуруп (Катушенок, 1959)

1 — современные морские и эоловые пески; *2* — молодые пирокластические отложения — вулканические, преимущественно пемзовые пеплы; *3* — четвертичные пемзовые туфы; *4* — четвертичные морские и лагунные отложения — слабо сцементированные пески, галечники, кремнистые суглинки, местами диатомиты; *5* — третичные вулканогенно-осадочные породы — туфопесчаники, туфобрекчии, агломератовые и пепловые туфы, опоки, диатомиты; *6* — андезиты, базальты, андезито-базальтовые лавы (нерасчлененные); *7* — пески титаномагнетитовые; *8* — железистые пески, не изучавшиеся на содержание титаномагнетита; *9* — пемза; *10* — вулканические пеплы

400—500 *м* в ширину. Подстилающими породами являются туфы и пемзы свиты «Белых скал».

Мощность продуктивного слоя колеблется от 0,2 до 2—2,5 *м* в пределах пляжа и свыше 20 *м* на холмах. Условия залегания несомненно допускают разработку открытым способом, тем более, что в прошлом эта россыпь именно так и разрабатывалась. По окраске четко различаются черные, серые, белые и бурые разновидности песков. Характерно, что черные пески концентрируются в восточной части месторождения, а серые преобладают над двумя другими разновидностями в западной части.

Пески мелкозернисты. В черных песках преобладает фракция меньше 0,25 *мм* в диаметре, а в серых чаще встречается фракция 0,25—1 *мм*.

В результате минералогического исследования 938 проб установлено, что в песках содержатся титаномагнетит, ильменит, магнетит, кварц, пироксен, оливин, эпидот, лимонит, роговая обманка, гранат, гематит, сидерит, циркон, апатит и другие минералы. Заметно преобладают магнетит, ильменит и титаномагнетит, причем эти минералы часто срастаются с пироксеном или оливином.

Химический состав разных песков месторождения Итуруп приведен в табл. 15. Характерно очень невысокое содержание ванадия.

Таблица 15

Химический состав песков месторождения Итуруп
(738 проб)

Литологическая разность	Содержание TiO_2, %	Число проб	Содержание V_2O_5, %	Число проб
Черные	5,6	261	0,23	261
Серые	2,4	370	0,10	370
Белые	1,13	82	0,03	82
Бурые	1,46	18	0,03	18

Генезис Итурупского месторождения довольно несложен. Источниками обогащения песков титановыми минералами большинство исследователей считают пемзы свиты «Белых скал» и четвертичные террасы.

В пемзах и других вулканогенных породах свиты «Белых скал» содержится до 10% магнитной фракции, сложенной преимущественно титаномагнетитом. Многочисленные временные потоки, размывая эти отложения, откладывают на их поверхности струйки шлихов титаномагнетита.

Местами роль аккумулятора тяжелых минералов играли четвертичные террасы, залегающие на свите «Белых скал». В свою очередь, разрушаясь, они также поставляют материалы в береговые россыпи; происходит двойное обогащение.

Возникновение участков побережья, на которых особенно интенсивно накапливаются тяжелые минералы, объясняется благоприятным сочетанием многих условий. Процессу образования россыпи несомненно способствовали: сложная конфигурация береговой линии; наличие Ручарской долины, соединяющей берега Охотского моря и Тихого океана, и частые ветры вдоль нее; постоянное действие течения, примерно параллельного берегу и направленного от пос. Рейдового к пос. Парусному.

По данным В. В. Михайлова и С. В. Шаврина (1959), изучивших возможность промышленного использования руд описанной россыпи, курильские пески хорошо агломерируются и из них могут быть получены высокотитановые шлаки и ванадиевые чугуны.

Помимо этой россыпи, на том же острове И. И. Кутушенок (1959)

описал аналогичные рудопроявления в районах бухты Касатка, а также в Ручарской долине, на Тихоокеанском побережье.

Кроме того, семь залежей магнетитовых песков, содержащих от 0,5 до 1,2% V_2O_5, обнаружены на о-ве Кунашир. Известны аналогичные рудопроявления и на Сахалине, а также в Приморье и Хабаровском крае, однако последние, по существу, не обследовались на ванадий.

Урекское месторождение магнетитовых песков

Урекское месторождение расположено в Западной Грузии, в Махарадзевском районе, на Черноморском побережье (по данным Л. И. Гогитидзе и др.). Россыпь локализуется между реками Супса и Натанеби. Это пляж, шириной 20—50 *м*, вытянутый вдоль берега моря и к востоку постепенно переходящий в полосу дюн и болотно-глинистые отложения. Повсеместно пляжевые пески, мощность которых достигает 20—22 *м*, содержат магнетит, амфиболы и пироксены. Содержание магнетита в песках колеблется от 0,1 до 0,23%.

Источником магнетита в песках побережья скорее всего являются андезито-базальты и биотитовые туфы Аджаро-Имеретинского хребта, в которых содержится много титановых минералов. Реки размывали этот материал и переоткладывали магнетит на побережье. Море завершало образование россыпи.

Ванадиеносные магнитные пески, сходные с песками района Супса-Натанеби, распространены от границ Турции до Гагр, вдоль всего Кавказского побережья Черного моря.

Россыпи Ленкорани

По побережью Каспийского моря, на территории Ленкоранского и Астаринского района Азербайджанской ССР почти повсеместно прослеживается полоса магнетитовых пляжевых песков. Содержание ванадия в песках колеблется от 0,03 до 0,4%.

Источником сноса для этих песков являются базальты, туфы и туфобрекчии Кавказа, содержащие 0,03—0,07% V_2O_5. В целом запасы ванадия невелики и не подсчитывались.

Россыпи Японии

Многочисленные месторождения ванадиеносных железотитанистых песков, генетически весьма сходных с россыпями острова Итуруп, известны в Японии (рис. 9).

Наиболее древние и промышленно освоенные рудники расположены на о-ве Хонсю. Здесь выделяются три крупные железо-ванадиевые провинции, расположенные в префектурах Аомори, Ивате и Симане.

В районе Кавасаки — Кудзи (префектура Ивате) в холмистой местности, в 8,5 *км* от прибрежного города Кудзи, давно разрабатывается месторождение титаномагнетитовых песков, связанных с плейстоценовыми отложениями (Making, 1927). Железистые пески залегают в горах на высоте 240 *м* над уровнем моря. Месторождение вытянуто вдоль древней береговой полосы, уровень которой был выше современной. Максимальные мощности продуктивного горизонта отмечены вдоль плейстоценового берега; по направлению к морю они быстро уменьшаются. Хотя местами мощность железистого песка достигает 22,5 *м*, в среднем она редко превышает 3 *м*.

Месторождение разведано на 24 *км* в длину и 1,2 *км* в ширину. Руда состоит из тонких зерен титаномагнетита с примесью лимонита, кварца и других силикатов. Содержание железа колеблется от 23 до 66%. Ко-

Вторым районом распространения современных и плейстоценовых титаномагнетитовых песков является район Камиката—Самокита, в префектуре Аомори. Здесь большее значение приобретают современные пляжевые россыпи. Запасы их исчисляются в 9 млн. *т* руды, а содержание V_2O_5 в них редко превышает 0,3—0,4%.

В южной части о-ва Хондо, в префектуре Симане, вблизи от городов Кумура и Конон, расположен третий центр развития титаномагнетитовых россыпей, где основная масса месторождений связана с третичными отложениями. Среднее содержание V_2O_5 равно 0,46%. Любопытно, что третичные залежи железистых песков были описаны недавно (Miyamoto, Tokitsu a. oth., 1956) и в префектуре Яманаси, где установлено более 30 обнажений рудоносных отложений. Содержание V_2O_5 в них колеблется от следов до 0,41%.

Богат россыпными месторождениями железа, ванадия и титана о-в Хоккайдо; всего на нем насчитывалось более 100 месторождений железистых песков.

В заливе Утиура здесь разрабатываются довольно крупные современные пляжевые россыпи ванадийсодержащих титаномагнетитов. Наряду с ними Бамба и Игараси (Bamba, Igarashi, 1956) в районе Сикабе описали древние террасы, в песчаных слоях которых накапливается титаномагнетит. Рудоносные слои подстилаются гравелитами и перекрываются тонкими вулканическими туфами. Запасы этих залежей оцениваются в 5 млн. *т* руды, содержащей 15% железа, 2% TiO_2 и десятые доли ванадия.

Весьма своеобразны титаноносные пески месторождений Хомбецу и Сибун, связанные с палеозойскими, сильно деформированными породами, залегающими в зоне смятия (Satoru, Matsumara, 1957).

Россыпные месторождения о-ва Кюсю были исследованы Накасавой и Мариамой (Nakazawa, Maruyama, 1957), которые считают, что скопления титаномагнетитов вдоль северного берега острова могут быть разбиты на три несколько различные генетические группы: 1) береговые россыпи, образование которых связано с деятельностью волн моря; 2) песчаные дюны, в образовании которых наряду с морскими волнами проявилась деятельность ветров; 3) аллювиальные россыпи в устьях и по берегам рек.

Наиболее перспективны с промышленной точки зрения два первые типа скоплений, разрабатываемые здесь железорудными предприятиями. В образцах руд, содержащих 6,33—10,94% Fe, найдено 1—4% TiO_2 и 0,01—0,08% V.

В целом запасы железотитановых песков Японии оцениваются в 195 млн. *т* руды со средним содержанием 13,9% железа. В них содержится 0,3—0,4% пятиокиси ванадия (Москевич, 1959). Таким образом, потенциальные запасы попутно извлекаемой пятиокиси ванадия можно оценить в 50—55 млн. *т*. В последние 15 лет Япония получает из железистых песков ванадий и не только полностью удовлетворяет свои внутренние потребности, но и в небольших количествах экспортирует его в США. Хотя среди ванадиеносных россыпей Японии имеются современные, третичные, мезозойские и даже палеозойские образования различного генезиса, наибольшее практическое значение имеют прибрежноморские современные залежи. Их пространственное положение четко связывается с конфигурацией современной береговой линии, а источником питания для них скорее всего служили верхнепалеозойские основные интрузии и связанные с ними железо-ванадиевые скопления или третичные основные лавы и другие вулканические породы.

Вторым районом распространения современных и плейстоценовых гитаномагнетитовых песков является район Камиката—Самокита, в префектуре Аомори. Здесь большее значение приобретают современные пляжевые россыпи. Запасы их исчисляются в 9 млн. *т* руды, а содержание V_2O_5 в них редко превышает 0,3—0,4%.

В южной части о-ва Хондо, в префектуре Симане, вблизи от городов Кумура и Конон, расположен третий центр развития титаномагнетитовых россыпей, где основная масса месторождений связана с третичными отложениями. Среднее содержание V_2O_5 равно 0,46%. Любопытно, что третичные залежи железистых песков были описаны недавно (Miyamoto, Tokitsu a. oth., 1956) и в префектуре Яманаси, где установлено более 30 обнажений рудоносных отложений. Содержание V_2O_5 в них колеблется от следов до 0,41%.

Богат россыпными месторождениями железа, ванадия и титана о-в Хоккайдо; всего на нем насчитывалось более 100 месторождений железистых песков.

В заливе Утиура здесь разрабатываются довольно крупные современные пляжевые россыпи ванадийсодержащих титаномагнетитов. Наряду с ними Бамба и Игараси (Bamba, Igarashi, 1956) в районе Сикабе описали древние террасы, в песчаных слоях которых накапливается титаномагнетит. Рудоносные слои подстилаются гравелитами и перекрываются тонкими вулканическими туфами. Запасы этих залежей оцениваются в 5 млн. *т* руды, содержащей 15% железа, 2% TiO_2 и десятые доли ванадия.

Весьма своеобразны титаноносные пески месторождений Хомбецу и Сибун, связанные с палеозойскими, сильно деформированными породами, залегающими в зоне смятия (Satoru, Matsumara, 1957).

Россыпные месторождения о-ва Кюсю были исследованы Накасавой и Мариамой (Nakazawa, Maruyama, 1957), которые считают, что скопления титаномагнетитов вдоль северного берега острова могут быть разбиты на три несколько различные генетические группы: 1) береговые россыпи, образование которых связано с деятельностью волн моря; 2) песчаные дюны, в образовании которых наряду с морскими волнами проявилась деятельность ветров; 3) аллювиальные россыпи в устьях и по берегам рек.

Наиболее перспективны с промышленной точки зрения два первые типа скоплений, разрабатываемые здесь железорудными предприятиями. В образцах руд, содержащих 6,33—10,94% Fe, найдено 1—4% TiO_2 и 0,01—0,08% V.

В целом запасы железотитановых песков Японии оцениваются в 195 млн. *т* руды со средним содержанием 13,9% железа. В них содержится 0,3—0,4% пятиокиси ванадия (Москевич, 1959). Таким образом, потенциальные запасы попутно извлекаемой пятиокиси ванадия можно оценить в 50—55 млн. *т*. В последние 15 лет Япония получает из железистых песков ванадий и не только полностью удовлетворяет свои внутренние потребности, но и в небольших количествах экспортирует его в США. Хотя среди ванадиеносных россыпей Японии имеются современные, третичные, мезозойские и даже палеозойские образования различного генезиса, наибольшее практическое значение имеют прибрежноморские современные залежи. Их пространственное положение четко связывается с конфигурацией современной береговой линии, а источником питания для них скорее всего служили верхнепалеозойские основные интрузии и связанные с ними железо-ванадиевые скопления или третичные основные лавы и другие вулканические породы.

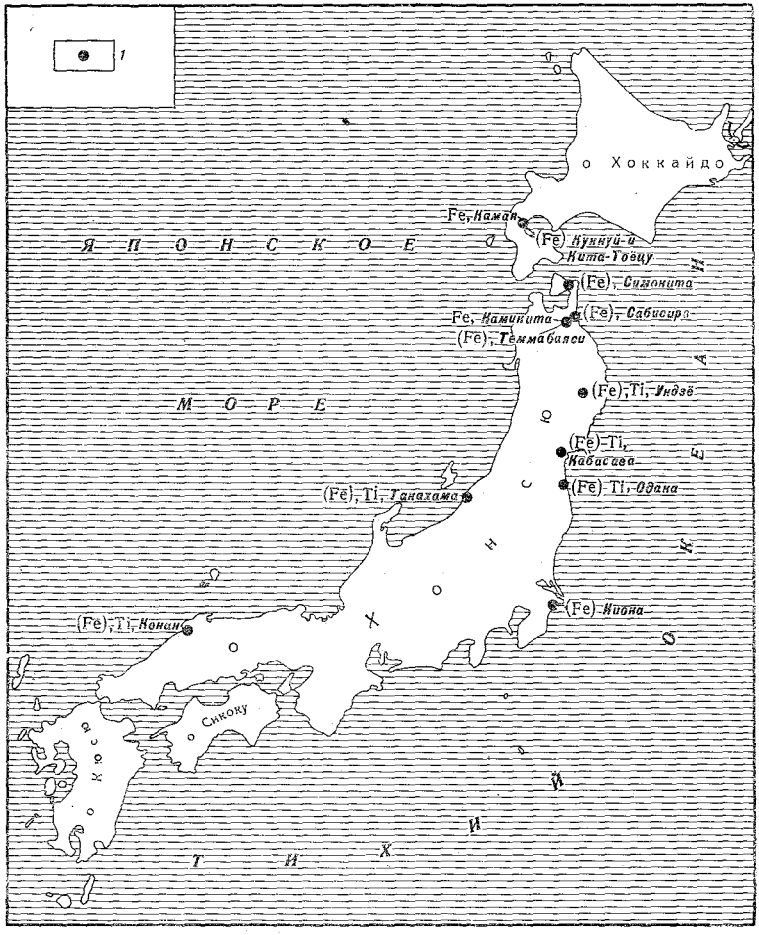


Рис. 9. Расположение месторождений железистых песков Японии

1 — месторождение железистых песков

личество двуокиси титана равно 12—14%; кроме того, в руде обнаружено около 0,2% ванадия и небольшой процент золота. Максимальные содержания металлов приурочены к нижней части пласта. Подошвой его служат непродуктивные слои песка и гравия или коренные породы.

Весьма удобно для разработки открытым карьером горизонтальное залегание и небольшая мощность вскрыши (3—15 *м*). Запасы этого месторождения определяются в 100 млн. *т* песков. На территории префектуры Ивате известны типичные прибрежноморские россыпи, связанные с современной береговой линией.

Источником сноса для железистых песков могли служить палеозойские и мезозойские интрузии перидотит-серпентинитов, пироксенитов и габбро, широко распространенные в горах Китаками. По данным Миамото и Марияма (Miyamoto, Maruyama, 1959), в толще палеозойских отложений той же префектуры встречены месторождения титаномагнетитов, содержащих до 0,19% V_2O_5, которые также могли служить поставщиком терригенного титаномагнетита. Наконец, нельзя сбрасывать со счета, в качестве возможного источника железистых минералов, многочисленные основные вулканические породы мезо-кайнозоя, широко развитые на площади всего о-ва Хондо.

Россыпи Новой Зеландии

Ванадийсодержащие титано-магнетитовые пески широко распространены в Новой Зеландии. Наибольший интерес представляют современные прибрежные пески и дюны северного острова Таранаки. Они протягиваются узкой полосой вдоль западного берега от широты Окленда на севере до устья р. Патеа на юге.

Особо перспективные участки россыпи образуются в устьях рек Ванганцы, Патеа, Макау, Авакино, Маракопа и особенно вблизи от озера Тахароа. Очевидно, именно в этих участках усилия морских волн интерферируют с деятельностью речных потоков и ветра, что и приводит к скоплению полезных компонентов.

В районе р. Ванганци Финч (Finch, 1947) определил запасы титано-железистых песков в 69 млн. *т*. Запасы рудоносных песков в районе р. Патеа, по Мезону (Mason, 1945), составляют 14 млн. *т* с содержанием 53,4% Fe и 0,3% V_2O_5. Никольсон и Фиффа (Nicholson and Fyfe, 1958) обнаружили на берегу озера Тахароа около 173 млн. *т* железистых песков, содержащих 58% V.

Во всех концентратах этих месторождений преобладает титаномагнетит, содержащий около 0,2—0,4% V_2O_5. Ильменит, встреченный вместе с титаномагнетитом, содержит только 0,05—0,15% V_2O_5. Источник тяжелых минералов, обогащающих прибрежные отложения о-ва Таранаки, неясен. Некоторые исследователи называют источником титаномагнетитов подстилающие осадочные породы, но это, очевидно, не отвечает на вопрос, а лишь отдаляет его решение.

Следует подчеркнуть, что пляжевые пески южного острова Новой Зеландии обогащены ильменитом, практически не содержащим пятиокиси ванадия (Nicholson, Cornes, 1958). Вполне вероятно, что причиной возникновения скоплений железистых минералов, обогащенных ванадием, явилось разрушение основных лав постплиоценового возраста. Последние наиболее широко распространены именно на северном острове архипелага и пользуются незначительным распространением на юге.

Хотя месторождения ванадиеносных песков Новой Зеландии и обладают сравнительно крупными запасами, они в промышленных масштабах не разрабатываются. Опыты, проведенные в университете Виктория, показывают, что с помощью магнитной сепарации из них очень легко можно получить концентрат с содержанием V_2O_5, равным 2—3%.

Россыпи Италии

В Италии отсутствуют крупные месторождения ванадия. Поэтому здесь разрабатываются россыпные месторождения ванадиеносных титаномагнетитов, которые в других странах были бы признаны некондиционными.

Согласно данным В. Н. Котляра, Б. В. Кристального (1958), Сильвестро (Silvestro, 1957), К. В. Потемкина, А. Н. Спицына (1963), россыпи расположены на побережье Тирренского моря, между Римом и Неаполем, вблизи от поселков Неттуно, Бельтурно, Ладисполи. Здесь участки побережья слагаются толщей четвертичных туфов, образование которых связано с деятельностью Везувия и других вулканов. Продукты разрушения и выветривания туфов и других вулканических пород слагают пляжевые пески, содержащие от 6 до 10% магнетита. Запасы ильменита составляют 52 тыс. *т*, а магнетита — 36 тыс. *т* при общих запасах железистых песков, оцененных в 600 тыс. *т*.

В результате магнитного обогащения титаномагнетитовых песков Ладисполи получаемый концентрат содержит 60—62% Fe; 3,7—5,2%

TiO_2; 0,16—0,39% V_2O_5. Запасы ванадия не подсчитывались. Весьма сходные по составу и условиям залегания россыпи титаномагнетитов известны на Адриатическом побережье Албании.

Россыпи Индии

Несколько отличны, по-видимому, от описанных выше, россыпные месторождения Индии, хотя данных в отношении титаномагнетитовых песков этой страны опубликовано мало.

Общеизвестно, что Индостан является крупнейшей провинцией россыпных месторождений ильменита, монацита, циркона и других устойчивых минералов. Здесь, вдоль западного и восточного побережья, расположены многочисленные прибрежно-морские россыпи (Малышев, 1957).

Особенно крупные скопления тяжелых минералов известны на двух участках штата Керала (Траванкор-Кочин), расположенного в юго-западной части полуострова. Эти всемирно известные россыпи ильменита, монацита, циркона и силлиманита описаны в работах И. И. Малышева (1957), В. Н. Котляра и Б. В. Кристального (1958), К. В. Потемкина и А. Н. Спицына (1963), собравших и обобщивших по этому вопросу огромную литературу. Следует отметить, что эти россыпи обладают практически неисчерпаемыми запасами тяжелых минералов, причем содержание ильменита в них достигает 65% тяжелой фракции.

По данным Гильсона (Gillson, 1949), ильмениты россыпей штата Керала содержат от 0,23 до 0,30% V_2O_5.

Расположенные в северо-западной части Индостана прибрежно-морские россыпи района Бомбея, помимо ильменита, заключают в себе магнетит, содержащий ванадий. Тяжелая фракция песков состоит здесь из 55,53% магнетита и 34,67% ильменита.

Любопытно, что поставщиком магнетита и ильменита в этом районе является мощная кора выветривания, развитая на базальтовых траппах.

Весьма перспективны в отношении ванадия прибрежно-морские россыпи восточного побережья Индии (район Висакхапатнам). Они генетически и пространственно связаны с крупными коренными месторождениями титаномагнетитов, содержащими до 2% V_2O_5 в виде богатого ванадием магнетита-кульсонита. Эти коренные месторождения приурочены к интрузиям габбро и анортозитов, прорывающим архейскую толщу.

По данным Магадевана и Рэо (Mahadevan, Rao, 1950), в районе Висакхапатнам встречены несколько пластов пляжевых песков, содержащих 36% ванадиеносного магнетита, 15% граната, 5,5% ильменита, 3% монацита, 0,6% циркона и другие тяжелые минералы. Запасы участка оцениваются в 37 000 *т* магнетита и 5700 *т* ильменита.

Общие сведения о ванадийсодержащих россыпях

Помимо описанных россыпных месторождений титаномагнетитов, содержащих ванадий, аналогичные или сходные образования известны в Британской Колумбии (Gunnig, Carlisle, 1944), на Тихоокеанском побережье США (Moorhouse, 1938), в Сьерра-Леоне и других местах. Запасы наиболее крупных россыпей ванадийсодержащих минералов приведены в табл. 16. Следует иметь в виду, что данные по многим месторождениям весьма отрывочны, неполны и обладают разной достоверностью. Так, например, заведомо занижены запасы ванадия в титаномагнетитовых россыпях Индии, где не учитывались россыпи Бомбея и месторождения ванадийсодержащего ильменита. Тем не менее очевидно, что максимальные количества ванадия накапливаются в прибрежно-морских россыпях; значительно менее перспективен тип аллювиальных россыпей.

Таблица 16

Запасы россыпных месторождений ванадийсодержащих минералов, *т*

Россыпи	Запасы титановых минералов в тыс. *т*	Запасы V_2O_5 в тыс. *т*
Прибрежно-морские россыпи о-ва Хондо, Япония	—	50 000
Кавасаки — Кудзи	100 000	—55 000
Камиката — Самокита	9 000	—
Прибрежно-морские россыпи о-ва Таранаки, Новая Зеландия		
Ванганци	69 000	—
Патеа	14 000	—
Тахароа	173 000	—
Прибрежно-морские россыпи Ладисполи, Италия	88 (пески)	—
Прибрежно-морские россыпи Висакхапатнам (восточная часть полуострова), Индия	42,7 (пески)	—

Весьма типична для россыпных месторождений ванадия тесная пространственная связь с определенным источником сноса. Близкое расположение ванадиеносных россыпей от коренных пород, несущих титано-ванадиевую минерализацию, обусловлено относительной неустойчивостью основного носителя ванадия — титаномагнетита.

Действительно, как на это указывал В. П. Батурин (1947), в изверженных породах магнетит встречается гораздо чаще ильменита. По Лису и Миду (Leith a. Mead, 1935), в среднем минералогическом составе изверженных пород магнетит содержится в количестве 3,15% тогда как ильменит вместе с титанитом едва составляет 1,45%.

В осадочных породах соотношения между этими двумя минералами резко меняются. Ильменит присутствует в тяжелых фракциях любой породы и особенно часто накапливается в прибрежно-морских россыпях, наряду с такими устойчивыми минералами, как циркон, монацит, дистен и др. Что касается магнетита, то он обычно довольно редок и лишь локально образует значительные скопления.

Своеобразное перераспределение этих минералов в осадочном процессе связывается с относительной неустойчивостью магнетита и очень большой устойчивостью ильменита в ходе физического и химического выветривания. Фрейзе (Freise, 1931), экспериментально изучавший изнашиваемость минералов в процессе механического переноса, определил устойчивость магнетита в 380, ильменорутила в 390, а рутила в 455 условных единиц. Однако в той же работе автор показывает, что механическая изнашиваемость магнетита во многом зависит от его выветрелости. Так, совершенно свежий магнетит имеет устойчивость в 380, очень слабо выветрелый — 320, а выветрелый до трещиноватости — 260 условных единиц [1]. Приведенные чисто экспериментальные данные во многом объясняют присутствие титаномагнетита преимущественно в россыпях ближнего сноса.

Среди всех известных ванадиеносных россыпей титаномагнетитов можно выделить три несколько различные в генетическом отношении группы.

К первой группе относятся аллювиальные россыпи ближнего сноса, пространственно связанные с коренными месторождениями ванадийсодержащих титаномагнетитов. Их главные поисковые признаки — наличие в районах титаномагнетитовых руд гипогенного происхождения и широкое распространение речной сети или древних аллювиальных

[1] За 100 единиц в работе Фрейзе (Freise, 1931) была принята устойчивость красного магнитного железняка.

отложений. Месторождения этой группы могут быть обнаружены в первую очередь в таких титаноносных провинциях СССР, как Урал, Кольский полуостров, Украинский кристаллический щит, Забайкалье и т. п. (Малышев, 1957).

Ко второй группе принадлежат прибрежно-морские россыпи, в которых оруденение связано с современными или древними основными вулканическими породами (базальты и их туфы, пемзы, андезито-базальты), содержащими повышенные количества ванадийсодержащих титановых минералов.

В геохимической части работы было показано, что ванадий накапливается в основных эффузивных породах, где он ассоциирует с железом. Сходным образом ведет себя титан, что было недавно показано И. И. Малышевым (1957), а также И. И. Абрамовичем и Е. Б. Высокоостровской (1963); этот элемент также накапливается в производных базальтовой магмы.

Повышенные содержания магнетитов были обнаружены в основных продуктах новейшего вулканизма В. И. Финько (1964). В древних основных лавах Северного Казахстана Ф. А. Летников и др. (1964) встретили породы, содержащие до 30% магнетита.

Если к сказанному добавить, что в титаномагнетитах Урала Д. С. Штейнберг и В. Г. Фоминых (1962) установили прямую зависимость между TiO_2 и V_2O_5, то станет очевидным, что наиболее высокие содержания ванадийсодержащих магнетитов следует связывать с продуктами основного вулканизма. С этой точки зрения особый интерес представляют современные вулканогенные образования Тихоокеанского пояса, протягивающиеся от Чукотки и Камчатки через Курилы, Японию, Филиппинские и Молуккские о-ва, к островам Малайского архипелага. Именно здесь и распространены титаномагнетитовые россыпи, генетически связанные с основными вулканогенными породами.

Нужно отметить, что иногда процесс формирования россыпи данного типа может быть связан не только с размывом, вторичным обогащением и переотложением ванадиеносного титаномагнетита, но и с дополнительным привносом вулканического титаномагнетита непосредственно из вулканических очагов (Страхов, 1954).

Большой интерес представляют материалы Ниб (Neeb, 1943) по осадкам Малайского архипелага. На островах Ява, Бали, Целебес, Флорес распространены вулканы, частью действующие и ныне, а частью извергавшиеся в недалеком прошлом. На рис. 10, *а* показано распространение вулканических илов, илов с большой примесью вулканического пепла и илов со слабой примесью вулканического пепла в современных морских осадках этого района. На рис. 10, *б* приводится распределение магнетита и хромита в тех же отложениях. Обе карты удивительно похожи, что позволяет предполагать возможность поступления магнетита в виде выбросов вулканических извержений.

Для поисков современных пляжевых россыпей ванадиеносных магнетитов в СССР наиболее перспективны Камчатка, Курильские о-ва, Приморье, Сахалин и Дальний Восток. В этих районах несомненно уже имеются перспективные участки (Катушенок, 1959), которые нуждаются в проведении поисковых и разведочных работ.

Кроме того, можно встретить прибрежно-морские россыпи этого типа на Черноморском и Каспийском побережьях Кавказа.

Особого внимания требуют к себе районы проявления древнего основного вулканизма, такие как Казахстан, Урал, некоторые районы Тянь-Шаня. Здесь, возможно, скрываются погребенные морские россыпи ванадиевых титаномагнетитов, связанных с вулканизмом.

Третий тип россыпных месторождений представляет собой также прибрежно-морское образование, но связанное с коренным источником

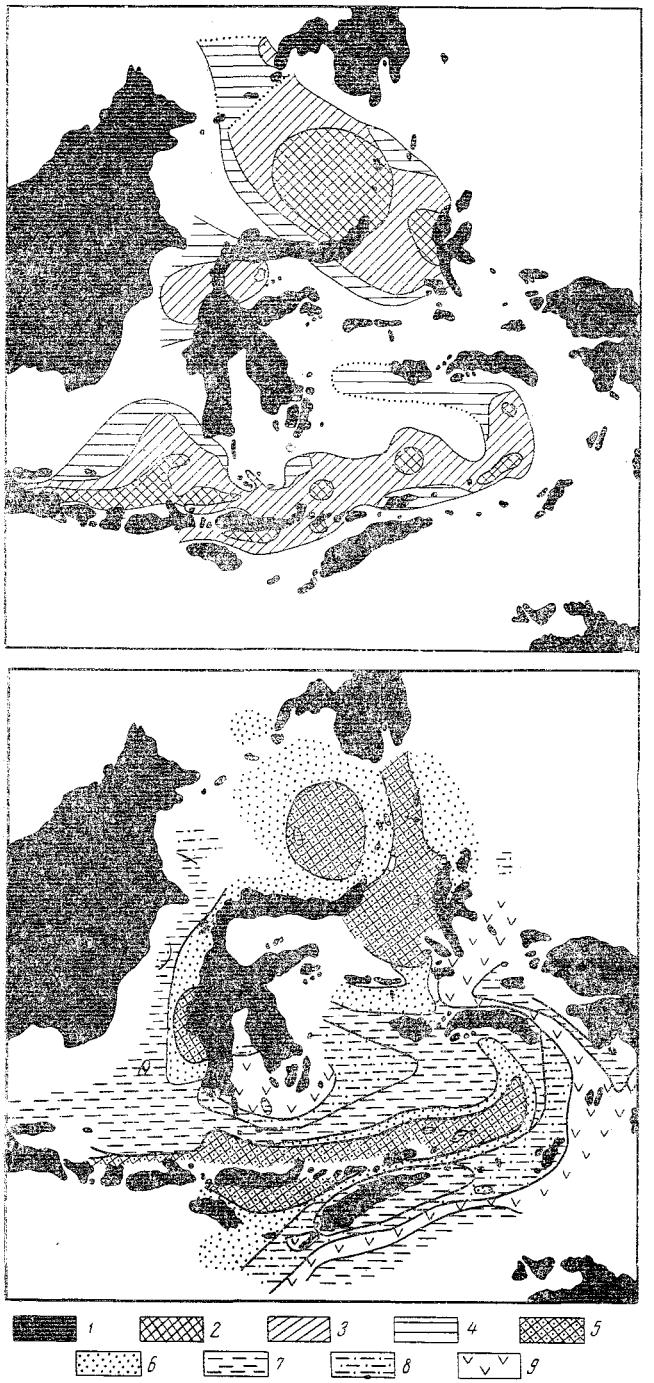


Рис. 10. Карты распределения эффузивного материала (*а*), магнетита и хромита (*б*) (по Neeb, 1943)

1 — силуэты островов; *2* — вулканические илы; *3* — илы с большой примесью вулканического материала; *4* — илы с малой примесью вулканического материала. Примесь магнетита и хромита в илах (%): *5* —1—4; *6* —0,5—1; *7* —1,0—0,5; *8* — менее 0,1; *9* — нет

не непосредственно, а через кору выветривания. В этом случае, очевидно, не обязательна концентрация ванадийсодержащего магнетита в исходных коренных породах. Благодаря вторичному обогащению в коре выветривания происходит аккумуляция магнетита и последующее его переотложение в прибрежных участках моря. Этот тип значительно более сложен и изучен несравненно хуже. Возможно, к нему относятся некоторые ванадиеносные россыпи Индии.

КОНЦЕНТРАЦИИ В ЖЕЛЕЗНЫХ РУДАХ

Наиболее крупные промышленные концентрации ванадия связаны с оолитовыми железными рудами («минеттами») Франции и ФРГ, а также с оолитовыми рудами Керченского и Колпашевского месторождений СССР. С точки зрения попутного извлечения этого металла, руды Керченского железорудного месторождения изучались многими исследователями (Лурье, Дричек, 1933; Дричек, Черноусов, 1933 и др.). Была построена и опробована полузаводская установка для получения ванадия, но по технологическим причинам в настоящее время ванадийсодержащие руды Керчи в СССР не используются.

В «доггеровских» рудах провинции Баден (ФРГ) содержания V_2O_5 колеблются от 0,07 до 0,2%, а запасы пятиокиси ванадия немецкими геологами определяются в 325 тыс. *т*. Накануне второй мировой войны из железных руд и медистых сланцев Германии добывалось до 1300 *т* ванадия в год. В минеттовых рудах Франции запасы не подсчитывались, но содержания V_2O_5 не уступают содержаниям немецких месторождений. Из шлаков этих руд, содержащих до 2% пятиокиси ванадия, этот элемент еще в 70-х годах прошлого века добывался в промышленных масштабах на заводах Креза.

Описание крупнейших железорудных месторождений и сведения о их происхождении можно найти в работах К. И. Богдановича (1912), В. А. Обручева (1935), Л. В. Пустовалова (1933, 1940, 1957), Б. П. Кротова (1942, 1953), Н. М. Страхова (1947, 1960), Д. П. Сердюченко (1960), Халлимонда (Hallimond, 1925), Кайе (Cayeax, 1922) и других.

Было предложено много генетических схем и классификаций осадочных железорудных месторождений, однако далеко не все они равным образом пригодны для характеристики распределения интересующего нас элемента.

Содержания ванадия в железных рудах СССР и ряда других стран, заимствованные главным образом из литературных источников, приведены в табл. 17. Анализ таблицы может не только помочь охарактеризовать поведение ванадия в железорудном процессе, но и наметить геохимические границы различных классификационных групп.

Первой наиболее важной естественной границей является различие между остаточными железными рудами, образовавшимися в результате выветривания основных изверженных (серпентиниты и змеевики) и вулканогенных (базальты) пород и осадочными, возникшими в результате осаждения железа и сопутствующих ему компонентов в различной физико-географической обстановке. Количество ванадия в остаточных месторождениях редко превышает кларк этого элемента.

Для остаточных или латеритных руд весьма характерно обогащение хромом, кобальтом, никелем и рядом других элементов, типичных для коренных, подстилающих руд и выветривающихся пород. Так, все железистые латериты Урала относятся к категории природно-легированных руд. Весьма характерно присутствие в этих образованиях обломков магнетита, гематита, ильменита и хромшпинелидов (Миллер, 1959). Естественно, что распределение этих минералов внутри железорудной залежи в значительной мере обусловлено составом подстилающих руды

Таблица 17

Распределение ванадия в месторождениях железных руд

Месторождение железных руд	Подстилающие породы, описанные различными исследователями	Содержание V, %	Автор
Остаточные или латеритные			
Елизаветинское, триас-юра, Урал	Серпентиниты (Копченова, 1934)	Не обн.	Е. В. Копченова (1934)
Серовское, юра, Урал	Серпентиниты, продукты их выветривания, сланцы (Сердюченко, Глебов, 1964)	Следы — 0,015—0,01	В. Я. Миллер (1959), по данным Г. С. Момджи и др.
Ново-Киевское, юра, Урал	Серпентиниты (Левина, 1939)	0,003	По данным Г. С. Момджи и др.
Орско-Халиловское, юра, Урал	Серпентиниты, их кора выветривания (Кротов и др., 1942)	0,001—0,02 Не обн.—0,023 ср. 0,004 (0,044)	Е. В. Копченова (1934) А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935) Берг, 1937.
Континентальные осадочные			
Окисные руды			
Кончеозеро, современное	Глинистые илы, пески, диатомовый ил (Копченова, 1934)	0,04	А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935)
Укшеозеро, современное	—	0,03—0,04	То же
Сегозеро, современное	—	0,02—0,05	» »
Алапаевское, юра, Урал	Известняки, доломиты, глины (Кротов и др., 1942)	Не обн.	Е. В. Копченова (1934)
Липецкое, юра, Европейская часть СССР	Известняки, глины (Пустовалов и др., 1933)	(0,005—0,015) 0,008—0,010	Е. В. Копченова (1934), А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935)
		Не обн.—0,056	По данным А. В. Осокина
		Не обн.—0,044	В. Н. Холодов, 1968
Тульское, юра, Европейская часть СССР	Песчано-глинистые отложения (Пустовалов и др., 1933)	(0,011—0,022) 0,01—0,02	Е. В. Копченова, 1934, А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935)
Лисаковское, палеоген-неогеновые отложения, Казахстан	Пески, глины, суглинки (Яницкий, 1960)	(0,08—0,11)	А. Ю. Поляков (1959)
Аятское, палеоген-неогеновые отложения, Казахстан	Пески, глины, суглинки Сердюченко, Глебов, 1964)	0,05—0,13 (0,11—0,137)	По данным Г. С. Момджи и др., А. Ю. Поляков (1959)
Талды-Эспе, Кок-Булак и другие месторождения Приаралья, олигоцен	Пески, глины, суглинки (Формозова, 1959)	0,02—0,2	По данным Г. С. Момджи и др.
Сидериты			
Приокские месторождения, пермские	Доломиты, глины (А. К. Белоусов, 1933)	Не обн.	А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935), Е. В. Копченова (1934)
Горьковская и Кировская области, пермь	Песок, глина (Копченова, 1934)	То же	
Северный Кавказ, юра	Известняки (Пустовалов и др., 1933)	» »	В. Н. Холодов, 1968
Морские осадочные оолитовые руды			
Керченское, неоген	Ракушняки (фалены), глины (по данным Кантора)	(0,03) (0,016—0,143)	По данным А. Огневой, В. А. Зильберминц, Е. В. Рожкова, 1928
		0,01—0,06	С. В. Константов и др. (1933)
		0,05—0,08	По данным М. И. Кантор
		ср. 0,05—0,06	По данным А. У. Литвиненко
		0,057—0,65	В. Ф. Малаховский (1956)
		(Не обн.—0,06)	В. Н. Холодов (1968)

Таблица 17 (окончание)

Месторождение железных руд	Подстилающие породы, описанные различными исследователями	Содержание V, %	Автор
Хоперское, верхний мел, СССР	Кварцевые пески, песчаники, мел (Годлевский, 1932)	(Следы — 0,003	М. Н. Годлевский (1932)
		0,02—0,03	А. Д. Архангельский, Е. В. Копченова (1935)
Колпашевское, верхний мел — олигоцен, СССР	Песчаники, алевролиты, пески, глины (Казанский, 1960)	0,2—0,3	По данным Г. С. Момджи и др. М. П. Нагорский, 1958
Уобан, ордовик, Нью-Фаундленд (Канада)	Песчаники и глинистые сланцы (Hayes, 1931)	0,08	Yost (1932)
		0,05	Deans (1948)
Нордгемптон, лейас, Англия	Пески, песчаники, глины, мергели (Сердюченко, Глебов, 1964)	0,03—0,05	Deans (1948)
		0,05	Landergreen (1948)
Кливленд, лейас, Англия		(0,044)	Hallimond (1925)
Фродингем, лейас, Англия		0,07	Deans (1948)
Лотарингия (миннетовые руды), юра, Франция, ФРГ	Песчаники (Cayeux, 1922)	0,05	Landergreen (1948)
		(0,03—0,05)	Deans (1948)
		(0,066—0,10)	Blum (1900)
		(0,04—0,08)	Yost (1932)
		(0,38—0,11)	Mockebur (1959)
Анжу, ордовик, Франция		0,06	Deans (1948)
Рудные горы, пермотриас, ЧССР	Песчаники	0,01—0,1	Pecho, 1955
Социалистическая Республика Румыния		0,057	Savul, Botez (1951)
Вулканогенно-осадочные морские			
Лаин-Диль, девон, ФРГ	Эффузивы, песчано-глинистые породы, известняки	Следы —0,08	Lange (1957)

Примечание. Цифры в скобках пересчитаны с V_2O_5.

коренных пород. Так, например Г. Н. Киселев (1963), изучивший геохимические особенности руд Аккермановского месторождения, показал, что руды, залегающие на глинах, содержат значительно больше ванадия, чем руды, залегающие на известняках. По-видимому, значительная часть ванадия в остаточных месторождениях связана не с минералами железа, а с обломочными и глинистыми составляющими руд.

Осадочные руды, в отличие от остаточных, содержат более высокие количества ванадия, причем в них этот элемент либо сорбирован гидроокислами (Копченова, 1934; Щербак), либо образует с железом труднорастворимый ванадат (Краускопф, 1958; Goldschmidt, 1954).

Любопытно, что граница между остаточными или латеритными и осадочными образованиями не менее отчетливо проявляется в бокситах и марганцевых рудах. Так, например, остаточные бокситы содержат V_2O_5 в количестве, близком к кларковому, тогда как в переотложенных бокситах содержание пятиокиси ванадия возрастает в два-три раза.

Второй геохимической границей, разделяющей несколько различные концентрации ванадия в железных рудах, является рубеж между континентальными и морскими железорудными залежами. Действительно, в континентальных образованиях, т. е. в озерных, болотных и аллювиальных рудах содержание V_2O_5 меняется чрезвычайно прихотливо (от следов до 0,2, в среднем не превышая сотых долей процента). При этом в древних озерных рудах типа тульских и липецких залежей, а также в сидеритах континентальных водоемов ванадий практически отсутствует; в современных озерных рудах среднее содержание пятиокиси ванадия

достигает 0,03%, а в аллювиальных железных рудах Аятского месторождения, Талды, Эспе и других, концентрации ванадия нередко возрастают до десятых долей процента. В целом континентальные образования отличаются большой пестротой содержаний, что, очевидно, связано с калейдоскопом физико-географических условий, господствующих на континенте.

Совершенно по-другому ведет себя ванадий в морских оолитовых железных рудах СССР (Керченское, Колпашевское месторождения) и Европы (Нортгемптон, Кливленд, Фродингем, Лотарингия, Анжу, Рудные горы). Здесь в целом устанавливаются довольно однообразные содержания пятиокиси ванадия, колеблющиеся от 0,03 до 0,2%. Средние содержания элемента обычно составляют семь-восемь сотых процента. Таким образом, при переходе от континентальных к морским условиям происходит увеличение содержаний ванадия, с одной стороны, и их нивелировка — с другой.

Попутно следует подчеркнуть, что чрезвычайно равномерное распределение элементов-примесей в осадках вообще типично для отложений морских водоемов. Можно предполагать, что относительно высокие, но постоянно встречающиеся содержания TR, Sr и других элементов в фосфоритах возникают вследствие осаждения фосфора различного происхождения (раковины, желваки, пласты и линзы) в обстановке морского водоема и в какой-то мере отражают адсорбционные и кристаллохимические свойства апатита, а также сильно усредненный элементарный состав морской воды. По существу, в данном случае накопление элемента-примеси не зависит от происхождения минерала-носителя. Каким бы путем фосфат кальция ни попал в морской бассейн, он неизменно будет извлекать примеси из морской воды. Поэтому раковинные фосфориты, фосфориты желваковые хемогенные, вулканогенные алюмофосфаты и пластовые фосфориты неясного генезиса содержат одни и те же количества TR, Sr, Pb и других элементов.

В поведении V среди морских железорудных отложений нельзя не усмотреть проявлений того же закона усреднения состава, что действует при накоплении элементов-примесей в морских фосфоритах. Действительно, если сравнить между собой содержания V_2O_5 в рудах, образованных путем нормального морского осадконакопления, с содержанием того же элемента в вулканогенных железных рудах, но тоже образовавшихся в условиях морского водоема (см. табл. 17), можно убедиться в их исключительном сходстве.

Третьей очень важной и принципиально интересной геохимической границей в железных рудах является различие в содержании ванадия среди руд окислительной и восстановительной обстановки. Роль окислительно-восстановительных процессов при формировании состава железных руд была впервые подчеркнута в работах Л. В. Пустовалова (1933), А. Д. Архангельского и Е. М. Копченовой (1935).

Сидериты морского и континентального происхождения в отличие от гидроокислов железа, как правило, ванадия не содержат; обеднены они и рядом других примесей, таких как As, Cr и другие элементы.

Ни в одной пробе сидеритов Урала, Горьковской области, Кавказа (см. табл. 17) не было встречено следов ванадия; не было упоминания о подобных находках и в изученной нами литературе.

Механизм предпочтительной связи трехвалентного железа с ванадием основан, по всей вероятности, на огромной адсорбционной способности гидроокислов железа по отношению к этому элементу и на значительно меньшей ванадиевой сорбционной емкости карбонатов железа.

Если первичная окислительно-восстановительная обстановка играет большую роль в накоплении ванадия в железных рудах, то роль ее в распределении интересующего нас элемента среди бокситов значитель-

но меньше, хотя различия в содержании ванадия в бокситах зоны восстановления и в бокситах зоны окисления все же имеют место.

Так, К. Ф. Терентьева (1959) утверждает, что в ряде месторождений бокситов СССР ванадий концентрируется в темно-серых и черно-бурых, обогащенных органическим веществом разностях. В одном месторождении красные разновидности боксита с высоким содержанием глинозема содержат 0,007%, а в черном боксите с органическим веществом обнаружено 0,022—0,043% ванадия. Повышенное содержание ванадия обнаруживается также в стяжениях пирита с органическим веществом, и если в бокситах содержится 0,002—0,017% V, то в стяжениях количество его увеличивается до 0,06—0,12%.

Керченское месторождение ванадиеносных железных руд

Как это следует из данных, приведенных в табл. 17, наибольший промышленный интерес представляют морские окисно-оолитовые железорудные месторождения, содержащие от 0,01 до 0,12% ванадия. Хорошим примером такого месторождения в СССР может служить Керченский железорудный бассейн.

Керченские железорудные месторождения располагаются в восточной части Крымского полуострова, на берегу Керченского пролива и Азовского моря. Геологическое строение этого района достаточно подробно описано в работах Н. И. Андрусова (1893), В. И. Лучицкого (1922), С. В. Константова и др. (1933), А. Д. Архангельского и др. (1930), М. В. Муратова (1949). В пределах Керченского полуострова большинство исследователей выделяет область погружения крымской мегантиклинали, сложенную преимущественно майкопскими глинами, и складчатую область развития более молодых миоцен-плиоценовых отложений (рис. 11).

Нормальный стратиграфический разрез этой второй, наиболее интересной для нас области изображен на рис. 12. Отложения тарханского, чокракского, караганского, конского горизонтов, а также сарматского, меотического и понтического ярусов представлены чередованием глин, мергелей и карбонатных пород сравнительно небольшой мощности.

Киммерийские отложения, с которыми связано оруденение, в основании сложены пятиметровым пластом зеленовато-серых глин, часто выклинивающимся. Со стратиграфическим несогласием над глинами залегает рудная пачка, представленная оолитовыми гидрогетитовыми или лептохлорит-сидеритовыми железными рудами, переслаивающимися с глинами. Мощность этих рудных отложений колеблется от 5—6 до 22—30 *м*. Рудные отложения перекрываются серыми глинами, песками и песчаниками куяльницкого яруса, постепенно переходящими в суглинки, делювий и террасы четвертичного времени.

В тектоническом развитии полуострова огромную роль играла Крымская мегантиклиналь, палеогеново-мезозойское ядро которой слагает юго-западную, равнинную область (см. рис. 11). И палеогеновое ядро этой структуры, и облекающие ее неогеновые отложения смяты в сложную систему антиклиналей и синклиналей. Еще в работах А. Д. Архангельского и др. (1930) на Керченском полуострове были установлены 51 антиклиналь и 17 синклиналей, большая часть которых принадлежит к области развития неогеновых отложений. Складки группируются в две системы. Северная система структур имеет субширотное простирание, южная — северо-восточное. Обе системы складок пересекаются в районе сочленения Камыш-Бурунской и Эльтиген-Ортельской мульд.

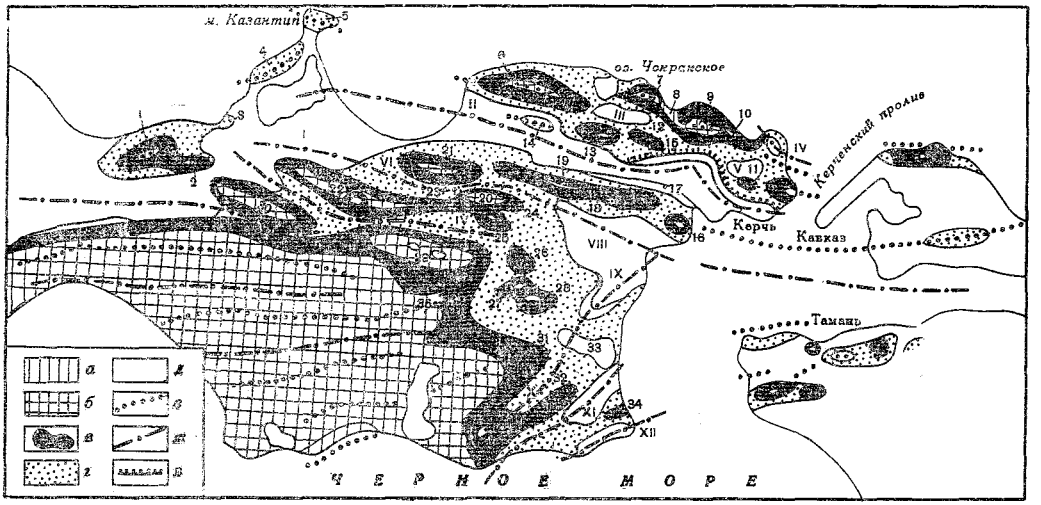


Рис. 11. Схема геологического строения Керченского полуострова, по А. Д. Архангельскому и др. (1930)

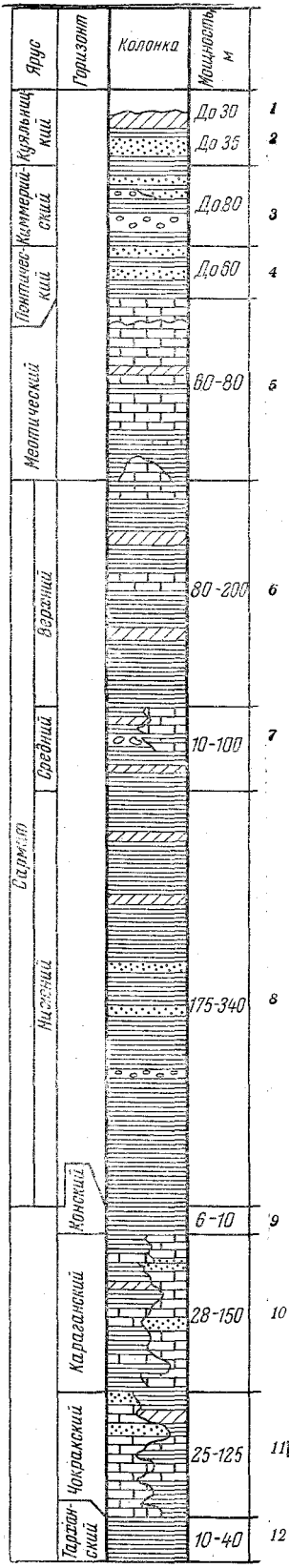
а — верхний мел, палеоцен и эоцен; *б* — ядра антиклинальных структур, сложенных майкопской свитой; *в* — тортонский ярус; *г* — сарматский ярус; *д* — синклинали, выполненные меотисом и плиоценом; *е* — оси антиклиналей: *I* — Чегерчинская, *II*— Салынская, *III*— Кезенская, *IV*— Оссовинская, *V* — Баксинская, *VI* — Ново-Николаевская, *VII* — Петровская, *VIII* — Камыш-Бурунская, *IX*— Эльтиген-Ортельская, *X* — Ахтиарская, *XI* — Яныш-Такыльская, *XII* — Кыз-Аульская; *жс* — оси синклиналей: *1* — Акмонайская, *2* — Семиколодезная (Насырская), *3* — Краснокутская, *4* — Акташская, *5* — Казантипская, *6* — Караларская, *7* — Чокракская, *8* — антиклиналь Широкой балки, *9*— антиклиналь Юракова кута, *10* — Бондаренковская (Булганакская), *11* — Баксинско-Маякская, *12* — Бабчикская, *13* — Бурашская, *14* — Караминская, *15* — Катерлезский купол, *16* — Солдатская, *17* — Восходовская (Джарджавская), *18* — Андреевская (Кошай-Рисинская), *19* — Чанлугарская, *20* — Китайская, *21* — Таганашская, *22* — Слюсаревская (Кармоген-Келечинская), *23* — Чумаш-Такильская, *24* — Сент-Элинская, *25* — Султановская, *26* — Репьевская (Айман-Кую), *27* — Сокольская (Сарайминская), *28* — Алагольский купол, *29* — Сартская, *30* — Коджаларская, *31* — Коп-Кочеленская, *32*— Чорелекская, *33* — Чонгелекская, *34* — Коп-Такильская, *35* — Марфовская; *36* — взбросы

Синклинальные структуры представляют пологие симметричные мульды, причем к самостоятельным синклиналям относятся лишь шесть складок. Самая крупная среди них, Северная синклиналь, подразделяется на три части: на востоке располагается Керченская мульда, западнее — Салынская, а еще западнее Чегерчинская синклиналь.

Вторая по величине Камыш-Бурунская мульда, срезанная обрывом берега моря, имеет почти широтное простирание. Южнее ее расположены Эльтинген-Ортельская и Яныш-Такыльская синклинали. Остальные синклинальные структуры полуострова (Кезенская, Баксинская, Оссовинская и др.) представляют впадины, осложняющие своды антиклиналей за счет выноса из их ядра большого количества глинистых пород в процессе грязевого вулканизма («грязевые кальдеры»).

Киммерийские железные руды распространены только в синклинальных впадинах полуострова. Железорудные месторождения занимают одно из первых мест в СССР по своим запасам и представляют крупнейшую сырьевую базу черной металлургии. Месторождения Керченского полуострова подразделяются на три группы: южную, восточную, западную. Наибольшее промышленное значение имеет южная группа, состоящая из Камыш-Бурунского, Эльтиген-Ортельского и Яныш-Такильского (Кыз-Аульского) месторождений. На базе этих месторождений работает Камыш-Бурунский железорудный комбинат и металлургический завод им. Войкова.

Камыш-Бурунская мульда представляет восточное звено широтной системы впадин; на юге под углом 60° от нее ответвляется другая система



1 — суглинки, глины, пески, илы; 2 — тонкослоистые пестрые сильно песчанистые, белые и пестрые кварцевые пески с фауной Boradia sp.; Boradia acromasuta Lewent. Candona sp., Cythera sp., Baxoconcha impressia Brodv:

3 — а. Верхний горизонт синих глин с прослоями железистых песчаников, переходящих в оолитовые зеленые руды с фауной Dreissensia angusta Rouss., Dreissensia rostriformis Desh. var. Akmanaika Anderus, Dreissensia Teodori Andruss; б. Средний горизонт — оолитовые железные и марганцевые железные руды, пески и песчаники;

4 — верхняя часть — ракушечные известняки; нижняя часть — глины зеленоватые с прослоями детритустовых известняков с фауной Didacna subincerta Andrus; Congeria subromboidea Andrus.; Dreissensia rostriformis Desh;

5 — а. ракушечные песчанистые известняки с прослоями зеленоватых глин с фауной Congeria panticapaea Andrus., Congeria exyrrhyncha Andrus., Syndesmya tellinoides Sinz; б. ракушечные известняки с прослоями глин и мергелей; в. серые глины и мембанипоровые известняки, образующие рифы;

6 — глины светлооливковые, слоистые, с пластами слоистых кремнистых мергелей и оолитовых, конгломератовидных известняков с фауной Mactracaspia Eichw., M. cf. bulgarica Toula var. Nalivkini Kol.;

7 — глины с пластами мергелей, известняка, песков, песчаников с фауной Mactra cf. Vitaliana d'Orb., Mactra Georgei (Baily) Kol., Donax novorossica Sinz., Modiola sarmatica Gat. и др.;

8 — криптомактровые слои, неслоистые глины и кремнистые мергели. Слой с Mactra и Syndesmya — темносерые известковистые, сланцеватые глины с тонкими прослойками песка ракушняка и конкрециями сидерита с фауной Mactra fragilis Lask.; Cryptomactra pseudotellina Andrus., Cardium cf. lithopodolicum Dub., Ervilia podolica Euchw;

9 — глины серые и зеленовато-серые с фауной Spirialis sp., Spaniodontella Aff. Sokolovi Sinz., Sindesmya alba Wood., Spirorbis;

10 — а. фация. А — глины серые, зеленовато-серые с пластами строматолитовых известняков с фауной Spaniodontella pulchelea Baily, Spaniodontella gentilis Eichw. Spaniodontella opisthodon Andrus, б. фация. Б — известняки оолитовые, детритусовые пески и песчаники со сходной фауной;

11. а. фация А — известняки раковинные, мшанковые, детритусовые, конгломераты и пески с типичной чокракской фауной; зеленые глины с фауной Donax tarchanensis Andrus., Corbula gibba Oll., Cerithium Cattleyae Baily, Mohrenstezhia, Hydrobia, Lucina Dujardini Desh., Membranipora; б. фация Б — глины серые с тонкими прослоями моргелей и известняков с фауной Spirialis sp., Cryptodon, Syndesmya sp.;

12 — глина серая песчанистая с прослойками сферосидерита и мергелей с фауной Spiralis sp., Leda prendeli Andrus., Cryptozoon sp.

Рис. 12. Стратиграфический разрез района Керченского железорудного месторождения

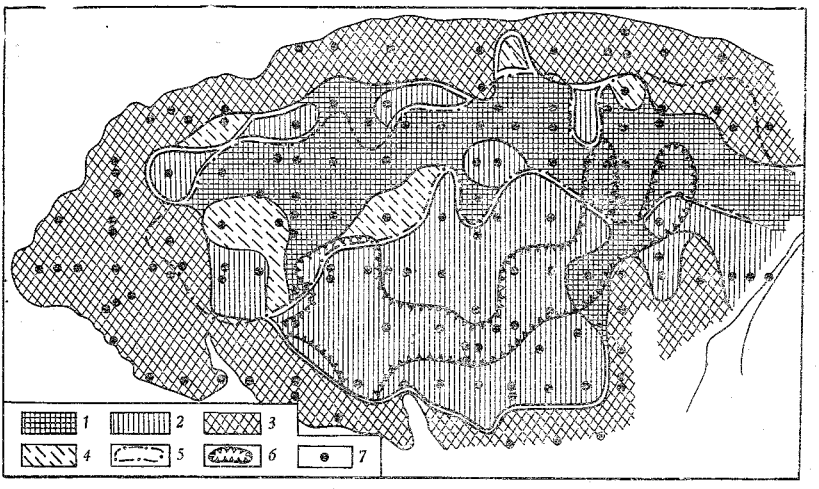


Рис. 13. Пластовая карта типов руд Камыш-Бурунской мульды

1 — «табачная» руда на всю мощность рудного пласта; *2* — смешанное залегание всех типов руд; *3* — «коричневая» руда на всю мощность рудного пласта; *4* — «табачная» руда под «коричневой» рудой; *5* —контур «икряных» руд; *6* —контур черных руд; *7* — места опробования

впадин, начинающаяся Эльтиген-Ортельской мульдой. На поверхности обе складки представляют слабо всхолмленное местами, но, в основном, довольно ровное плато.

Камыш-Бурунская синклинальная складка сложена понтическими известково-глинистыми отложениями, среднекиммерийскими железными рудами и куяльницкими песчано-глинистыми отложениями. Все эти пласты наклонены к центру депрессии под углом 10—12°. В центре породы залегают согласно, но в периферических частях между киммерийскими, понтическими и меотическими отложениями наблюдается угловое несогласие.

Промышленный железорудный пласт имеет мощность порядка 7—8 *м* и слагается тремя главными типами руд — табачными, коричневыми и икряными.

«Табачная» руда составляет около 60% запасов месторождения и распространена в центральных частях впадины (рис. 13), в наиболее погруженных ее участках. Это твердая оолитовая или слоистая порода, окрашенная в зеленовато-бурые тона. Оолиты слагаются гидрогетитом или лептохлоритами, в цементе породы преобладают то лептохлориты, то сидерит, то глинистый материал с примесью гидрогетита. Между различными разновидностями «табачной» руды, от сидеритовой до гидрогетит-лептохлоритовой, имеют место все постепенные переходы. Большинство исследователей относит «табачную» руду к рудам зоны восстановления.

В толще табачных руд часто встречаются караваеобразные конкреции сидерита, залегающие в виде конкреционных прослоев. На поверхности под воздействием кислорода воздуха «табачная» руда быстро окисляется, буреет и переходит в разновидности, практически не отличимые от руд окислительной зоны. В окислительной, приповерхностной зоне, распространена «коричневая» руда, составляющая не более 40% запасов Камыш-Бурунского месторождения. В составе ее преобладают кремневые и гидрогетитовые оолиты, сцементированные рыхлой массой гидроокислов железа. В «коричневых» рудах широко распространены прослои крупных гидрогетитовых конкреций, залегающие в тех участках, где в восстановительной зоне залегают сидериты.

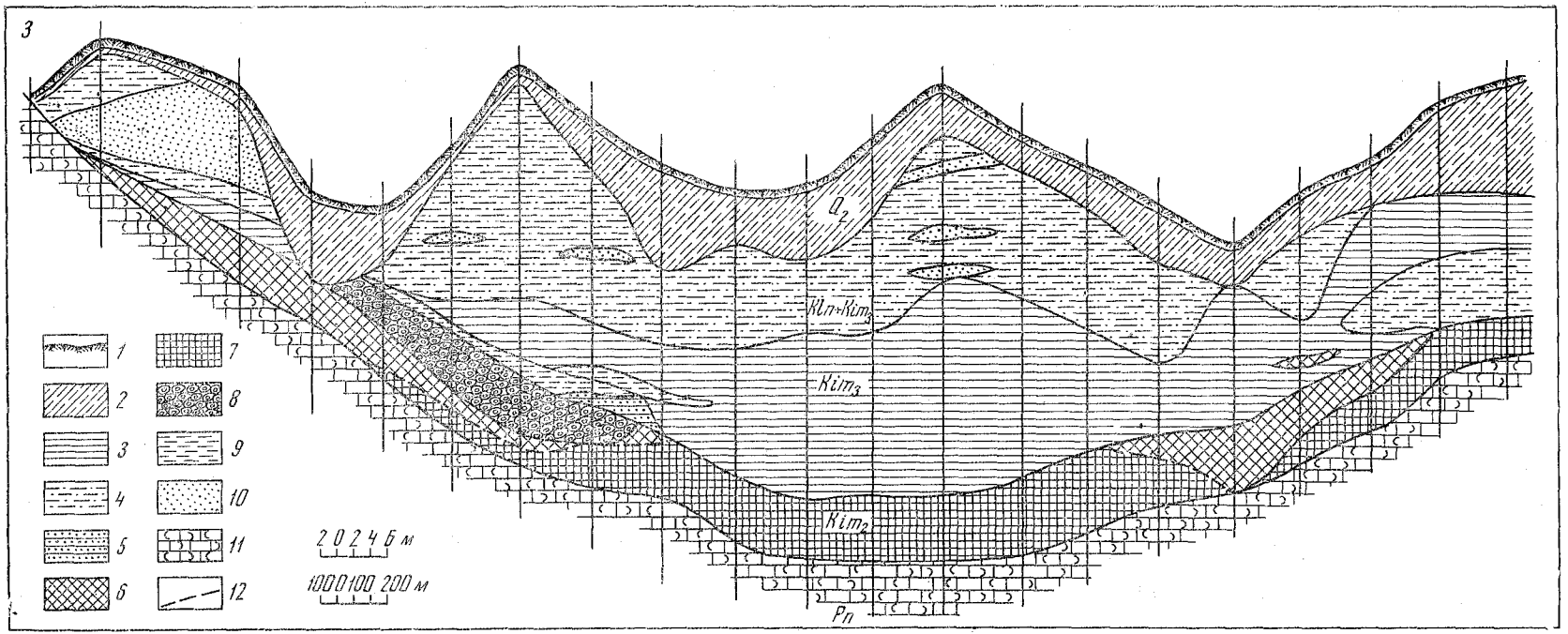


Рис. 14. Геологический разрез Камыш-Бурунской мульды

1 — растительный слой; *2* — суглинок; *3* — глина; *4* — алевриты, глинистые алевриты и пески; *5* — глинистый и песчанистый ракушечник; *6* — «коричневая» руда; *7* — «табачная» руда; *8* — «икряная» руда; *9* — оруденелая глина в зоне «коричневых» или «табачных» руд; *10* — алеврит или песок; *11* — известковый ракушечник; *12* — граница между окислительной и восстановительной зонами

Рядом с «коричневой» рудой в окислительной зоне часто встречаются «икряные» руды. Они представлены чрезвычайно равномернозернистыми омарганцованными и плохо сцементированными между собой железистыми оолитами.

На пластовой карте типов руд Камыш-Бурунского месторождения, а также на профиле, представленных на рис. 13 и 14 и заимствованных из работы В. Ф. Малаховского (1956), хорошо видны пространственные взаимоотношения главных типов железных руд. Очевидно, что «табачные» руды, слагающие центральную часть депрессии, по периферии облекаются «коричневой» рудой; что касается распространения «икряных» ряд, то оно более сложно, так как они в северной части впадины залегают между «табачными» и «коричневыми» рудами.

Основная масса «табачных» руд слагается лептохлоритами, анкеритом, сидеритом и минералами группы глин (нонтронит, бейдоллит, галлуазит и др.) с примесью гетита и гидрогетита. В виде исключений в них встречаются также пирит, пирротин, гидротроилит, вивианит и другие более редкие фосфаты железа, глауконит, прослои лигнита. Что касается «коричневых» и отчасти «икряных» руд, то в их состав, помимо минералов гетит-гидрогетитовой группы, входят пиролюзит и вады, гипс и барит, минералы глин; реже встречаются конкреции фосфорита и бурых железняков.

По мнению ряда исследователей (Малаховский, 1956 и др.), граница между «коричневыми» и «табачными» глинами полностью совпадает с современным уровнем грунтовых вод. Химический состав обоих типов руд, вычисленный В. Ф. Малаховским (1956) по данным многочисленных анализов, приводится в табл. 18. Из нее следует, что средний химический состав железных руд окислительной и восстановительной зон чрезвычайно сходен. Между тем минералогическая природа руд тех же зон существенно различается между собой. Причина такого несовпадения состава и формы нахождения рудных компонентов будет рассмотрена нами при описании генезиса месторождения.

В. Ф. Малаховским (1956) были построены геохимические карты и геохимические разрезы, показывающие распределение Fe, P, S, As, Ti, SiO_2 и Al_2O_3 на площади и в рудных горизонтах Камыш-Бурунского и Эльтиген-Ортельского месторождений (рис. 15, 16). При их анализе обращает на себя внимание то обстоятельство, что в целом дифференциация рудных компонентов не особенно велика. В разрезе, по-видимому, разделяются максимумы накопления Fe (нижний горизонт), Mn (средний горизонт) и Si (верхний горизонт), тогда как в плане устанавливаются два типа накопления элементов. Железо и распределенные сходно с ним фосфор и мышьяк накапливаются в относительно глубоких частях мульды, тогда как кремнезем и марганец тяготеют к периферическим частям впадин. При этом степень обособления максимумов в плане довольно незначительна и контрастность общей картины невелика.

Весьма своеобразно распределение серы, накопление которой, по-видимому, отражает положение современной восстановительной зоны. Можно предполагать, что сера накапливалась за счет восстановления сульфатов морской воды при участии органического вещества и серобактерий в илах киммерийского моря и была первоначально распространена значительно шире, чем сейчас. В посткуяльницкое время, в связи со вскрытием эрозией железорудных отложений и проникновением кислорода вместе с пластовыми водами в верхние приповерхностные части Камыш-Бурунской мульды, сера окислялась и выносилась за пределы месторождения в составе сульфатов вод.

Таким образом, в настоящее время мы имеем дело с реликтами восстановительной зоны киммерийского палеобассейна, причем граница зон,

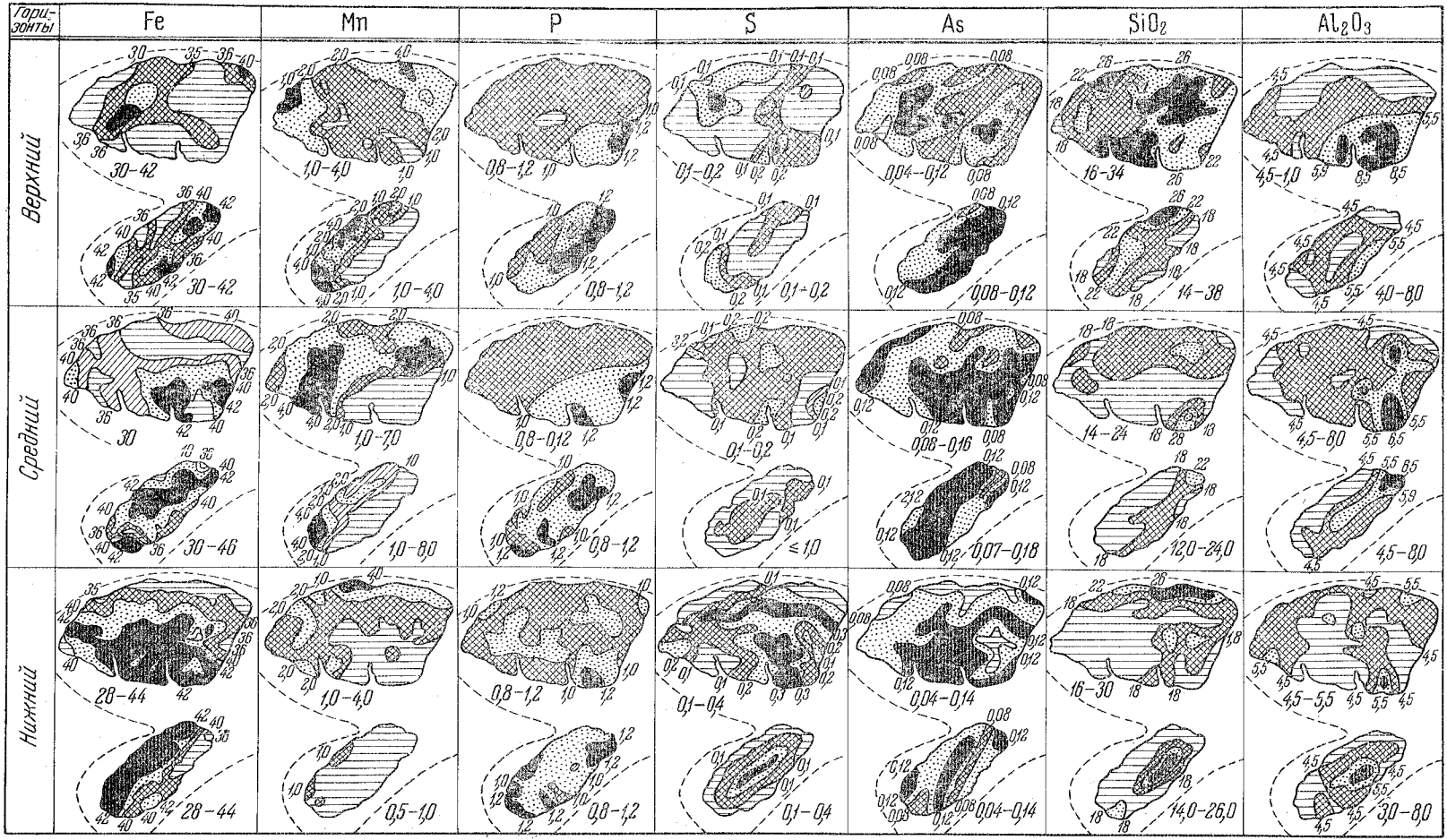


Рис. 15. Схема распределения компонентов в рудном пласте (жирными цифрами обозначается диапазон содержания того или иного компонента в процентном выражении, а частота линий возрастает с увеличением содержаний)

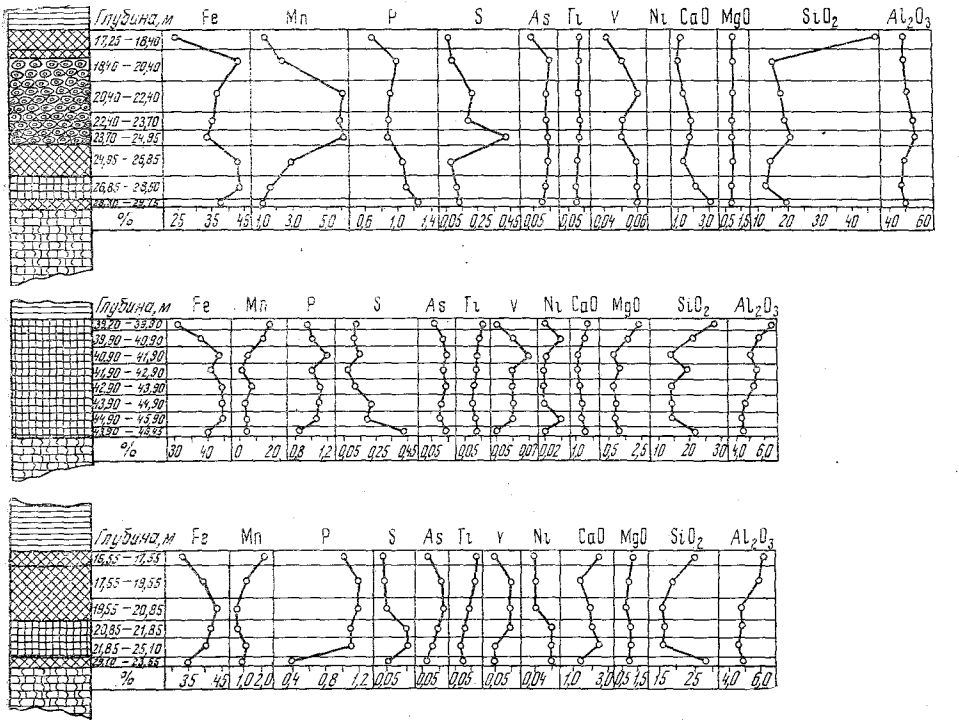


Рис. 16. Распределение породообразующих, редких и малых элементов в разрезах Камыш-Бурунской мульды (по данным В. Ф. Малаховского)

Условные обозначения те же, что на профиле рис. 14

обогащенных серой, не совпадает с границами областей накопления других элементов.

Присутствие ванадия в железных рудах керченских месторождений было впервые установлено Н. И. Берлингом (1925). Впоследствии поведение этого элемента в отдельных месторождениях полуострова было охарактеризовано В. А. Зильберминцем и Е. В. Рожковой (1928). Авторы исследовали содержание V_2O_5 в 202 пробах горных пород и руд семи месторождений. Оказалось, что средние содержания ванадия варьируют в зависимости от района опробования так, как это показано в табл. 19. Наивысшие средние количества пятиокиси ванадия были установлены для Керченской и Камыш-Бурунской мульды. При исследовании образца руды, взятой из окисленной зоны Камыш-Бурунского месторождения и разбитой на четыре фракции по размерам минеральных частиц, выяснилось, что бо́льшая часть V_2O_5, по-видимому, заключена в крупных оолитах и в оолитовом песке (0,16 и 0,14% V_2O_5). В мелком песке и иле ванадий обнаружен в ничтожно малых количествах (0,00—0,07% V_2O_5). Авторы показывают далее, что вивианиты, сидериты и анапаиты содержат 0,03—0,06% V_2O_5, и лишь одна проба землистого зеленого фосфата показала высокие содержания ванадия. Эти данные противоречат выводам о связи V и P в железных рудах Керчи. Что касается предположения В. А. Зильберминца и Е. В. Рожковой о сингенетическом происхождении ванадия, то оно представляется нам вполне правдоподобным.

Весьма интересны, с точки зрения геохимии ванадия в железных рудах Камыш-Бурунского и Эльтиген-Ортельского месторождений, да, пожалуй, и всего бассейна в целом, исследования В. Ф. Малаховского

Таблица 18

Содержание рудных компонентов в рудах Камыш-Бурунского месторождения (%)
(Малаховский, 1956)

Типы руд	$Fe_{общ}$	Mn	P	As	S	V	Ni	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2
«Табачная»	39,50	1,74	1,00	0,11	0,19	0,06	0,04	1,96	0,99	18,44	4,97	0,23
«Коричневая»	39,68	2,03	1,01	0,10	0,10	0,05	0,05	1,55	1,04	19,32	5,10	0,22
«Икряная»	38,02	3,44	0,9	0,11	0,14	0,06	0,05	2,18	1,29	18,84	5,07	0,23

(1956). На большом числе проб автор показывает (табл. 18), что ванадий, так же как и ряд других компонентов, встречается примерно в равных количествах и в рудах окислительной, и в рудах восстановительной зон. Этот элемент, по-видимому, находится в рассеянном состоянии и не образует самостоятельных минералов в отличие от фосфора (вивианит, керчинит, митридатит, анапаит и др.) и мышьяка (реальгар, аурипигмент). В выводах по геохимии ванадия В. Ф. Малаховский подчеркивает, что, наряду с минералами группы гетита, этот элемент накапливается в глинах, не концентрируется в сидеритах и встречен в небольших количествах в фосфатных конкрециях (0,01% V).

По данным А. У. Литвиненко и Г. Г. Невойса, ванадий весьма однообразно распределяется в рудах Керченского полуострова, не накапливаясь в отдельных районах так, как это утверждали В. А. Зильберминц и Е. В. Рожкова (1928).

В следующих разделах работы авторы показывают, что между ванадием и другими компонентами руд нет четкой корреляционной связи, хотя максимумы накопления железа и V_2O_5 совпадают. В заключение, они высказывают предположения о том, что наиболее вероятная форма концентрации интересующего нас элемента — ванадат железа.

В монографии Е. Ф. Шнюкова и П. И. Науменко (1964) приводятся средние данные по содержанию V_2O_5 в железных рудах Баксинского, Новоселовского, Узунларского и Репьевского грязевых вулканов (табл. 19). Руды, залегающие в кальдерах, содержат такие же количества V_2O_5, как и все остальные железные руды полуострова. Иначе говоря, грязевой вулканизм не оказывал прямого влияния на распределение ванадия в этих образованиях.

Для того чтобы составить представление о законах накопления и формах нахождения ванадия в рудах наиболее крупного и ныне уже эксплуатирующегося Камыш-Бурунского месторождения, нами летом 1964 г. были описаны два литологических разреза киммерийских отложений. Разрезы расположены с таким расчетом, чтобы они наиболее полно охарактеризовали две геохимически контрастные зоны — область развития окисных «коричневых» и область распространения закисных «табачных» руд. Первый разрез был изучен в открытом карьере рудника «Е»; второй описан в районе карьера рудника «С». Параллельно с описанием разрезов в карьерах отбирались штуфные пробы руд и горных пород. Интервал опробования не превышал 0,5—1 *м*. Всего собрано 30 образцов. Ниже приводится сокращенный вариант описания разрезов, составленный на основе полевых данных и результатов изучения прозрачных шлифов.

Описание разреза киммерийских железорудных отложений в карьере рудника «Е» Камыш-Бурунского месторождения проводилось в 200—250 *м* к западу от транспортно-отвального моста, в районе рудничного разреза 18. Здесь рудный пласт вскрыт подготовительными работами на всю мощность.

Таблица 19

Распределение ванадия в железных рудах Керченского железорудного бассейна по данным разных исследователей

Мульда	В. А. Зильберминц, Е. В. Рожкова (1928)		С. В. Константов и др. (1933)		По данным А. У. Литвиненко, Г. Г. Невойса	В. Ф. Малаховский (1956)	Е. Ф. Шнюков, П. И. Науменко (1964)
	среднее содержание V_2O_5, %	число проб	среднее содержание V_2O_5, %	число проб	среднее содержание V, %	среднее содержание V, %	среднее содержание V_2O_5, %
Яныш-Такыльская (Кыз-Аульская)	0,07	50	—	—	0,057	—	—
Эльтингенц-Ортельская	0,07	34	0,04	8	0,068	0,06—0,07	—
Камыш-Бурунская	0,11	64	0,04	5	0,06	0,05—0,06	—
Керченская (Катырлезская)	0,23	11	0,048	14	0,054	—	—
Осовинская	0,06	13	—	—	—	—	—
Баксинская	0,06	6	—	—	—	—	—
Тамань	0,07	24	—	—	—	—	—
Чегене-Акташская	—	—	—	—	0,052	—	—
Баксинская	—	—	—	—	—	—	0,09
Новоселовская	—	—	—	—	—	—	0,10
Узунларское	—	—	—	—	—	—	0,084
Репьевское	—	—	—	—	—	—	0,112

1. В дне горной выработки обнажается ракушняковый известняк — фален. Порода окрашена в желтовато-бурый цвет. Известняк (обр. 4172) состоит из многочисленных мелких известковых раковин плохой сохранности, сцементированных известково-глинистым цементом.

2. Выше (обр. 4173—4185) располагается пачка сильно окисленных ржаво-бурых оолитовых руд; они слагают борт карьера. При макроскопическом изучении руд в них оказалось трудным выделить какие-либо разновидности. Однако под микроскопом собранные из этой толщи образцы оказалось возможным разбить на две группы.

К первой группе можно отнести гетит-гидрогетитовые руды зернисто-оолитовой структуры с зеленоватым лептохлоритовым цементом (обр. 4176, 4178, 4182). Порода на 60—70% состоит из округлых и вытянутых концентрических стяжений (псевдооолитов и зерен), сложенных гетитом и гидрогетитом, среди которых разбросаны крупные концентрические лептохлорит-гидрогетитовые оолиты (рис. 17).

Гетит-гидрогетитовые стяжения и зерна в диаметре колеблются от 0,5 до 2,5 *мм*, причем преобладают мелкие образования. Форма их варьирует от почти округлых до сильно вытянутых по одной оси, палочковидных. Реже встречаются сглаженно-трехугольные формы. В отраженном свете такие конкреции окрашены в красновато-желтые тона.

Крупные лептохлорит-гидрогетитовые оолиты имеют разнообразную форму, но чаще представляют овальные тела, размеры которых достигают 2,5—3 *мм* в поперечнике. В оолитах присутствует гидрогетитовое ядро; периферическая же часть ооидов слагается тонкими лептохлоритовыми и гетит-гидрогетитовыми концентрами, чередующимися между собой. Иногда встречаются оолиты, концентры которых почти нацело замещены гидроокислами железа.

Цемент породы слагается прозрачным или слегка зеленоватым лептохлоритом, слабо цементирующим отдельные зерна и оолиты. Местами в лептохлорите присутствует незначительное количество глинистого материала.

Ко второй группе железных руд следует отнести гетит-гидрогетитовые руды обломочно-оолитовой структуры, в которых отдельные участки лептохлоритового цемента и частично оолиты замещены марганцевыми минералами (обр. 4175, 4181, 4183).

В целом руды весьма напоминают уже описанные выше образования, но имеются и существенные отличия. В их составе определяющую роль играют гетит-гидрогетитовые зерна, округлые обломки, стяжения и оолиты, размеры которых колеблются от 0,20 до 5 *мм* в поперечнике (рис. 17). Иногда встречаются очень крупные и слегка окатанные обломки оолитовой породы гидрогетитового состава.

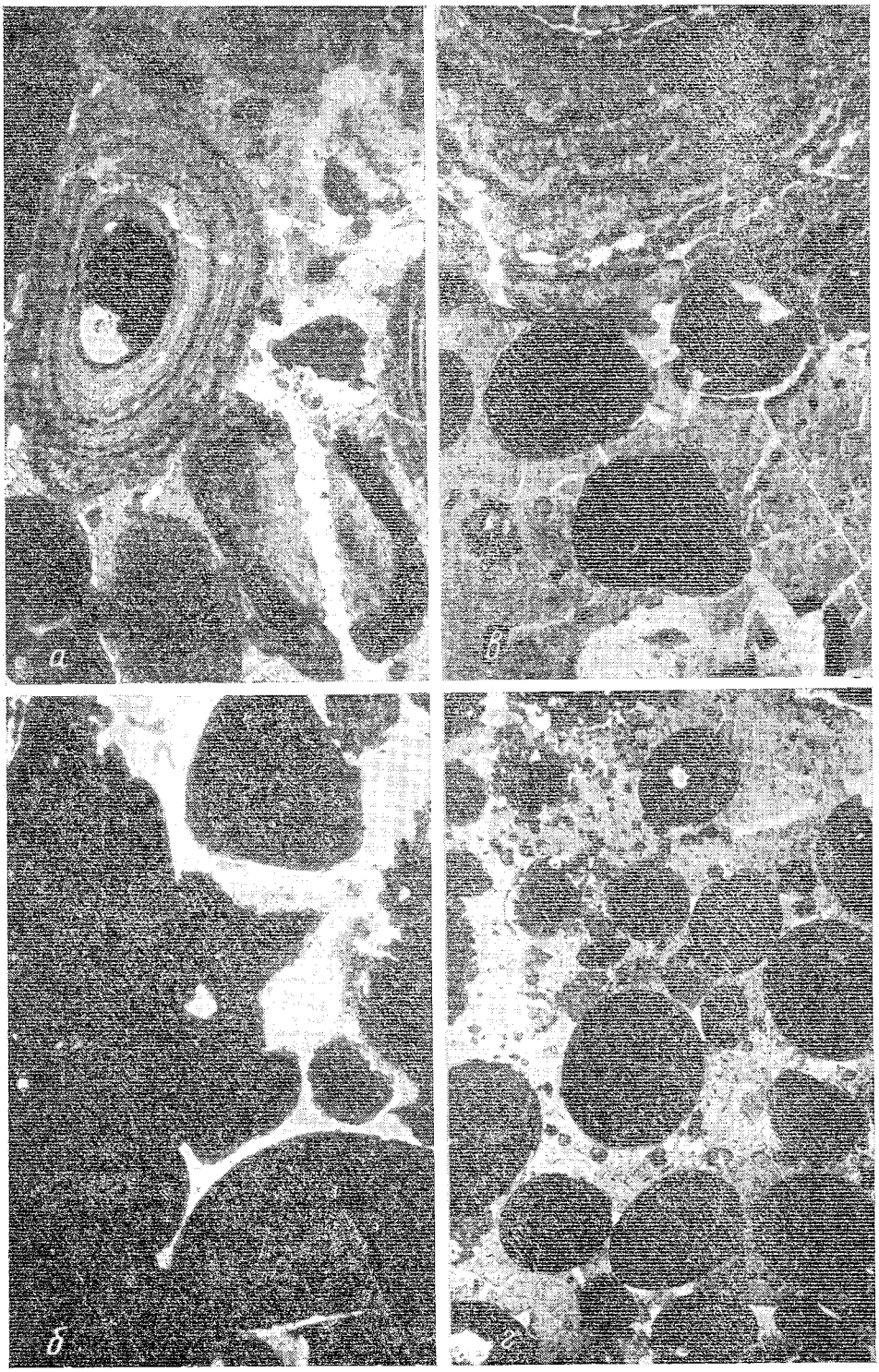


Рис. 17. Железные руды Камыш-Бурунского месторождения

а — обр. 4182; лептохлорит-гидрогетитовый оолит (в центре), мелкие гидрогетитовые псевдооолиты и марганцевые сгустки (черное) в светлом лептохлоритовом цементе, без анализатора, увел. 17; *б* — обр. 4183; лептохлоритовый цемент, замещенный черными марганцевыми минералами, с анализатором, увел. 17; *в* — обр. 4192; крупный лептохлоритовый оолит (справа) и мелкие гидрогетитовые оолиты (черное) в зеленом лептохлоритовом цементе, без анализатора, увел. 17; *г* — обр. 4193; гетит-гидрогетитовые псевдооолиты (черное) в сидерит-лептохлоритовом цементе (светлое), без анализатора, увел. 17

Целые участки цемента, имеющие неправильную форму, концентры оолитов, трещины в них и их внутренние полости заполняют марганцевые минералы. Изредка встречаются участки цемента и оторочки вокруг оолитов, сложенные лептохлоритами. В породе встречаются крупные зерна кварца (до 0,5 *мм* в диаметре).

По составу и структурным особенностям пласты руд, относимые нами ко второй группе, весьма напоминают руды переотложенные в результате перемыва осадков. К сожалению, особенности их залегания и их естественные границы в карьере проследить не удалось. Очевидно, что пласты руд первой и второй групп чередуются в разрезе, но контакты их установить чрезвычайно трудно в связи с плохой обнаженностью. Мощность — 4,9 *м*.

3. Над рудным пластом в северной стенке карьера видна глина серого и голубовато-серого цвета (обр. 4186), тонкослоистая, плотная, в основном состоящая из глинистых минералов группы монтмориллонита.

В образцах, характеризующих разрез карьера «Е» Камыш-Бурунского месторождения, в химической лаборатории ИМГРЭ определено содержание пятиокиси ванадия (табл. 20). Кроме того, те же данные для

Таблица 20

Распределение ванадия в разрезе киммерийских железных руд Керченского месторождения (карьер Е)

Обр.	Характеристика образца	Содержание V_2O_5, %	Обр.	Характеристика образца	Содержание V_2O_5, %
4172	Известняк-ракушечник	Не обн.	4181	«Коричнево-икряные» руды	0,06
4174	«Коричнево-икряные» руды	0,01	4182	«Табачная» руда	0,04
4175	То же	0,09	4183	«Коричнево-икряные» руды	0,11
4176	«Табачная» руда	0,07	4184	То же	0,10
4177	«Коричнево-икряные» руды	0,10	4186	Глина серого цвета	Не обн.
4178	«Табачная» руда	0,06	4187	Алевролит	Не обн.
4179	«Коричнево-икряные» руды	0,10	4188	То же	0,01

большей наглядности были нанесены на литогенетическую колонку на рис. 19. Из приведенных данных следует, что содержания V_2O_5 в изученном разрезе колеблются от 0,01 до 0,11%. При этом максимальные содержания ванадия устанавливаются в обр. 4175, 4177, 4179, 4183, 4184. Все эти пробы представляют гетит-гидрогетитовые руды обломочно-оолитовой структуры с марганцево-лептохлоритовым цементом. Наоборот, все железные руды зернисто-оолитовой структуры с лептохлоритовым цементом содержат относительно пониженные количества ванадия. Те же образцы карьера «Е» были исследованы в ИМГРЭ с помощью полуколичественного спектрального анализа (табл. 21). Данные спектрального анализа были использованы при построении литогенетической колонки на рис. 19.

При сопоставлении кривых, характеризующих изученный разрез, обращает на себя внимание сходство в поведении элементов группы железа (ванадий, никель, кобальт, титан) и марганца. Кроме них естественные группы образуют стронций, барий, бериллий, а также фосфор и медь.

Разрез киммерийских железорудных отложений в карьере рудника «С» Камыш-Бурунского месторождения изучен нами в 200—250 *м* от того места, где карьер рудника «С» сбивается с карьером рудника «Е», в северном борту выработки.

1. В нижней части выработки, в самой ее почве, обнажается известняк-ракушечник зеленовато-серого цвета, рыхлый и непрочный (рис. 18). Под микроскопом порода состоит из многочисленных карбонатных органических остатков и обломков раковин, сцементированных пористым карбонатно-глинистым цементом. В цементе разбросаны крупные кварцевые обломки. Отдельные участки цемента содержат мелкокристаллический пирит и развитый по нему гидрогетит с примесью гидроокислов марганца.

Таблица 21

Распределение редких, малых и породообразующих элементов в разрезе карьера «Е» Камыш-Бурунского железорудного месторождения
(в баллах)

Обр.	V	Ni	Co	Cr	Ti	Sr	Ba	Be	P	Cu	As	Ga	Zr	Zn	Pb	Mn	Mg	Si	Fe	Al	Na	Ca
4172	1	2	1	1	—	1	—	—	4	2	1	1	—	2	1	6	3	9	8	5	3	4
4174	3	2	1	2	1	1	2	3	3	1	1	—	—	2	1	6	4	9	10	8	1	5
4175	1	3	1	—	—	—	—	—	4	2	2	—	—	2	1	6	4	8	9	5	2	4
4176	1	2	1	—	—	—	—	—	3	2	1	—	—	2	1	4	3	7	8	3	2	3
4177	3	3	2	1	1	2	3	3	3	3	1	—	—	2	1	9	5	9	10	8	3	5
4178	3	2	1	1	1	2	3	3	3	2	1	—	—	2	1	8	4	9	10	8	3	5
4179	3	3	2	1	1	1	2	3	4	3	1	1	—	2	1	7	6	9	10	8	2	5
4181	3	2	1	1	1	2	4	3	3	1	2	—	—	2	1	9	6	9	10	8	2	5
4182	3	3	1	1	1	2	7	2	2	1	2	—	—	2	1	10	6	10	10	9	2	5
4183	3	2	1	1	1	2	5	3	3	2	2	—	—	2	1	9	5	9	10	8	2	5
4184	3	3	2	1	1	1	5	2	4	3	1	1	—	3	1	7	7	10	10	9	2	6
4186	3	3	—	4	4	3	5	1	—	3	1	2	3	—	1	6	10	10	9	10	4	7

2. Выше залегает прослой зеленой хлоритовой (?) глины, плотной и неоднородной; очень часто в глине встречаются бурые включения гидрогетитовых оолитов. Кверху количество их возрастает и глина постепенно, без резкого контакта, переходит в железную руду вышележащего слоя. Мощность — 0,20 *м*.

3. Железорудная толща в данном участке имеет довольно однородное строение и плохо поддается расчленению. На протяжении всего разреза она слагается зеленовато-бурыми «табачными» рудами, имеющими оолитовую структуру.

Под микроскопом значительная (не менее 50%) часть породы слагается округлыми псевдооолитами и оолитами. Размеры этих образований колеблются от 0,2 до 6—7 *мм* в диаметре, причем обычно и крупные и мелкие частицы находятся в одном шлифе, рядом. Более мелкие псевдооолиты или округлые зерна, не имеющие четко выраженного концентрического сложения, состоят главным образом из гетита и гидрогетита. Крупные и сложнопостроенные оолиты слагаются гетит-гидрогетитовыми или марганцевыми ядрами, облекаемыми несколькими концентрами гетита и гидрогетита, чередующимися между собой.

Оолиты часто пересекаются радиальными трещинками усыхания. Отдельные их концентры, а иногда и вся масса оолита оказываются вышелоченными и разрушенными. Местами вместо оолитов в породе остаются округлые дыры, заполненные вторичными фосфатами или марганцевыми минералами.

Цементом породы является зеленовато-серая, реже бесцветная в проходящем свете и обладающая низкими интерференционными тонами, лептохлоритовая масса. Местами в ней в виде отдельных включений, местами в виде неправильных цементационных участков встречаются сидерит и анкерит. Оба минерала по периферии зерен окислены и замещены гидрогетитом. Иногда среди цемента встречаются редкие, но густо окрашенные в зеленые тона мелкие зерна глауконита. Обломочный или терригенный материал представлен остроугольными зернами кварца, размеры которых достигают 0,20 *мм* в диаметре.

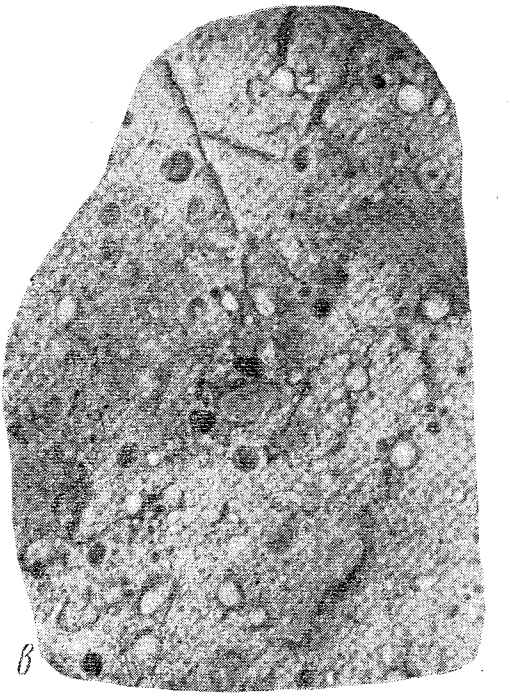
В целом снизу вверх по разрезу рудной толщи заметно возрастают размеры оолитов; последние вблизи от кровли достигают 3—4 *мм* в поперечнике, приближаясь к бобовинам. В верхней половине пласта увеличено количество обломочного кварца. Мощность — 5,5 *м*.

4. Выше располагается пачка зеленовато-серых глин и мергелей. В стенке карьера «С» эти породы сильно отличаются от описанных выше «килоподобных» глин, главным образом присутствием $CaCO_3$. Мощность — 3 *м*.

Содержание пятиокиси ванадия, а также распределение в изученном разрезе ряда редких и малых элементов по данным химического и спектрографического анализов приведено в табл. 22 и 23 и на литогенетической колонке на рис. 19.

В отличие от предыдущего разреза, распределение V_2O_5 по вертикали в карьере «С» не удалось однозначно связать с изменениями литологического состава руд.





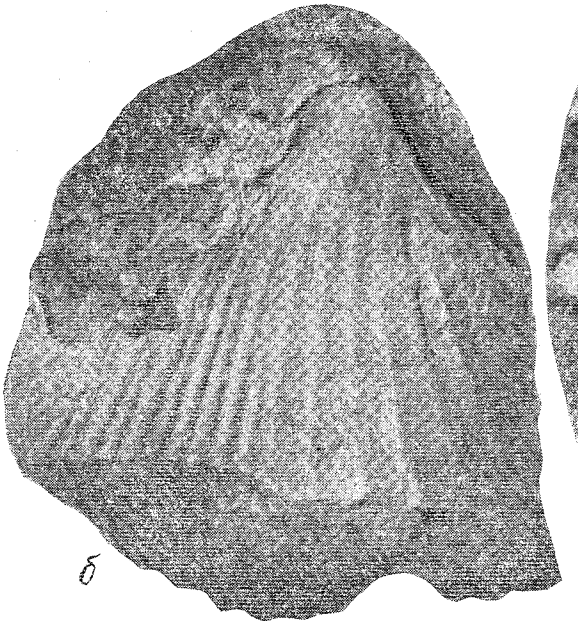




Рис. 18. Образцы руд Камыш-Бурунского железорудного месторождения

а — ракушечник с мергелистым цементом (обр. 4189); *б* — отпечаток раковины Cardium в «табачной» руде, натур. вел.; (обр. 4185); *в* — бобовая железная руда (обр. 4197), натур. вел.; *г* — оолитовая железная руда (обр. 4198), натур. вел.

Таблица 22

Распределение ванадия в разрезе киммерийских железных руд Керченского месторождения, описанного в районе карьера «С»

Обр.	Характеристика образца	Содержание, V_2O_5, %	Обр.	Характеристика образца	Содержание, V_2O_5, %
4189	Известняк-ракушечник	Не обн.	4195	«Табачная» руда	0,031
4190	Глина хлоритовая	0,06	4196	То же	1,107
4191	«Табачная» руда	0,02	4199	» »	0,101
4192	То же	0,036	4200	» »	0,075
4193	» »	0,02	4201	» »	0,09

Таблица 23

Распределение редких, малых и породообразующих элементов в разрезе карьера «С» Камыш-Бурунского железорудного месторождения

Обр.	V	Ni	Co	Cr	Ti	Sr	Ba	Be	P	Cu	As	Ga	Zr	Zn	Pb	Mn	Mg	Si	Fe	Al	Na	Ca
4189	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1	—	—	—	—	—	9	7	8	10	6	1	8
4190	3	2	—	—	—	2	—	2	—	1	1	1	—	1	1	6	8	10	10	10	1	8
4191	2	1	1	—	—	—	—	1	3	1	1	—	—	2	1	5	3	8	9	4	—	3
4192	3	2	1	1	—	—	—	3	3	1	2	—	—	2	1	8	6	9	10	7	1	7
4193	1	1	—	1	—	—	—	1	3	1	1	—	—	2	1	4	3	7	9	4	—	3
4195	3	2	1	1	—	1	—	3	3	1	1	—	—	2	1	5	4	8	10	7	—	4
4196	2	2	—	—	—	—	—	—	2	1	2	—	—	2	—	6	3	7	10	5	—	4
4197	2	2	1	1	—	—	—	—	3	2	1	—	—	1	1	4	3	7	8	4	—	3
4198	2	1	—	1	—	—	—	1	3	2	2	—	—	2	1	4	3	7	9	4	2	3
4199	2	2	—	—	—	—	—	1	3	1	2	—	—	2	1	4	3	8	9	4	1	3
4200	2	1	—	—	—	—	—	1	3	1	2	—	—	1	—	6	3	7	10	5	—	4
4201	3	3	1	1	1	1	—	2	4	1	1	—	—	2	1	7	5	10	10	9	—	5

Сравнение обоих изученных разрезов показывает, что более окисленные, а на отдельных участках вторично омарганцованные руды участка «Е» и менее окисленные руды участка «С» содержат примерно равные количества ванадия. По данным спектрального анализа, в рудах участка «С», кроме того, относительно понижено содержание Co, Ni, Cr, Ti, Sr, Ba.

Полученные нами данные подтверждают выводы В. Ф. Малаховского (1956) и других авторов об однообразии в площадном распределении средних содержаний пятиокиси ванадия. Но наряду с этим они свидетельствуют о том, что ванадий в разрезах распределяется неравномерно, часто вне зависимости от содержания железа; в более окисленных рудах иногда проявляется связь ванадия не с железом, а с марганцем, цементирующим железистые оолиты.

Обращаясь к вопросу о происхождении повышенных содержаний ванадия в рудах Керченского железорудного бассейна, следует иметь в виду, что генезис железных руд неоднократно разбирался в работах В. Ф. Малаховского (1956), А. У. Литвиненко (1953, 1956), Е. Ф. Шнюкова и П. И. Науменко (1961, 1964) и в самой общей форме Н. М. Страховым (1953, 1960, 1963). Можно считать установленным, что суша, примыкающая с севера к киммерийскому морю, располагалась в области гумидного климата. Широкое распространение лесостепного ландшафта

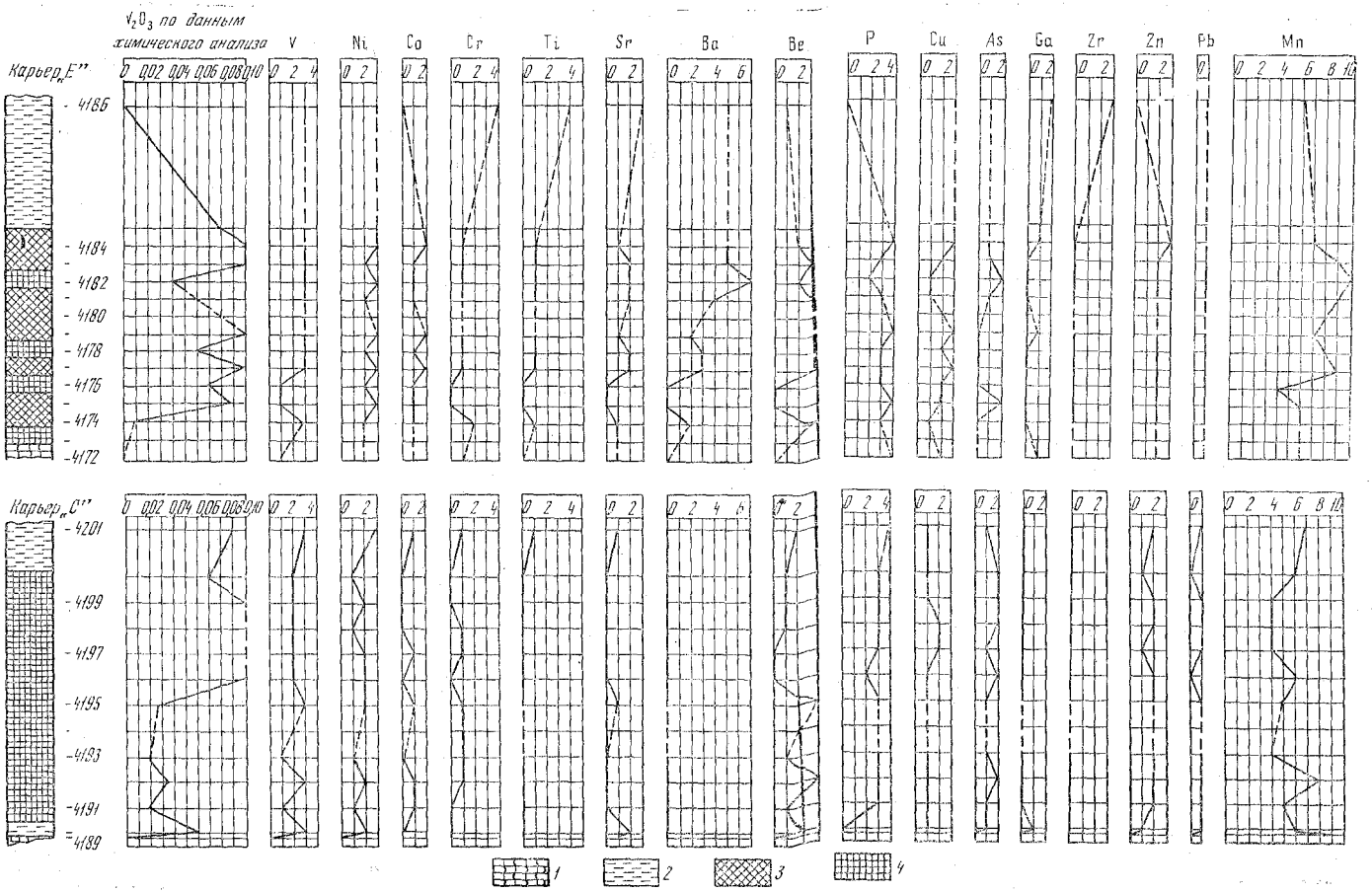


Рис. 19. Литогенетическая колонка разрезов Керченского железорудного месторождения

1 — мергелистый известняк; *2* — глина, *3* — железная руда; *4* — марганцевая руда

Таблица 24

Адсорбция ванадия из его растворов в морской воде
(Краускопф, 1963)

Адсорбент	Концентрация адсорбента, *г/л*	Объем раствора, *мл*	Время, дни	Концентрация адсорбента		Процент адсорбции
				начальная, 10^{-4} %	конечная, 10^{-4} %	
Ванадий IV						
$Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$	0,03	25	2	2,6	0,2	92
	0,03	25	9	2,6	0,1	96
Апатит	0,1	25	2	2,6	2,5	4
	0,5	20	1	2,6	2,1	19
Глина	12	26	2	2,6	1,9	27
Планктон	Разбавленная	40	6	2,5	2,1	16
	То же	40	17	2,5	2,2	12
Ванадий V						
$Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$	0,03	25	1	4	0,8	80
	0,03	25	5	4	0,2	95
$MnO_2 \cdot n\ H_2O$	0,1	50	7	0,5	0,3	40
	0,03	50	4	4	3,1	23
Апатит	0,1	25	2	4	3,3	17
	0,1	25	6	4	3,8	5
	0,5	20	1	4	2,8	30
Глина	12	25	2	4	2,7	33
Планктон	Разбавленная	40	6	1,93	1,78	8(?)
	То же	40	17	1,93	2,0	<3
	» »	40	11	0,81	0,85	<3

здесь сочеталось с мощным развитием кор выветривания. В этих условиях и отдельные, более древние скопления железных руд (Ефремов, 1938; Литвиненко, 1956 и др.), и вся площадь водосбора в целом (Малаховский, 1956) могли служить поставщиком железа в киммерийский палеоводоем. Железо могло переноситься в киммерийское море-озеро разными путями, но от форм его миграции в значительной мере зависело поведение ванадия. Хорошо растворимый в воде бикарбонат двухвалентного железа вряд ли был тесно связан с ванадием, который в главной массе мигрировал в пятивалентной форме. Наоборот, легко мигрирующие железоорганические соединения типа фульвокислот могли сопровождаться гуматами трехвалентного ванадия. Наконец, железистая взвесь, или «ржавец», образующийся при окислении двухвалентного железа в реках или в результате размыва коры выветривания, могли сорбировать коллоидные частицы V_2O_5. Как бы там ни было, но, очевидно, что в момент поступления железа в киммерийский водоем, его полного окисления и коагуляции в виде $Fe(OH)_3$ под воздействием электролитов морской воды и углекислоты, заимствованной из подстилающих известняков, образовавшиеся положительно заряженные сгустки коллоидов железа сорбировали на себе не только ванадий, привнесенный реками одновременно с ними, но и ванадий, растворенный в морской воде киммерийского бассейна.

Огромная сорбционная способность гидроокислов железа именно по отношению к ванадию была известна давно, но особенно ярко подтверждена опытами Краускопфа (1963) (табл. 24). Автор применял различные адсорбенты для извлечения четырех- и пятивалентного ванадия из его растворов в морской воде при pH, равном 7,7—8,2 и температуре 18—23° С.

И для четырех- и для пятивалентного ванадия наилучшим сорбентом являются гидроокислы железа (80—95% сорбции); за ними следуют гидроокислы Мп (23—40% сорбции) и глины (27—33% сорбции).

Не вызывает сомнения, что основные соотношения между железом, марганцем и ванадием были созданы еще в водной среде в процессе осаждения этих компонентов и первичный осадок на дне киммерийского моря отражал эти соотношения. В момент осаждения соединений железа и ванадия киммерийское море представляло полузамкнутый, слегка опресненный водоем, дно которого было осложнено многочисленными поднятиями и впадинами. Зародившиеся еще в понтический век конседиментационные мульды, прогибаясь, создавали прогибы, во внутренних частях которых захоронялись осаждающиеся рудные компоненты, глинистые частицы и органическое вещество. В дальнейшем разложение захороненного здесь же органического вещества в ходе диагенеза привело к образованию зоны преимущественного развития лептохлоритов и сидеритов за счет восстановления железа и мобилизации CO_2 и SiO_2 в иловых растворах. Количественно содержание ванадия не претерпело существенных изменений, но он в этих изменившихся условиях должен быть восстановлен до трехвалентной формы. Вполне вероятно поэтому присутствие в «табачных» рудах Керченского месторождения тонкодисперсных сульфидов ванадия и ванадийорганических соединений. Возможно, также, что предположение В. Ф. Малаховского (1956) о связи ванадия с глинистыми частицами относится главным образом к рудам зоны восстановления. Во всяком случае, непосредственная связь ванадия с железом «табачных» руд весьма сомнительна, тем более что сидериты в них обычно содержат ничтожные количества этого элемента. Что касается окисленных «коричневых» руд, то в них наивысшие количества ванадия связаны с гетит-гидрогетитовыми оолитами (Зильберминц, Рожкова, 1928) или, как нами было показано выше, с минералами марганца. Здесь, в зоне окисления, вполне устойчивы соединения типа ванадата железа, существование которых предполагал А. У. Литвиненко (1953). Весьма любопытно, что землистые фосфаты железа, развитые в зоне окисления (митридатит?), содержат до 0,16% V_2O_5.

Таким образом, можно предположить, что ванадий в керченских рудах связан не с одним, а с несколькими рудными компонентами, и формы его нахождения в значительной степени определяются положением окислительно-восстановительной границы.

В целом руды Керченского железорудного бассейна по высокому содержанию ванадия представляют руды окислительной среды. Более поздняя по времени диагенетическая восстановительная обстановка была наложена на уже сформировавшийся состав осадков и изменила формы нахождения, но не распределение ванадия на площади.

В данной главе не рассмотрены вопросы образования железистых оолитов и конкреций, случаи размыва и переотложения железо-марганцевых осадков, а также история вскрытия и гидрохимического окисления руд в разных частях железорудного бассейна; все эти сложные процессы достаточно полно описаны в работах Е. Ф. Шнюкова и П. И. Науменко (1961, 1964) и других авторов и, на наш взгляд, не вносят принципиальных изменений в изложенную выше схему поведения интересующего нас элемента. Следует лишь иметь в виду, что ванадий, железо, марганец и другие элементы руд полуострова на протяжении своей сравнительно короткой геологической истории многократно переходили из окислительной в восстановительную обстановку и обратно, что должно было вызвать некоторые пространственные перемещения в разрезе и на площади и сильно усложнить общую картину распределения.

В Керченском железорудном бассейне сконцентрировано более 20 млн. *т* фосфора, более 30 млн. *т* марганца и ванадий. При переработке около 80% V_2O_5 из руд переходит в чугун и попадает в сталь, а около 20% накапливается в виде шлаков, из которых можно получить ванадат кальция.

Однако содержания пятиокиси ванадия в шлаках завода им. Войкова, работающего на керченских железных рудах, оказались недостаточными для промышленного извлечения.

В соответствии с экспериментальными данными Лурье и Дричека (1933) содержание ванадия в шлаках, годных для переработки, должно быть не менее 5% V_2O_5. В шлаках завода им. Войкова максимальные содержания не превышают 2% V_2O_5. Следовательно, необходимо обогащение шлаков, а оно технологически очень трудоемко и сложно.

Примечательно, что еще в 90-х годах прошлого века на заводах Крёза (Франция) ванадий извлекался из томасовских шлаков, получаемых при переделе чугуна из оолитовых руд Лотарингии при содержании 1,5% V_2O_5, а во время первой мировой войны немцы получали ванадий из тех же шлаков с содержаниями 0,7% V_2O_5. Проблема получения ванадия из шлаков металлургических заводов Керчи до сих пор не решена.

Ванадий в Липецком железорудном месторождении

Окисные железные руды Липецкого месторождения представляют своеобразную геохимическую загадку, поскольку они не содержат или практически не содержат ванадия. Между тем выше было показано, что все окисные руды обычно содержат повышенные количества ванадия благодаря высокой сорбционной способности гидроокиси железа по отношению к этому элементу.

Липецкое железорудное месторождение расположено на юго-восточном крыле Московской синеклизы, в бассейнах рек Дон и Воронеж.

Геологическое строение месторождения изучалось многими известными геологами. Происхождению, минералогии, геохимии и условиям залегания Липецких железных руд посвящены работы П. А. Земятченского (1889), Л. В. Пустовалова (1933); М. С. Точилина (1950, 1951), Б. П. Епифанова (1961) и других авторов.

В строении района месторождения принимают участие отложения верхнего девона, а также отложения юры, мела и неогена. Девонские известняки, или доломитовые известняки, содержат многочисленную фауну брахиопод, криноидей, иглокожих. На их размытой и закарстованной поверхности с характерными буграми, воронками и впадинами залегает линзовидный горизонт бурых известняков, мощность которого в среднем равна 9 *м*. Весьма условно его относят к юрским отложениям. Выше располагаются пески, кварцевые песчаники с глауконитом и глины, содержащие фауну и песчано-глинистые отложения мела и неогена.

В тектоническом отношении район месторождения представляет северное крыло Воронежской антеклизы. Поэтому к северу и востоку от Липецка поверхность кристаллического фундамента непрерывно погружается.

Рудный горизонт Липецкого месторождения включает целую серию пластообразных залежей бурых железняков, реже сидеритов. В нем обычно выделяют подрудную глину, собственно рудный пласт с линзовидными прослоями зеленовато-серых глин и надрудную глину. Верхняя граница перекрывающих руду мезозойских отложений четко выделяется благодаря размыву и присутствию базального конгломерата. Руда облекает неровности девонского известняка и заполняет карстовые полости, увеличиваясь до 10—15 *м* в мощности. Форма и размеры залежей определяются рельефом кровли девона; на крупных выступах оруденение отсутствует.

По формам концентрации бурого железняка выделяют сплошные и вкрапленные руды. Среди сплошных железных руд принято различать конкреционно-жеодистые, ящичные, сетчатые, ноздревато-кавернозные и слоистые текстуры. Различные текстуры руд обычно сменяют друг друга по простиранию толщи без всякой закономерности.

Минералогическая природа липецких руд довольно несложная. В них различают гидрогетит, гетит, лепидокрокит, лимонит и турьит, т. е. минералы бурых железняков. Сравнительно недавно на глубоких горизонтах Северного рудника встречены слабо измененные участки рудной залежи, нацело сложенные сидеритом. Реже обнаруживаются пиролюзит, шамозит и пирит, магнетит и акцессорные минералы.

Таблица 25

Состав липецких железных руд (в %)

(Пустовалов, 1933)

Компонент	Охристые руды			Чешуйчатые руды		
	обр. 196	обр. 362	обр. 363	обр. 169	обр. 366	обр. 368
SiO_2	9,34	1,70	1,95	48,11	19,69	36,62
TiO_2	—	Следы	Следы	—	0,01	—
Al_2O_3	0,85	0,32	0,60	3,19	2,86	13,92
Fe_2O_3	75,04	83,61	83,50	39,02	60,98	37,95
MnO	0,32	0,05	Следы	0,12	0,08	—
CaO	1,93	0,96	1,50	0,18	1,39	0,64
MgO	Следы	0,70	0,44	0,10	0,22	1,12
SO_3	—	0,03	0,07	0,07	Не обн.	0,06
P_2O_5	—	1,09	0,91	0,90	0,08	(0,50)
V_2O_5	Следы	—	—	—	—	—
NiO	Не обн.	—	—	—	—	—
П. п. п.	12,12	12,30	11,74	7,08	12,30	9,69
Сумма	99,60	100,76	100,71	100,76	97,61	100,50

Химический состав руд Липецкого месторождения, по данным Л. В. Пустовалова (1933), приведен в табл. 25. В отличие от этого исследователя, А. Д. Архангельский и Е. В. Копченова (1935) обнаружили в трех пробах липецких железных руд 0,008—0,01% ванадия. По данным А. В. Осокина и других авторов, известно, что в рудах семи из 19 участков Липецкого района найден ванадий в количестве от следов до 0,12% (табл. 26). В железных рудах других участков этот элемент не встречен.

Таблица 26

Средние содержания рудных компонентов в железных рудах Липецкого бассейна (%)

Участок	Fe	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	As	V_2O_5
Ивовский	37—55,43	7,80—45,45	0,54—4,40	0,26—3,48	Следы —0,08	0,034—0,095
Дмитриевский	37,08—55,19	9,00—32,02	1,25—6,31	0,20—1,70	0,04—0,07	0,012—0,054
Студенец-Никольский	37,06—55,25	9,51—36,78	0,42—7,28	0,11—4,37	0,02—0,048	0,012—0,022
Копчинский	37,00—57,60	0,73—5,15	6,60—34,50	0,09—2,08	0,04—0,06	0,02—0,08
Кожинский	37,04—58,58	4,34—35,60	1,32—9,30	0,41—2,18	0,04—0,07	Следы —0,08
Аршанский	37,09—55,02	12,58—31,60	0,41—6,15	0,50—1,90	0,04—0,07	0,03—0,12
Липецкие хутора	37,4—52,68	7,50—22,0	2,08—5,98	—	0,06—0,09	0,05—0,06

Нами было исследовано распределение ванадия в трех наиболее контрастных разрезах месторождения. Разрез Северного рудника был отобран в шахте 8-бис в 12 *км* от Липецка в направлении Лебедяни (рис. 20).

В штреке 9/18 хорошо обнажены зеленовато-серые и серые сидериты.



Рис. 20. Схема Липецкого месторождения железных руд

1 — населенные пункты; *2* — рудные площади; *3* — опробованные горные выработки

Пласт обладает характерной конкрециевидной отдельностью. Местами он сильно окислен и замещен участками бурых конкреционно-жеодистых железняков. Результаты химического определения содержаний V_2O_5 приведены в табл. 27.

Два других разреза были описаны в районе Дмитровского участка, в забое шахты 5—10. Здесь рудничные геологи обнаружили в железистых скоплениях, прилегающих к шахте участков, 0,03—0,09% V_2O_5. Руды здесь представлены бурым железняком с характерной ящичной тексту-

Таблица 27

Распределение ванадия в рудах по участкам Липецкого железорудного бассейна

Обр.	Северный, шахта 8-бис		Обр.	Дмитриевский, шахта 5—10	
	характеристика образца	содержание V_2O_5, %		характеристика образца	содержание V_2O_5, %
4140	Известняк органогенный, девон	< 0,005		Разрез 1	
4141	Бурый железняк	< 0,005	4152	Кварцевый песок	< 0,005
4142	То же	Не обн.	4153	Бурый железняк	Не обн.
4143	Сидерит	< 0,005	4154	То же	То же
4144	То же	Не обн.	4155	»	< 0,005
4145	»	< 0,005	4156	»	Не обн.
4146	»	< 0,005	4157	»	То же
4147	»	Не обн.	4158	»	»
4148	»	< 0,005	4159	»	»
4149	»	Не обн.	4160	Кварцевый песчаник	< 0,005
				Разрез 2	
			4161	Известняк органогенный, девон	0,008
			4162	Кварцевый песок	Не обн.
			4163	Бурый железняк	То же
			4164	То же	»
			4165	»	»
			4166	»	»
			4167	»	»
			4168	»	»
			4170	»	0,004

рой, с многочисленными кавернами, полостями и жеодами, заполненными охрой. Местами встречены линзы и прослои кварцевого песка, разубоживающего рудный пласт. Распределение V_2O_5 по этому разрезу приведено в табл. 27.

Очевидно, что и в зоне первичных сидеритовых руд (разрез шахты 8-бис) и в зоне окисленных бурых железняков (разрез шахты 5—10) содержания пятиокиси ванадия ничтожны.

После крупных обобщающих исследований Л. В. Пустовалова и др. (1933) нормально осадочное происхождение липецких руд не вызывает сомнения. Однако детали этого процесса во многом до сих пор дискуссионны. Особо важными вопросами, вокруг которых развиваются споры, считаются тип палеобассейна, в котором шло образование железистых осадков, роль и значение карстовых процессов в железорудном процессе и форма переноса и осаждения железа. В работе Л. В. Пустовалова (1933), а позднее Б. П. Епифанова (1961), руды Липецкого района рассматриваются как типичные озерные образования, возникшие в опресненных континентальных водоемах. В отличие от этих исследователей, Г. С. Момджи выдвинул лагунно-морскую гипотезу и связывает отложение железных руд с солеными морскими водами древних лагун. Еще дальше в этом вопросе пошел М. С. Точилин (1950, 1951), утверждающий, что железные руды отлагались в условиях моря и следы трансгрессии и регрессии этого бассейна запечатлены в строении рудного пласта. Непосредственно с вопросами реконструкции древней обстановки железонакопления связано отношение исследователей района к карстовому процессу. Л. В. Пустовалов и др. (1933) акцентировали основное внимание на дорудном карсте, считая, что форма залежей предопределилась размерами и конфигурацией древних озер и болот. Г. С. Момджи и С. Г. Шавло, так же как М. С. Точилин (1950, 1951) и В. Г. Пименов, утверждали, что карстовый процесс продолжался и после отложения выдержанных пластов руд, что и привело, в конце концов, к их деформации и разобщению на площади.

Наконец, одни исследователи (Пустовалов и др., 1933) считали, что липецкие руды образовались в результате миграции и отложения трехвалентного железа в окислительной обстановке озерного водоема, тогда как М. С. Точилин (1950), Г. С. Момджи и С. Г. Шавло утверждали, что железо отлагалось в восстановительной обстановке в виде карбоната двухвалентного железа, а впоследствии было выведено в зону окисления и превращено в бурые железняки. Разработки залежей сидеритов на глубоких горизонтах северных участков рудника подтвердили эту точку зрения.

Подтверждается она и при анализе поведения V_2O_5 в железных рудах. Действительно, почти полное отсутствие ванадия во всех исследованных нами образцах правильнее всего объяснять тем, что первично в палеоводоеме отлагались сидериты, а так как эти образования никогда не содержат повышенных количеств ванадия, то отсутствует этот металл и в самих сидеритах и в продуктах их изменения. Таким образом, липецкие руды — порождение восстановительной обстановки, а окисление их является процессом вторичным, наложенным на них позднее.

Сопоставляя между собой данные, полученные из анализа распределения ванадия в железных рудах вообще с результатами изучения поведения V_2O_5 в рудах Керченского и Липецкого месторождений, мы подходим к одной очень интересной закономерности. Приуроченность ванадия к тем или иным осадочным железным рудам свидетельствует о том, что эти образования отлагались в окислительной обстановке, а отсутствие этого элемента может указывать на осаждение железа в восстановительной среде, хотя в последующие моменты своей истории первые могут быть восстановлены, а вторые — окислены. Таким образом, ванадий вы-

ступает чутким индикатором геохимических условий седиментации железорудных компонентов.

За рубежом запасы пятиокиси ванадия в оолитовых железных рудах подсчитывались только в ФРГ; они составляют 325 тыс. *т*, причем в ФРГ имеют реальное промышленное значение.

По содержанию ванадия в СССР первостепенный интерес представляют керченские, аятские, колпашевские, бакчарские оолитовые морские железные руды (табл. 28). Кроме того, остаточные руды Халиловского месторождения и речные оолитовые руды Приаральской группы месторождений могут также рассматриваться как потенциальный источник этого металла.

Таблица 28

Распределение ванадия в осадочных железных рудах СССР

Месторождение	Среднее содержание V_2O_5, %	Месторождение	Среднее содержание V_2O_5, %
Керченское	0,19	Колпашевское	0,2—0,3
Аятское	0,05—0,13	Бакчарское	0,2—0,3
Приаральское	0,02—0,2	Халиловское	1,32—1,6

Кроме того, значительным дополнительным источником ванадия может служить осадочно-метаморфическое Соколовско-Сарбайское железорудное месторождение, в котором заключены значительные запасы ванадия при среднем содержании этого металла в 0,2% V_2O_5. Главные запасы этого объекта связаны с ванадиеносными магнетитами.

КОНЦЕНТРАЦИИ В МАРГАНЦЕВЫХ РУДАХ

В марганцевых и железо-марганцевых рудах различных генетических типов содержится небольшое количество ванадия. Обычно оно редко превышает сотые доли процента и вряд ли может представлять промышленный интерес.

Тем не менее известны случаи, когда ванадий в этих образованиях накапливается в два-три раза по сравнению с его кларком в земной коре и естественно, что в данной работе мы не можем не рассмотреть хотя бы в общей форме закономерности образования таких концентраций.

Геологическое строение месторождений и условия образования марганцевых руд описаны в работах А. Г. Бетехтина (1944, 1946), Н. М. Страхова (1947, 1960), Н. П. Хераскова (1951), И. М. Варенцова и Л. Н. Формозовой (1962), А. Т. Суслова (1964), Фермора (Fermor, 1909), Бербозы (Barbosa, 1954, 1956) и др.

При обсуждении генезиса марганцевых руд следует иметь в виду, что геохимическая подвижность марганца в зоне гипергенеза значительно выше, чем подвижность железа (Страхов, 1960); благодаря этому марганец реже накапливается в корах выветривания, растворы его легче проходят сквозь речную сеть, а осаждение осуществляется в более глубоких частях морских водоемов, нежели осаждение железа. Значительная подвижность марганца проявляется также на стадии диагенеза. При диагенетических преобразованиях имеет место не только образование карбонатов, силикатов и окислов марганца, но и значительные перемещения рудного компонента в пласте.

Среди различных типов гипергенных месторождений марганца четко выделяются четыре, генетически несколько различные группы.

К первой группе принадлежат остаточные или латеритные месторождения марганца, генетически и пространственно связанные с корами выветривания различного возраста. Эти образования могут возникать дву-

мя путями. Наибольшее промышленное значение имеют марганцевые шляпы, образующиеся как нерастворимый остаток при выветривании бедных осадочных или метаморфических окисных, карбонатных или силикатных марганцевых руд. При этом высвобождаются и выносятся за пределы зоны выветривания кремнезем, глинозем и другие нерудные неустойчивые компоненты, а устойчивые в кислородной обстановке пиролюзит, вернадит и минералы группы псиломелана накапливаются в виде плотных, пористых или землистых масс. Как показано в работах Берга (1937), Фермора (Fermor, 1909), А. Г. Бетехтина (1946) и других авторов, руды этого типа очень часто содержат повышенные количества гидроокислов железа; содержание последних нередко составляет 22—25% от массы руды.

Другой путь характерен для образования инфильтрационных рудопроявлений. Они возникают вследствие растворения и переосаждения марганца из застойных вод в карстовых полостях и трещинах зоны окисления. Отличаясь прихотливыми формами, эти скопления обычно ничтожны по запасам.

Вторая группа железо-марганцевых месторождений включает многочисленные современные болотно-озерные рудные скопления, широко распространенные в Швеции, Норвегии, Финляндии, Карелии. Они были детально описаны в работах Е. В. Копченовой (1934), Н. М. Страхова (1965), Лундгрена (Ljundggren, 1955) и других авторов. Согласно мнению Н. М. Страхова (1965), рудные железо-марганцевые озера появляются там, где на водосборах достаточно развит подзолообразующий процесс, а миграция марганца и железа осуществляется главным образом в виде растворенных бикарбонатов или в форме терригенной взвеси. В целом седиментационное обогащение Fe и Mn болот и озер отражает определенную стадию развития почвообразующего процесса в условиях гумидного климата. Дальнейшие диагенетические преобразования в илах ведут к формированию железо-марганцевых руд в периферической части водоемов. Для нас чрезвычайно важно подчеркнуть, что озерно-болотные руды характеризуются довольно высоким содержанием железа, достигающим 40—50%, причем основная масса руды обычно сложена лимонитом и псиломеланом с примесью кремнезема и фосфатов.

Промышленное значение современных железо-марганцевых руд и их очень редких древних аналогов весьма невелико.

Третья группа железо-марганцевых осадочных месторождений представлена морскими и океаническими современными или близкими к ним по возрасту конкрециями. Они обнаружены на дне Балтийского, Белого, Баренцова, Карского морей, а также в пределах значительной части дна Тихого, Атлантического и Индийского океанов. Детальное описание этих образований читатель может найти в работах Т. И. Горшковой (1931), М. В. Кленовой (1948), Н. С. Скорняковой и др. (1961, 1962, 1964), Н. М. Страхова (1965), Мero (Mero, 1960, 1962), Дитца (Dietz, 1955), Виллиса и Аренса (Willis, Ahrens, 1962), Аррениуса (Arrenius, 1961) и др.

Химический состав железо-марганцевых глубоководных конкреций довольно сложен. Содержание железа в них достигает 23—25%, а отношение железа к марганцу близко к 1 : 2. Кроме основных рудных компонентов, в этих образованиях в повышенных количествах присутствуют Co, Ni, Cu, Zr, Mo, Ba, V и другие редкие элементы.

Основная масса современных глубоководных конкреций, несомненно, возникла в результате диагенетических преобразований в илах. Однако источник железа и марганца, так же как источник редких элементов, остается не совсем ясным. Одна группа исследователей (Wedepohl, 1960; Bonatti, Nayndu, 1965; Зеленов, 1965) утверждает, что главным поставщиком рудных компонентов, концентрирующихся на океаническом дне,

Таблица 29

Распределение ванадия в месторождениях марганцевых руд

Местоположение марганцевых руд	Подстилающие или рудосодержащие породы	Содержание V, %	Автор
Остаточные или латеритные			
Катценленбоген, Нассау, девон, ФРГ	Известняки (Берг, 1937)	0,00045	Huber (1862)
Гиссен, девон, ФРГ		0,0014	То же
Бразилия, современная кора выветривания	Метаморфизованные породы кембрия и докембрия (Yost, 1932)	0,075	Yost (1932)
Западная Африка, кора выветривания		0,06	То же
Марокко, кора выветривания		0,075	»
Синайский полуостров, кора выветривания		0,055	»
Озерные руды Карелии			
Кончеозеро, бобовая руда		0,04	Е. В. Копченова (1934)
Укшеозеро, оолитовая руда		0,04	То же
Укшеозеро, корка		0,03	»
Гомельское озеро, бобовая руда		0,04	»
Лонгозеро, бобовая руда		Следы	»
Тумас-Ярви, бобовая руда		0,02	Е. В. Копченова (1934)
Пелькуля, дробовая руда		0,05	То же
Сонозеро, рудная корка		0,02	»
Чияс-Ярви, дробовая руда		0,05	»
Петрова Ламба, бобовая руда		0,06	»
Марганцевые корки на камнях и булыжниках р. Лике, Вериланд, Швеция		0—0,01	Ljundggren (1955)
Морские и океанические железо-марганцевые руды			
Железо-марганцевые конкреции Тихого океана		0,02—0,04	Murrey, Renard (1891)
То же		0,02—0,01 Сред.—0,09	Arrenius (1961)
»		0,03—0,07	Willis, Ahrens (1962)
»		0,02—0,11 Ср. —0,05	Н. С. Скорнякова, П. Ф. Андрущенко (1964)
»		0,03—0,08	Willis, Ahrens, (1962)
Железо-марганцевые конкреции Индийского океана		0,05—0,06	То же
Железо-марганцевые отложения на раковинах Modiola в Черном море		0,08	Е. В. Копченова (1934)
Железо-марганцевые конкреции Белого моря		0,07	Т. И. Горшкова (1931)
Морские руды, связанные с древними отложениями			
Никопольское месторождение, олигоцен, Украина	Алевролиты, пески и глины (Варенцов, Формозова, 1962)	0,003—0,012	И. М. Варенцов и др. (1967)
Чиатуры, олигоцен, Грузия	Известняки, глины, спонголиты (Бетехтин, 1946)	0,007—0,013	Л. Е. Штеренберг и др. (1967)

Таблица 29 (окончание)

Местоположение марганцевых руд	Подстилающие или рудосодержащие породы	Содержание V, %	Автор
Лабинское, олигоцен, СССР	Пески, известняки (Калиненко и др., 1967)	0,001—0,008	В. В. Калиненко, и др. (1967)
Мангышлакское, олигоцен, Казахстан	Глины, песчаники с глаконитом (Варенцов, Формозова, 1962)	0,00—0,01	Е. С. Тихомирова, Е. В. Черкасова (1967)
Усинское, кембрий, Кузнецкий Алатау	Известняки и доломиты (Варенцов, Формозова, 1962)	0,000	З. В. Пушкина (1960)
Аккермановское месторождение, Урал	Опоки, кремни (Бетехтин, 1946)	(0,011—0,044)	А. Г. Бетехтин (1946)

являются вулканические извержения под водой, поставляющие этот материал в пелагические части бассейнов. Другая группа ученых (Murray, Renard, 1891) связывает накопление марганца с нормально-осадочным процессом и считает, что он был привнесен с континентов. В одной из своих работ Н. М. Страхов (1965) довольно убедительно показывает, что нормально-осадочный процесс является главным фактором, определяющим накопление железа и марганца в океане; имеющий место, но незначительный по масштабу вулканогенный привнос рудных компонентов только осложняет осадочное рудообразование.

Четвертая группа марганцевых месторождений связана исключительно с древними морскими отложениями, не испытавшими, однако, на себе сильного метаморфизма. Месторождения, принадлежащие к этой группе, обычно представляют собой пластовые, реже пластово-линзовидные или конкреционные скопления окисных, силикатных или карбонатных минералов, залегающих среди слоистых осадочных пород. По направлению от берега палеоводоема, в рудах рассматриваемых месторождений можно четко проследить первичную минералогическую зональность; окислы четырехвалентного марганца типа псиломелана и пиролюзита постепенно переходят в родохрозит, мангано-кальцит и другие минералы двухвалентного металла. Весьма характерно низкое содержание железа; количество его, по А. Г. Бетехтину (1946), редко превышает 1 или 2%. В окисных рудах содержание валового железа всегда несколько повышено по сравнению с рудами зоны восстановления.

В соответствии с составом рудосодержащих пород среди пластовых месторождений марганца принято различать месторождения, связанные с терригенно-глинистыми (Никополь, Лабинское месторождение), кремнистыми (Аккермановское, отчасти Чиатурское месторождения) и известковыми (Улутелякское, отчасти Усинское месторождения) отложениями.

В табл. 29 показано распределение ванадия среди железо-марганцевых и марганцевых руд отечественных и зарубежных месторождений.

Наиболее высокие содержания интересующего нас элемента устанавливаются среди остаточных или латеритных месторождений (до 0,07% в рудах Марокко), а также в глубоководных марганцевых конкрециях (до 0,11% V в отдельных желваках Тихого океана) и озерных рудах (до 0,06% в бобовой руде Карелии). Как известно, именно эти образования вместе с гидроокислами марганца содержат повышенные количества гидроокислов железа.

Среди всех типов марганцевых скоплений резко выделяются марганцевые руды морских пластовых месторождений, связанных с древними отложениями; они содержат чрезвычайно низкие количества ванадия, едва достигающие значения кларка. Именно эти руды содержат

минимальные количества валового железа и, соответственно, очень небольшую примесь железа в форме гидроокислов.

Таким образом, распределение ванадия среди различных типов марганцеворудных скоплений примерно соответствует содержанию в них гидроокислов железа.

Необходимо подчеркнуть, что между поведением марганца, железа и ванадия, по-видимому, существует еще более четкая зависимость, если рассматривать каждую группу марганцевых месторождений в отдельности.

Весьма интересные геохимические закономерности были отмечены недавно И. М. Варенцовым и др. (1967), изучившими особенности распределения Ni, Ca, Cu, V и Cr в рудах и вмещающих их отложениях Никопольского месторождения.

В пределах рудного пласта этого месторождения хорошо наблюдается первичная минералогическая зональность — карбонатные конкреционные марганцевые руды по направлению к берегу сменяются карбонатно-манганитовыми рудами, в которых округлые радиально-концентрические выделения манганита цементируются марганцево-карбонатной рудной массой. В северной части месторождения и те и другие первичные марганцевые руды подвергаются процессам гипергенного окисления; здесь можно последовательно проследить все стадии перехода от неизмененных карбонатных руд до конкреционных манганитовых и пиролюзитовых руд, вплоть до полиперманганитовых продуктов глубокого окисления, в которых уже почти не сохранилась структура первичного карбонатного вещества. Характерно, что в окисленных рудах четко различается сильно измененная основная масса и вторичные более чистые выделения манганита, пиролюзита или полиперманганита (вада).

Исследование химического состава 180 проб рудовмещающих песков и глин показало, что в них содержание ванадия колеблется от 0,009 до 0,015%, т. е. несколько уступает кларку ванадия в земной коре. Данные сравнительного изучения распределения ванадия, железа и марганца в различных типах Никопольских марганцевых руд приведены в табл. 30. Оказалось, что количество ванадия в марганцевых скоплениях колеблется от 0,003 до 0,012%; иначе говоря, в целом в рудах марганца имеет место существенное «разбавление» содержаний ванадия, особенно сильно проявляющихся в зоне первичных руд. Обращает на себя внимание,

Таблица 30

Средние содержания ванадия, железа и марганца (%) в марганцевых рудах Южно-Украинского бассейна

(Варенцов и др., 1967)

Элемент	Неокисленные (первичные)			Продукты окисления							
				манганитовые				полиперманганитовые		пиролюзитовые	
	карбонатные	карбонатно-манганитовые		основная масса	манганитовые выделения	конкреции (в целом)	участки конкреции	основная масса	выделения	основная масса	выделения
		карбонатная основная масса	манганитовые выделения								
V	0,003	0,0037	0,011	0,0089	0,0074	0,0065	0,0052	0,0098	0,0081	0,012	0,009
Fe	1,30	1,53	1,07	2,29	0,81	0,42	0,43	1,91	1,43	2,28	0,92
Mn	23,91	18,26	44,42	26,60	49,83	50,86	56,20	27,35	35,32	24,31	47,53
Число проб	22	6	6	6	10	5	3	7	11	14	16

что по мере окисления первичных руд и обособления марганцевых желваков и конкреций, ванадий, так же как и железо, накапливается в основной массе манганитовых, полиперманганитовых и пиролюзитовых образований. Можно сказать, что в ходе разделения железа и марганца под действием гипергенных факторов в Никопольском месторождении ванадий следует за железом.

Таблица 31

Распределение ванадия, железа и марганца в болотных и озерных железо-марганцевых рудах

(Копченова, 1934; Ljundggren, 1955)

Руды, их местоположение	Содержание, %		
	Fe	Mn	V
Озерные			
Кончеозерский район			
Кончеозеро	23,19	10,16	0,04
Укшеозеро	42,83	0,98	0,04
Корка	24,60	12,24	0,03
Гомсельское	37,04	3,37	0,04
Лангозеро	41,75	0,70	Следы
Сегозерский район			
Пелькуля	54,33	0,11	0,05
Тумас	40,13	9,49	0,02
Сонозеро	25,82	7,21	0,02
Чияс	45,80	0,64	0,05
Петрова Ламба	50,35	0,59	0,06
Болотные			
Подмосковные, Орехово-Зуевский район			
Д. Денисьево	41,70	0,62	0,03
	44,88	1,14	0,03
	37,15	1,27	0,05
Д. Митрониха	24,22	0,62	0,02
Д. Маврино	39,62	0,96	—
Д. Клюксово	14,85	2,39	0,03
Карелия			
Рудня	43,52	0,13	0,06
Д. Дворец	46,50	Следы	0,03
	46,48	0,43	0,03
Марганцевые корки р. Лике (Западная Швеция)	11,55	33,0	0,003
	6,65	22,8	0,01
	17,15	22,8	—
	12,42	21,9	—
	6,47	20,1	—
	7,52	19,8	0,01

Геохимия ванадия в озерных, речных и болотных железо-марганцевых рудах была охарактеризована в работах Е. В. Копченовой (1934), А. Д. Архангельского и Е. В. Копченовой (1935), а также Лундгрена (Ljundggreen, 1955); по их данным составлена табл. 31, где сопоставлены проценты содержания Fe, Mn и V в желваках, стяжениях и железо-марганцевых корках различных районов СССР и Швеции. Эти же цифры были использованы при построении корреляционных диаграмм, изображенных на рис. 21. Очевидно, что, несмотря на невысокий коэффициент корреляции и значительный разброс точек, между железом и ванадием

в озерно-болотных рудах существует зависимость, близкая к прямой, а между марганцем и ванадием — близкая к обратной. Таким образом, мы вновь встречаемся со знакомой картиной — несмотря на то, что в разобранном случае марганец находится не в карбонатной, а в окисной форме, гидроокислы железа по-прежнему обнаруживают значительно большее родство с ванадием.

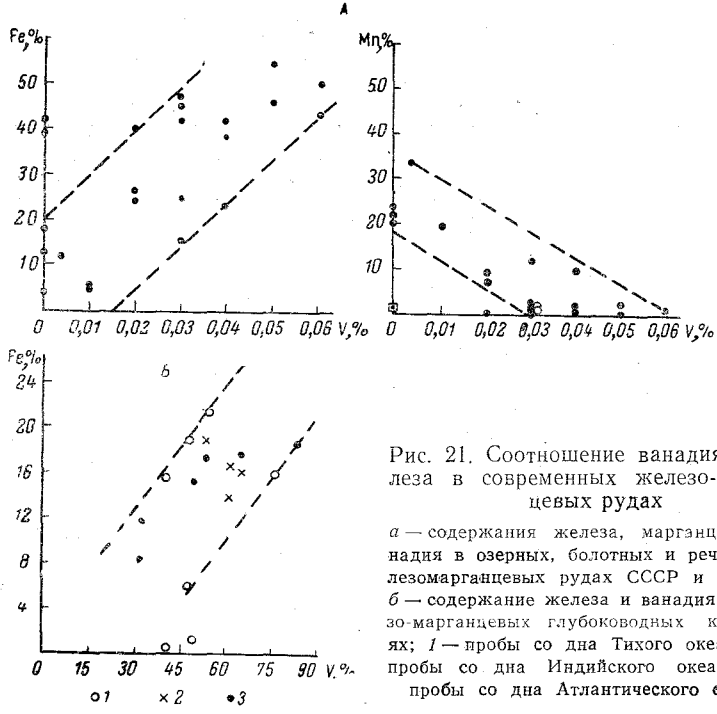


Рис. 21. Соотношение ванадия и железа в современных железо-марганцевых рудах

а — содержания железа, марганца и ванадия в озерных, болотных и речных железомарганцевых рудах СССР и Швеции; *б* — содержание железа и ванадия в железо-марганцевых глубоководных конкрециях; *1* — пробы со дна Тихого океана, *2* — пробы со дна Индийского океана, *3* — пробы со дна Атлантического океана

В работе Виллиса и Аренса (Willis, Ahrens, 1962) приводятся данные о содержании железа и ванадия в глубоководных железо-марганцевых конкрециях Тихого, Атлантического и Индийского океанов (табл. 32). Их материалы использованы нами при построении графика зависимости между содержаниями железа и ванадия, изображенного

Таблица 32

Распределение железа и ванадия в железо-марганцевых конкрециях в океанах (Willis, Ahrens, 1962)

Место взятия пробы	Fe	V	Место взятия пробы	Fe	V
Атлантический океан	9,3	0,045		0,38	0,042
	8,4	0,032		15,8	0,039
	15,5	0,049		15,9	0,075
	24,3	0,085		1,8	0,056
	17,5	0,055		6,2	0,052
	11,2	0,034	Индийский океан	18,9	0,058
	18,7	0,084		17,7	0,060
	18,4	0,066		17,0	0,064
Тихий океан	21,4	0,055		14,3	0,060
	18,5	0,052			

на рис. 21. Если отбросить две пробы ванадиеносных конкреций Тихого океана, показавших чрезвычайно низкое содержание валового железа, то в целом полученная кривая весьма напоминает предыдущую. Иначе говоря, и в этом случае положительная корреляционная связь ванадия и железа проявляется довольно отчетливо.

Основным носителем ванадия в марганцевых рудах является трехвалентное железо и от поведения его в различных типах железо-марганцевых образований полностью зависит распределение ванадия.

Несколько особняком стоят те месторождения марганца, в которых ванадий может иметь или уже имеет промышленное значение. К их числу относятся марганцевые месторождения Марокко, содержащие до 0,06% ванадия, и Аккермановское месторождение пиролюзитовых руд, содержащих до 0,04% ванадия. В них геохимические связи ванадия изучены очень слабо; ясно только, что накопление интересующего нас элемента здесь не всегда связано с концентрацией железа.

В целом промышленное значение концентраций ванадия в марганцевых рудах очень невелико.

КОНЦЕНТРАЦИИ В БОКСИТАХ

Некоторые бокситы, помимо ряда других элементов-примесей, содержат значительные количества ванадия, иногда используемые в процессе переработки глинозема. Так, в годы второй мировой войны на заводе Лаутверк, в Германии, из бокситов, наряду с глиноземом получались концентраты, содержащие 6—7% V_2O_5, 5—7% P_2O_5, 0,6—1% As_2O_3 и 1—2% Al_2O_3 (Самарин и др., 1946). Проведенные экспериментальные работы по получению пятиокиси ванадия из бокситов Индии, в среднем содержащих 0,145% V_2O_5, показали, что из отходов алюминиевого производства этой страны можно ежегодно получать 20 *т* V_2O_5 (Indian minerals, 1955). В Италии также неоднократно делались попытки извлечения V_2O_5 из бокситов.

Потенциально ванадиеносны бокситы Югославии, в которых, по данным Секача (Sakač, 1961), содержится 0,16—0,21% V_2O_5.

Распределение ванадия в различных месторождениях бокситов показано в табл. 33, составленной с учетом ряда генетических особенностей бокситовых залежей.

Выделение определенных генетических типов среди разнообразных месторождений бокситов крайне затруднительно. Это связано с тем, что, несмотря на почти полуторавековую историю изучения, генезис бокситов все еще остается спорным. Многочисленные гипотезы, объясняющие образование этих полезных ископаемых, могут быть объединены в четыре группы.

Геохимическая гипотеза происхождения бокситов была впервые выдвинута В. В. Аршиновым (1916); близкие к ней идеи высказывали А. Е. Ферсман (1922), О. М. Аншелес (1927) и другие исследователи. Согласно этой точке зрения, окисление серного колчедана, залегающего в угленосных глинах, приводит к образованию сернокислого алюминия. Мигрируя с пластовыми водами в нижележащие отложения, алюминий переосаждается карбонатами и образует скопления бокситов.

Гипотеза выветривания получила широкое распространение за рубежом благодаря работам Фокса (Fox, 1923), а в СССР благодаря исследованиям Л. В. Пустовалова и Б. В. Бальшиной (1933), А. Н. Волкова (1934) и др. По представлениям этих авторов, бокситы образуются в результате латеритного континентального выветривания материнских пород в условиях жаркого и влажного климата. При этом кислые растворы с растворимыми солями железа и кальция уносятся вниз, к поверхности разлагающейся породы, а глинозем накапливается в верхней части профиля.

Распределение ванадия в месторождениях бокситов

Местоположение месторождений бокситов	Подстилающие породы, описанные различными исследователями	Содержание V, %	Автор
Енахин-Аффо, третично-четвертичные, Гана	Вулканогенные породы (Cooper, 1936)	(0,0084)	Pearson (1956)
Антрим, эоцен, Ирландия	Базальт (Coll, 1912)	(0,0016—0,04)	Eyles (1952)
Декканское плато, третично-четвертичные, Индия	Базальт (Fox, 1923)	(0,036)	Pearson (1956)
	Гнейсы, граниты, аплиты (Weterell, 1906)	(0,07)	Ganguli, Das-Gupta (1938)
Фогельсберг, четвертичные, ФРГ	Базальт (Берг, 1937)	0,075	Yost (1932)
Остров Себуку, четвертичные, Индонезия		0,025	Shimasaki, Isoho (1964)
Южный Уэлс, Квинсленд, эоцен-четвертичные, Австралия	Базальт (Walther, 1913). Граниты, диориты, сланцы (Малявкин, 1934)	(0,011)	Pearson (1956)
Демерера, эоцен-четвертичные, Гвиана	Диабаз (Kersen, 1956), амфиболит (Harrison, 1933)	(0,00056)	То же
Посус-ди-Кальдос, третично-четвертичные, Бразилия	Нефелиновые сиениты (Teixeira, 1942)	(0,0014)	»
Острова Лос, третично-четвертичные, Гвинея	Нефелиновые сиениты (Fermor, 1915)	0,003—0,04	Ю. К. Горецкий и др. (1963)
Арканзас, остаточные залежи, мелчетвертичные, США	Нефелиновые сиениты (Mead, 1915)	0,006	Gordon a. o. (1958)
Арканзас, Джоржиа, Миссури, коллювиально-конгломератовые залежи третичного возраста, США	Песчано-глинистые породы (Gordon a. o., 1958) Известняки (Keller, 1944)	0,007—0,016	То же
Тихвинский район, карбон, СССР	Песчано-глинистые породы (Малявкин, 1934)	0,058—0,095	Ф. Я. Аносов (1930)
Североуральский район, девон, СССР	Известняки (Архангельский, 1937)	0,03—0,045	С. И. Бенеславский (1963)
Департаменты Бо-Вар, юра-мел, Франция	Известняки (Lapparent, 1949)	0,04—0,06 (0,003)	Ю. К. Горецкий (1960) Pearson (1955)
Тулон — Монтильe, юра-мел, Франция	То же	0,03—0,09	Yost (1932)
Леонтина — Сильвия, юра-мел, Румыния	Известняки (Beyschlag a. oth., 1921)	0,01—0,04	Savul (1951)
Истрия, триас-эоцен, Югославия	Известняки (Weisse, 1948)	0,045	Yost (1932)
Далматин, триас-эоцен, Югославия	Известняки (Frantovic, 1955)	(0,053)	Pearson (1956)
Баконь — Вертеш, триас-эоцен, Венгрия	Известняки (Бардоши, 1957)	0,02—0,028 0,03—0,07	Gedeon (1955) Szabó (1962)

Примечание. В скобках показано содержание, пересчитанное с V_2O_5 на V.

Гипотеза вулканогенного происхождения была развита в работе А. В. Пейве (1947), который, изучив североуральские месторождения бокситов, пришел к заключению об их образовании в условиях морского водоема и об отсутствии тесной связи между морским бокситообразованием и процессами выветривания на прилегающей суше. Отметив парагенетическую связь бокситов Урала, Средней Азии и Южной Европы с эффузивными породами, этот исследователь предположил, что источником алюминия и сопутствующих ему соединений могут служить подводные термы, особенно в моменты интенсивной фумарольно-сульфатарной деятельности. Сравнительно недавно вулканогенная гипотеза нашла подкрепление в статьях К. К. Зеленова (1960, 1963). Ему удалось наблюдать миграцию глинозема в термальных водах, связанных с действую-

щими вулканами Курильской гряды, однако вторая и наиболее интересная часть процесса, а именно бокситообразование в водах современных морей, осталась неизученной.

Гипотеза осадочного происхождения бокситов имеет наибольшее число сторонников; в ней принято различать несколько вариантов. Ю. К. Горецкий, К. Ф. Терентьева и др. (1956) представляют бокситообразование как результат накопления глинозема в склоновых ключевых болотах, в обстановке развития сернокислых вод на континенте и последующего переотложения окислов алюминия в условиях трансгрессирующего бассейна. С. Ф. Малявкин (1934), изучавший Тихвинское месторождение, предположил, что образование залежей бокситов происходит путем механического переотложения материала, накопившегося в латеритном профиле выветривания. На примере месторождений Урала А. Д. Архангельский (1937) развил идею о том, что залежи бокситов представляют не элювиальные, а водноосадочные морские и озерные хемогенные образования. При этом А. Д. Архангельский считал необязательным предварительное накопление окислов алюминия в латеритных профилях, полагая, что алюминий и кремний могут разделяться при обычном выветривании.

Главные расхождения между сторонниками осадочного происхождения бокситов заключались в различной оценке форм переноса глинозема; одни утверждали, что он перемещается механическим путем, а другие предполагали, что он мигрировал в виде растворов. В последние годы Н. М. Страхов (1960) развил концепцию механического переотложения глинозема, опираясь на тот факт, что между Al_2O_3 и TiO_2 в бокситах существуют строгие количественные соотношения. Удивительное постоянство отношения Al_2O_3 и TiO_2, согласно взглядам этого автора, является признаком терригенного происхождения бокситов.

Обилие точек зрения на происхождение бокситов, неполнота изученности многих месторождений, а также недостаточность экспериментальных исследований породили многочисленные генетические классификации этих образований.

Для выяснения закономерностей распределения редких элементов в бокситах наиболее удобной представляется классификация Г. И. Бушинского (1958а, б). Он предложил бокситовые месторождения мира подразделить на три крупные группы: остаточные или литеритные, осадочные платформенные и осадочные геосинклинальные.

В латеритных месторождениях боксит залегает на той породе, в результате выветривания которой он образовался. Между материнскими породами и вышележащими бокситами можно наблюдать все постепенные переходы. Очень часто в бокситах обнаруживаются реликтовые структуры коренных пород. Латеритообразование обычно происходит в условиях влажного тропического климата и развития холмистого или низкогорного рельефа; особенно благоприятной формой рельефа считается наличие возвышенного плато. Бокситы залегают на бескварцевых и малокварцевых алюмосиликатных изверженных (нефелиновые сиениты), эффузивных (базальты, долериты) или осадочных (глинистые сланцы) породах. В качестве примера латеритных залежей можно указать на бокситы Ирландии, Бразилии, Гвианы, США, Австралии, Ганы, Индии. Следует отметить, что в большинстве этих районов, наряду с латеритами в коренном залегании, широко распространены переотложенные образования. Подавляющее большинство известных латеритов относится к отложениям не древнее третичного или четвертичного возраста. Несмотря на широкое распространение латеритных бокситов, их относительное промышленное значение невелико.

Осадочные месторождения бокситов, по мысли Г. И. Бушинского (1958а, б), отличаются от латеритов тем, что в них глинозем испытал

процесс переотложения, и поэтому скопления бокситов непосредственно уже не связаны с материнскими породами. Осадочные платформенные месторождения бокситов являются результатом переотложения глинозема в обстановке устойчивого тектонического режима и сглаженного рельефа. Залежи этого типа по простиранию могут переходить в латериты, как это имеет место в пределах Арканзасского месторождения (США). Скопления бокситов встречены на склонах возвышенностей, в речных долинах, в озерных котловинах и карстовых воронках. Подстилающими породами служат песчаники, глины и известняки. Бокситы часто несут на себе следы переотложения в виде галек, гравия и песчинок боксита или обломков других пород. Характерными представителями бокситов этого типа являются коллювиально-делювиальные залежи Арканзаса, бокситы Тихвинского и Амангельдинского месторождений (СССР).

Осадочные геосинклинальные месторождения образовались в результате переотложения глинозема в условиях резко расчлененного рельефа и дифференциальных тектонических движений большой интенсивности. В связи с этим в них почти полностью утрачена пространственная связь с материнской корой выветривания. Месторождения этого типа часто назывались «терра-росса»; они представлены бокситами, залегающими на закарстованной поверхности известняков. Осадочные геосинклинальные бокситовые месторождения распространены в отложениях различного возраста. К ним относится Боксонское месторождение в Восточных Саянах (девон); месторождения Франции, Югославии, Румынии, Греции и Турции (триас — эоцен), а также месторождения Ямайки и Гаити (четвертичный возраст).

Принятая нами классификация месторождений отражает три особенности бокситов, наиболее важные с точки зрения распределения ванадия. Первой характерной чертой бокситов, отличающей их от ряда других осадочных полезных ископаемых, является их тесная парагенетическая связь с корами выветривания, а через них с теми магматическими, метаморфическими и осадочными породами, которые послужили исходным материалом для бокситообразования. Переходя от группы остаточных бокситов к осадочным платформенным или осадочным геосинклинальным бокситам, мы, по существу, перемещаемся по ряду последовательно ослабевающей связи с материнскими породами; в этом направлении должны уменьшаться признаки физико-химической наследственности и возрастать те особенности, которые приобретают бокситы в новой для них среде переотложения.

Вторая особенность бокситов заключается в том, что накопление этого полезного ископаемого может происходить как в континентальной, так и в морской обстановке. Большинство исследователей, изучавших процессы бокситообразования, считает, что группа осадочных геосинклинальных залежей возникла в результате переотложения глинозема в условиях морского водоема. Переходя от латеритов к осадочным геосинклинальным месторождениям бокситов, мы, таким образом, переходим от существенно континентальных к существенно морским образованиям.

Наконец, следует иметь в виду, что подавляющее большинство латеритов представляют собой коры выветривания третично-четвертичного возраста, тогда как все переотложенные (осадочные) бокситы по возрасту охватывают огромный интервал геологического времени от протерозоя до четвертичного периода. Многие из этих месторождений прошли в своем развитии стадии катагенеза и метаморфизма, несомненно, наложившие отпечаток на структуру полезного ископаемого и его минеральный состав. Переходя от остаточных к осадочным бокситам, мы часто двигаемся от более молодых к более древним образованиям, что

необходимо учитывать при сравнении их между собой и при генетических построениях.

Оценивая распределение ванадия в различных группах бокситов, следует иметь в виду, что наименьшее среднее содержание этого элемента установлено в остаточных залежах. Оно примерно равно кларку ванадия в бокситах (0,017%, Yost, 1932 и 0,01%, Rankama, Sahama, 1950).

Наоборот, в переотложенных геосинклинальных и платформенных месторождениях среднее содержание ванадия возрастает до 0,04%. Одновременно с этим при переходе от остаточных к геосинклинальным месторождениям колебания в содержании V_2O_5 заметно выравниваются и становятся менее контрастными. Действительно, содержания V весьма прихотливы в группе остаточных месторождений. Как следует из данных, приведенных в табл. 33, количество V_2O_5 здесь зависит от типа материнских, подстилающих залежь, пород. Максимальные количества элемента обнаружены в бокситах Фогельсберга, Деккапского плато и Антрима, залегающих на базальтах, а минимальные содержания установлены в бокситах Посус-ди-Кальдос и Демерера, связанных с диабазами и нефелиновыми сиенитами.

Аналогичная закономерность была описана Ю. К. Горецким, изучавшим распределение ванадия в латеритных бокситах островов Лос. Здесь, в бокситовых залежах на сиенитах было обнаружено 0,003—0,01% ванадия, тогда как на глинистых сланцах содержание этого элемента достигало 0,04%.

В целом распределение ванадия в бокситах латеритных залежей отражает его преимущественную приуроченность к основным изверженным породам, установленную еще Хиллебрандтом (Hillebrandt, 1898). Трехвалентный ванадий в этих образованиях изоморфно замещает Fe^{3+}, $Ti^{3+,4+}$, Al^{3+} в титаномагнетитах, пироксенах, роговых обманках, эпидотах и титанитах. Эти устойчивые минералы частично разрушаются, но частично переходят к боксит в виде терригенной примеси, и это обстоятельство скорее всего и придает распределению V_2O_5 в латеритных бокситах большую пестроту.

Другая часть трехвалентного ванадия в гипергенных условиях быстро окисляется и образует подвижный анион $[VO_4]^{3-}$; последний может накапливаться в бокситах лишь в результате сорбции или нейтрализации ванадиевой кислоты алюминием, трехвалентным железом или медью. Характерно при этом, что в этом случае, по-видимому, ванадий охотнее следует за железом, чем за алюминием. Так, в латеритном профиле месторождения Антрим Эйли (Eyles, 1952) обнаружил следующую закономерность распределения V_2O_5 (%):

Материнский базальт	0,06—0,09
Литомарж	0,08—0,12
Красные бокситы	0,03—0,06
Серые кремнистые бокситы	0,005—0,11
Латеритные железные руды	0,12—0,26

Таким образом, в латеритных месторождениях бокситов наибольшие количества ванадия будут связаны с железистыми разновидностями, содержащими низкий процент алюминия.

В ходе переотложения бокситы заметно обогащаются ванадием, причем и в этом случае большое значение имеет поведение трехвалентного железа, связанного с Al_2O_3. Ивековичем (Ivekovic a. o., 1954) описана прямая зависимость между содержанием Fe_2O_3 и V_2O_5 в бокситах. Авторы даже предлагают определять содержание Fe_2O_3 в бокситах по формуле: $\% V_2O_5 = 4{,}8\% Fe_2O_3 \cdot 10^{-3}$. Связь ванадия с трехвалентным железом отмечена также С. И. Бенеславским (1963), который установил, что в бобовинах, где всегда больше железа, больше и ванадия; подмечен-

ную им закономерность этот автор иллюстрировал следующим изменением содержания V_2O_5 (%) по месторождениям:

Месторождения	Бобовины	Цемент
Татарское	0,1	0,04
Софиевское	0,14	0,068

По устному сообщению В. Н. Григорьева, в изученных им бокситах карбона Средней Азии максимальные количества ванадия, достигающие 0,1%, были встречены в разностях, содержащих 77% Fe и 7,14% Al_2O_3; в остальных пробах количество Fe_2O_3 не превышало 20%; соответственно в них были обнаружены и сотые доли процента ванадия.

Концентраторами ванадия при переотложении бокситов являются также алюминий и органическое вещество. Этому способствует высокая сорбционная емкость минералов алюминия, относительная подвижность пятивалентного ванадия, а также близость ионных радиусов Al^{3+} и V^{3+}, благодаря чему, по Хаммеру (Hammer, 1955), между этими ионами возможен изоморфизм.

Не вызывает сомнения, что присутствие органического вещества в бокситах и его разложение в результате биохимических процессов в осадках может привести к восстановлению V^{5+} до V^{3+} и его осаждению. Это подтверждается отчетливо проявленной связью ванадия в бокситах с органическим веществом и пиритом. По данным К. Ф. Терентьевой (1959), углистый боксит, встреченный в виде небольших прослоев среди красного боксита на месторождениях геосинклинального типа, отличается повышенным содержанием ванадия. Любопытно, что Гедеон (Gedeon, 1955), изучивший ванадиеносное органическое вещество бокситов Венгрии, считает, что оно представляет азотный порфирин, с отношением V : N = 1. По С. И. Бенеславскому (1963), диагенетический пирит Североуральских бокситов содержит 0,10—0,24% V, тогда как пирит из прожилков в бокситах V_2O_5 не содержит.

Ванадий в бокситах ряда месторождений мог накапливаться в диагенезе, а также в стадию катагенеза. Ф. Я. Аносов (1930) изучил маложелезистые бокситы Журавлинского месторождения, вблизи р. Чусовой, на Урале. Оказалось, что боксит содержал 0,012% V_2O_5, каолин, залегающий рядом, — 0,014% V_2O_5, а перекрывающая их углистая глина с псевдоморфозами ярозита по пириту — 0,064% V_2O_5. Автор довольно логично доказывает, что ванадий был окислен и вынесен сернокислыми растворами из углистой глины, перенесен вниз и сорбирован каолином и бокситом в ходе катагенеза или выветривания.

В заключение нужно подчеркнуть, что все процессы, следующие за переотложением платформенных и геосинклинальных бокситов в континентальных и морских водоемах в сумме, значительно «выравнивают» первичную неоднородность в распределении ванадия и создают в этих образованиях характерный «ванадиевый фон».

В общем же значение концентраций ванадия, связанных с бокситами, в балансе мировых запасов этого металла весьма невелико.

КОНЦЕНТРАЦИИ В УГЛЯХ

Поведение ванадия в углях и в промышленных угольных месторождениях до сих пор изучено очень плохо, а промышленная роль угленосных отложений как поставщиков ванадия неясна.

Генезис и классификация угольных месторождений неоднократно рассматривались в работах Г. Л. Стадникова (1937), М. Д. Залесского (1928), Ю. А. Жемчужникова (1948), П. И. Степанова и С. И. Миронова (1937), Г. Ф. Крашенинникова (1957) и др. Наиболее совершенной классификацией угольных месторождений считается классификационная схема Г. Ф. Крашенинникова (1957), основанная на учете тектони-

ческого положения и особенностей внутреннего строения угленосных бассейнов. В соответствии со взглядами этого исследователя, среди угольных бассейнов мира выделяются.

I. Угленосные формации во внутренних, весьма подвижных зонах геосинклиналей. Угленосные толщи таких областей отличаются большой мощностью, частым выклиниванием пластов, сложным строением продуктивных пачек, сильной дислоцированностью отложений и высокой зольностью углей. Типичные представители этой группы — угольные бассейны карбона Урала (Егоршинское, Елкинское и другие месторождения), Кавказа (Чернореченское, Б. Лаба и др.) и Средней Азии.

II. Угленосные формации в краевых и внутренних стабилизированных зонах геосинклиналей. Для них характерна сравнительно небольшая мощность всей толщи (100 *м*), умеренная выдержанность пластов; брахискладчатые формы складчатости сочетаются в них с многочисленными разрывами. Очень часто встречаются эффузивные фации кислой и основной магм и крупные интрузии. В качестве примера подобных месторождений приводятся угольные бассейны карбона Урала (Кизеловский бассейн), карбона Казахстана (Караганда), юрские угольные месторождения Кавказа (Хумаринское, Ткибули, Ткварчели), палеоген-неогеновые угли Сахалина и угли карбона Пенсильвании (США).

III. Угленосные формации в краевых и внутренних прогибах геосинклинальных областей. Эти отложения располагаются между геосинклиналью и платформой. Угленосные толщи занимают большие площади, мощность угленосных отложений и запасы углей огромны. Преобладают каменные угли. Породы часто дислоцированы в линейные складки. Изверженные породы играют незначительную роль в их строении. К этой группе месторождений принадлежат угли Донбасса, пермские угли Печорского бассейна (Урал), угли пермокарбона Кузбасса, Карагандинский бассейн (Казахстан), Буреинский угленосный бассейн и др.

IV. Угленосные формации в пределах молодых и подвижных платформенных областей. Залегают эти месторождения в грабенах, осложненных пологой складчатостью. Типичны бурые угли с высокой зольностью. Эффузивы и интрузии крайне редки. Представителями этого типа являются юрские угли Урала (Богословско-Веселовское месторождение), Тянь-Шаня (Чокпак, Ангрен), Южной Якутии и карбоновые угли Англии.

V. *Угленосные формации в пределах древних и устойчивых платформенных областей.* Мощность угленосных отложений невелика, качество углей чрезвычайно пестрое — от бурых до антрацитов. Тектоническая нарушенность незначительна; породы залегают почти горизонтально. К угленосным отложениям этого типа можно отнести Подмосковный бассейн, палеоген-неогеновые бурые угли Украины, юрские и меловые угли Башкирского Приуралья, Черемховский бассейн, бурые угли и лигниты Великих Равнин (США).

Распределение ванадия в угольных месторождениях различных формационных типов показано в табл. 34, где сведены результаты многих опубликованных химических и спектрографических анализов.

Как показывает рассмотрение приведенных данных, среди выделенных Г. Ф. Крашенинниковым (1957) типов угленосных отложений по содержанию ванадия не наблюдается особенно больших различий. Таким образом, распределение этого элемента в угленосных толщах мало зависит от тектонического положения района.

Как известно из работ Отто (Otte, 1953) и Розлера (Rosler, 1954), среднее содержание ванадия в углях равно 0,0018 и 0,002% на массу породы или 0,12% V_2O_5 на золу (Goldschmidt, 1954). К этим цифрам близки данные Ф. Я. Сапрыкина и М. Ф. Кулачковой, нашедших в углях СССР 0,02% V_2O_5 и около 0,18% V_2O_5 на золу. Таким образом,

Таблица 34

Распределение ванадия в угольных месторождениях

Месторождение	Зольность, %	Число проб	Содержание V_2O_5, %		Автор
			на золу	на массу угля	
Кизеловский бассейн, нижний карбон, Урал	—	1690	—	(0,032)	Е. М. Кириллов (1958)
	—	180	0,005—0,2	0,0005—0,029	В. М. Ершов (1961)
Караганда, нижний и средний карбон, Казахстан	—	8	0,04—0,08	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин и др. (1936)
	—	—	(0,041)	—	Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина (1962)
Хумаринское месторождение, средний лейас, Северный Кавказ	—	15	0,05—0,16	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Тквибули, средняя юра, Северный Кавказ	6,93	1	0,167	0,012	Ф. Я. Аносов (1930), В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
	—	39	0,07—0,27		
Ткварчели, средняя юра, Северный Кавказ	—	17	0,05—0,17	—	То же
Гиссарский хребет, юра, Тянь-Шань	—	1	0,06	—	»
Сахалин, миоцен	—	—	—	Следы 0,1	Ю. Е. Баранов (1966)
	—	4	0,08—0,11	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Пенсильванский бассейн, средний карбон (США)	2 79—13,69	—	0,03—0,159	—	Hammer, 1955
Донбасс, нижний карбон	—	14	0,04—0,19	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
То же	6,62	1	0,04	0,003	В. А. Назаренко (1937) В. А. Зильберминц
»	—	98	0,02—0,22	—	В. М. Кострыкин (1936)
»	3,06—20,32	3	0,01—0,04	0,001—0,008	В. А. Назаренко (1937)
»	—	20	0,02—0,22	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
»	5,10	1	0,04	Следы	В, А. Назаренко (1937)
»	—	83	0,02—0,34	То же	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1937)
»	—	51	0,02—0,18	—	То же
»	—	266	0,08	—	В. А. Зильберминц (1935)
»	—	—	(Следы—0,012)		Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина (1962)
Печорский бассейн, пермь	—	50	0,02—0,31	—	В. А. Зильберминц (1935)
Неча	—	21	0,05—0,10	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Малая Сынья	—	12	0,02—0,31	—	То же
Шом-Иол	—	12	0,03—0,15	—	»
Печора	—	5	0,04—0,13	—	»
Кузбасс, пермокарбон	—	4	0,08—0,11	—	В. А. Зильберминц (1935)
	7,35—30,0	3	0,01—0,04	0,001—0,01	В А. Назаренко (1937)
	—	—	(Следы — 0,0036)		Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина (1962)
Ленский бассейн	—	—	0,07—0,15	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Караганда, нижний карбон	—	3	0,04—0,08		В. А. Зильберминц (1935)
	—	—	(0,0036)		Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина (1962)

Таблица 34 (окончание)

Месторождение	Зольность, %	Число проб	Содержание V_2O_5, %		Автор
			на золу	на массу угля	
Буреинский бассейн, верхняя юра-карбон	—	2	0,08—0,09	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Богословско-Веселовское месторождение, триас—юра, Урал	—	23	Следы — 0,15	—	В. А. Князев (1960)
Чокпак-Таш, юра, Казахстан	1,50	1	4,1 (?)	—	По данным К. Белоглазова
Ангрен, юра	—	1	(0,012)	—	Л. А. Гуляева, Е. С. Иткина (1962)
Кызыл-Кия, юра	6,56—36,46	8	Следы — 0,14	—	А. Л. Воробьев (1940)
Южноякутский бассейн, юра	—	3	0,07—0,15	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Страффордшир, карбон (Англия)	1,6—52,5	5	Следы — 5,5	—	Reynolds (1948)
Северный Уэльс, карбон (Англия)	1,7—53,7	6	Следы — 6,1	—	То же
Минусинский бассейн, пермь	—	1	0,05	—	—
Подмосковный бассейн, нижний карбон	4,78—31,17	2	0,18—0,43	0,02—0,05	Ф. Я. Аносов (1930)
	—	3	0,09—0,16	—	В. А. Зильберминц (1935)
Днепровский буроугольный бассейн палеоген-неоген	9,13—37,13	6	0,004—0,04	0,0004—0,006	В. А. Назаренко
Бельский бассейн бурые угли	2,19—33,2	37	0,05—4,19	—	В. А. Зильберминц, П. Л. Безруков (1936)
Черемховский бассейн, юра	—	5	0,03—0,09	—	В. А. Зильберминц, В. М. Кострыкин (1936)
Северная Дакота, бурые угли и лигниты, третичный возраст, северная часть Великих Равнин (США)	—	—	0,1—1	—	Deul, Annell (1956)
	—	—	—	0,02—0,04	Кинг (1958)
Внутренний бассейн, пенсильванские слои (США)	1,76—37,76	475	(0,002—3,8)		Zubovic, Stadnichenko, Sheffey (1964)
Юра — мел, ГДР	—	5	0,001—0,10		Leutwein, Rösler (1956)

Примечание. В скобках — содержание, пересчитанное с V.

подавляющее большинство углей, изученных разными авторами на содержание ванадия, содержат этот элемент в количествах, близких к кларковым.

Если при анализе данных, приведенных в табл. 34, отбросить несколько завышенные результаты, полученные в силу несовершенства методов определения ванадия Ф. Я. Аносовым (1930) для проб Подмосковного бассейна и углей Тквибули, то наибольший интерес с точки зрения содержания V_2O_5 в СССР будут представлять угли Южного Урала и Печорского бассейна. Кроме того, отмечается повышенное содержание

ванадия в юрских углях Тургайского прогиба (Бурлукское и Байконурское месторождения). Таким образом, вдоль Урала намечается полоса бурых низкокачественных углей, представляющих собой ванадиевые рудопроявления.

Весьма перспективны на ванадий угольные месторождения Кавказа, Таймыра и Минусинской котловины, но эти объекты, к сожалению, еще плохо изучены.

За рубежом наиболее хорошо известны ванадийсодержащие угли карбона Англии, а также пенсильванские угли штата Кентукки (США), в которых встречены очень высокие, но спорадически встречающиеся содержания V_2O_5.

Таким образом, подавляющее большинство угольных месторождений, опробованных на ванадий, содержат этот металл в относительно невысоких, кларковых количествах, и лишь при исключительных условиях ванадий в углях образует концентрации.

Возможно, что именно потому, что в углях имеется два типа распределения ванадия (кларковый и концентрационный), сведения о его связи с веществом угля столь противоречивы. Так, например, Л. М. Миропольский (1939, 1956), изучивший поведение интересующего нас металла в нижнеказанских углях Татарии, пришел к выводу о том, что в них зольность не связана с содержанием V_2O_5. При этом общее содержание ванадия в золе углей колебалось в пределах 0,007—0,072%, т. е. оставались на уровне средних содержаний. В. А. Зильберминц и В. М. Кострыкин (1936) для углей Донецкого бассейна, содержащих в среднем 0,08% V_2O_5 на золу, приводят следующие данные, характеризующие связь ванадия с зольностью (%):

Содержание золы	147	69	36
V_2O_5	0,09	0,07	0,07

Авторы считают, что наибольшие содержания ванадия приурочены к малозольным углям района. В отличие от них Обри (Aubrey, 1958) в сильно ванадиеносных углях Великобритании показал, что с увеличением зольности количество ванадия растет. Интересно, что, согласно данным этого исследователя, в органическом веществе угля содержится 10 *г/т* ванадия, тогда как в минеральной части его заключено до 290 *г/т*.

Вопрос о связи ванадия с органической или минеральной составляющей угля рассматривался в работах В. А. Зильберминца, В. М. Кострыкина (1936), Лейтвейна и Реслера (Leutwein, Rösler, 1956), Боушки и Гопека (1962) и др. Большинство исследователей склонно считать, что ванадий связывается преимущественно с неорганической частью угля, однако Отто (Otte, 1953) и Я. Э. Юдович (1964) полагают, что ванадий является типоморфным элементом, т. е. входит в состав органической части углей.

Нет единого мнения и по вопросу о том, с какими именно ингредиентами углей связан ванадий. Чаще других в качестве носителя ванадия называют витрен и кларен (Зильберминц, Кострыкин, 1936; Leutwein, Rösler, 1956), хотя известны и другие мнения.

В целом очевидно, что общие геохимические закономерности поведения ванадия в углях должны выводиться на статистической основе и на данной стадии изученности этих объектов не являются однозначными.

Среди концентраций ванадия в углях уже сейчас выделяются два разных генетических типа: 1) угленосные бассейны, отдельные пласты или участки которых содержат повышенные количества ванадия; 2) изолированные включения обугленных обломков деревьев в песчано-глинистых, преимущественно угленосных или красноцветных формациях.

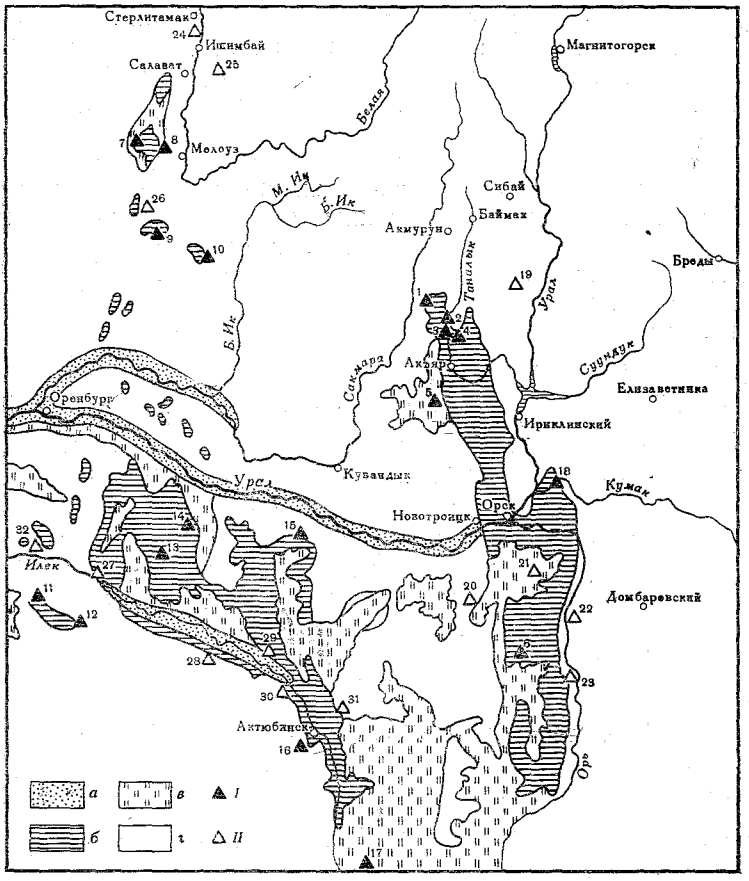


Рис. 22. Схема расположения месторождений бурых углей на Южном Урале (Зильберминц, Безруков, 1936)

а — речной аллювий; *б* — континентальные мезозойские отложения; *в* — палеоген-неогеновые и морские мезозойские отложения; *г* — палеозой; *I* — месторождения бурых углей, опробованные на ванадий; *1* — Аюллинское, *2* — Ишмухаметовское, *3* — Самарское, *4* — Бурюбаевское, *5* — Кульбердинское, *6* — Мамытское, *7* — Самородовское, *8* — Караганское, *9* — Ермолаевское, *10* — Сураканское, *11* — Утинское, *12* — Хобдинское, *13* — Буртинское, *14* — Караганское, *15* — Курашинское, *16* — Шибаевское, *17* — Кутыр-бар — Батырское, *18* — Куманское; *II* — месторождения бурых углей на ванадий не опробованные: *19* — Яковлевское, *20* — Бес-Тюбинское, *21* — Мандыбаевское, *22* — Соколовское, *23* — Арал-Тюбе, *24* — Уркан-Шиш-Мыдан, *25* — Байгузинское, *26* — Сурасульское, *27* — Ак-Булакское, *28* — Ак-су; *29* — Кара-Тугай, *30* — Курайлы, *31* — Джаксы-Каргалы, *32* — Илецкое

Первый тип концентраций ванадия в углях был впервые достоверно установлен и описан В. А. Зильберминцем (1935а, б), В. А. Зильберминцем, В. М. Кострыкиным (1936), а также В. А. Зильберминцем и П. Л. Безруковым (1936) на Южном Урале.

В среднем течении рек Белая, Урал и Илек располагается ряд угольных бассейнов, связанных с мезо-кайнозойскими отложениями погружения Уральского хребта (рис. 22). Наиболее угленосны юрские толщи; они заполняют впадины в кровле палеозойских отложений, причем выровненная поверхность палеозоя нередко покрыта древней корой выветривания. Среди угленосных отложений мезо-кайнозоя О. И. Ожиганова (1955) различает русловые, пойменные и болотные фации озер, стариц и болот, озерные и пролювиальные фации.

По территориальному признаку на исследованной территории можно различить пять групп месторождений (см. рис. 22).

К первой группе относятся Аюллинское, Ишмухаметовское, Самарское, Бурюбаевское и Кульбердинское месторождения, расположенные на восточном склоне Урала, в среднем течении р. Таналык. Эти месторождения залегают в континентальных юрских отложениях, прислоненных к девонским основным эффузивам и серпентинитам. Угли встречены среди слюдистых песков и глин и представляют куски беспорядочно сгруженной черной блестящей углефицированной древесины, имеющей форму сучков и стволов. Мощность таких пластов не превышает 0,2 *м*. В целом месторождения этой группы из-за ничтожных размеров не могут иметь промышленного значения, хотя содержания ванадия в углях колеблются от 0,09 до 4,19%, при зольности 3,18—33,20%.

Вторая группа углепроявлений располагается по течению р. Орб и включает Куманское, Мамытское, Мандыбаевское, Соколовское месторождения. В некоторых из них обнаружены прослои черного кларенового угля, мощность которых возрастает от 0,1 до 2 *м*, а запасы Бес-Тюбе и Соколовского месторождений измеряются несколькими миллионами тонн угля. Содержание ванадия в угле месторождений Куман и Мамыт колеблется от 0,9 до 2,2% при зональности 4,92—7,59%.

Третья группа включает Самородовское, Караганское, Ермолаевское, Суракайское месторождения, расположенные в бассейне р. Белая, т. е. в пределах Бельского прогиба. Угольные пласты приурочены к низам мезозойских терригенно-глинистых отложений. Наибольший интерес, как месторождение топлива местного значения, имеет Ермолаевское месторождение, где встречены два угольных пласта до 3 *м* мощности. Оба пласта представляют скопления крупных кусков коричневого лигнита в рыхлом сланцеватом детритусовом угле. Размер кусков лигнита достигает 0,3 *м*. Запасы месторождения, по данным 1936 г., достигают 4 млн. *т*. На Самородовском месторождении В. А. Зильберминц и П. Л. Безруков (1936) опробовали пласт землистого рыхлого угля мощностью в 0,6 *м*, показавший, несмотря на обилие золы, значительную концентрацию ванадия. Содержание ванадия в четырех месторождениях этой группы колеблется от 0,06 до 1,74%; содержание золы не превышает 22%.

В четвертую группу входят более бедные, с точки зрения содержания ванадия, буроугольные месторождения водораздела рек Урал и Илек Наиболее крупные среди них Курашинское и Шибаевское представлены пластами матового угля до 1,5—2 *м* мощности; остальные содержат лишь тонкие прослойки сажистого угля. Содержание V_2O_5 колеблется от 0,06 до 0,18%, а зольность углей соответственно меняется от 3,95 до 30,05%.

Последняя, пятая группа месторождений, включает рудопроявления окрестностей Илецка, наиболее удаленные от Уральского хребта. Утинское и Хобдинское рудопроявления разведывались неоднократно, но пока в них обнаружены лишь невыдержанные пласты многозольного угля. Содержание V_2O_5 в них редко достигает 0,22%.

Рассматривая всю полосу Южноуральских угольных месторождений, можно видеть, что максимальные содержания ванадия обнаружены в углях восточного склона (Аюллинское, Ишмухаметовское, Самарское, Бурюбаевское, Мамытское месторождения). В меньших количествах этот элемент накапливается в углях западного склона Урала, хотя в некоторых землистых разностях (Самородовское месторождение) представляет интерес сочетание высокой зольности и повышенных количеств пятиокиси ванадия.

Детальный анализ золы углей, наиболее перспективных на ванадий месторождений, показал, что обычно в них содержится мало кремнекислоты. Кроме того, постоянная приуроченность ванадия к кларено-витреновому типу углей, обратная связь с содержанием золы в угле, а также

чрезвычайно прихотливое распределение этого элемента в пласте позволило В. А. Зильберминцу предположить его вторичное, инфильтрационное происхождение в углях.

В качестве источника ванадия этот исследователь справедливо называет полосу основных и ультраосновных пород Урала, содержащую концентрации ванадиеносных титаномагнетитов. Весьма примечательно, что угольные месторождения восточного склона Урала, расположенные ближе к источнику сноса, содержат более высокие количества ванадия, чем угли западных, более отдаленных от него районов.

Форма поступления ванадия в угли не ясна. Как считает В. А. Зильберминц (1935), ванадий скорее всего мигрировал в истинно растворенной форме и попадал в угленосные водоемы в момент углеобразования, где и извлекался растительным органическим веществом.

Соглашаясь в общих положениях с гипотезой В. А. Зильберминца и П. Л. Безрукова (1936), нельзя не указать на то обстоятельство, что процесс возникновения концентрации ванадия в углях Южного Урала, несомненно, был более сложным, чем в свое время рисовалось этими исследователями.

Трудно предполагать, чтобы ванадий, высвобождающийся при истирании неустойчивого ванадийсодержащего титаномагнетита в условиях речных потоков, переходил в раствор. Скорее всего коллоидные частицы глинистых минералов и гидроокислы железа захватывали этот элемент и перемещали его по законам взвеси так, как на это указывали Н. М. Страхов (1954) и другие исследователи. Естественно, что в старицах, болотах, поймах и других водоемах, где отлагалось органическое вещество, соответственно осаждались взвеси, несущие ванадий.

В процессе диагенетического преобразования органического вещества, его частичного окисления и восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ванадий десорбировался, переходил в грунтовый раствор, восстанавливался до трехвалентного состояния и связывался с органическим веществом, впоследствии углефицированным до лигнитов.

Сходным образом мог вести себя и ванадий, сорбированный глинами. Общеизвестно, что глинистые минералы хорошо растворимы в условиях торфяных болот. Как утверждают Дьюл и Анелл (Deul, Annell, 1956), Кольман (Coleman, 1962) и другие исследователи, в процессе торфообразования происходит разложение минералов глин с выносом катионов и обеднением состава примесей. Конечным продуктом такого преобразования часто является каолин — минерал весьма устойчивый, но обладающий минимальной способностью сорбировать ванадий как в виде V^{3+}, так и в виде VO^{2+}.

Любопытно, что каолин очень часто ассоциируется с угленосными отложениями; излагаемая точка зрения хорошо объясняет этот парагенез.

В некоторых случаях, по-видимому, разложение глинистых минералов заходит настолько далеко, что алюминий из глин переходит в коллоидный раствор. Очевидно, что все эти диагенетические преобразования должны приводить в условиях торфяных болот к разобщению ванадия и глинистых частиц, а дальнейшее восстановление неизбежно будет сопряжено с его захватом органикой.

В значительной мере возможности перераспределения ванадия в обстановке торфо- и угленакопления демонстрируются в табл. 35, составленной Б. А. Тюриным.

В обстановке, допускающей существование четырехвалентного ванадия, сорбционное поглощение этого элемента органикой будет, по-видимому, осуществляться интенсивнее, чем в резко восстановительной среде, где возможно исключительно устойчивое существование V^{3+}. Таким образом, фации торфяного болота и сапропеля с их своеобразными

Таблица 35

Предельные емкости поглощения катионов естественными сорбентами

Сорбент	Предельная емкость поглощения в *мг/экв* на 100 *г*	Предельные содержания сорбированных элементов в % на породу			
		V^{3+}	VO^{2+}	VO_2^{2+}	Cr^{3+}
Каолинит	20,4	0,34	0,52	2,73	0,35
Галлуазит	70,4	1,20	1,80	9,52	1,22
Диккит	28,2	0,48	0,72	3,81	0,49
Монтмориллонит	160,0	2,72	4,08	21,60	2,77
Нонтронит	145,0	2,44	3,70	19,60	2,51
Иллит	25,0	0,42	0,64	3,38	0,43
Аттапульгит	99,0	1,68	2,52	13,40	1,71
Гуминовая кислота					
верхового торфа	202,0	3,43	5,15	27,3	3,49
низового торфа	200,0	3,40	5,10	27,0	3,40
бурого угля	270,0	4,59	6,88	36,4	4,67
Бурый уголь	135,0	2,29	3,44	18,2	2,34
Верховой торф	113,0	1,92	2,88	15,25	1,96

окислительно-восстановительными условиями, будут наиболее благоприятными для сорбции ванадия органическим веществом.

В целом можно предполагать, что основной формой миграции ванадия в мезо-кайнозойских реках и озерах Южного Урала была взвесь. Гидроокислы железа и глинистые минералы выступали в качестве главных носителей адсорбированного ванадия, а диагенетические преобразования растительных остатков приводили в дальнейшем к концентрации его в углях.

Вторым примером высоких концентраций ванадия сходного типа являются палеозойские угли штатов Иллинойс и Кентукки (США). Здесь исследованиями Зубовика, Стадниченко и Шеффей (Zubovic, Stadnichenko, Sheffey, 1964) в ряде проб были обнаружены повышенные содержания ванадия, колеблющиеся от 0,01 до 0,02% на массу угля. Характерно, что содержания интересующего нас элемента возрастают к кровле пласта. По мнению Зубовика и др. (Zubovic a. o., 1964), такая приуроченность указывает на вторичный, эпигенетический характер ванадиевых соединений, которые могли поступать в угольный пласт из вышележащих отложений.

При промышленной оценке ванадиеносных углей следует иметь в виду, что далеко не всегда они могут представлять интерес и как топливо, и как источник ванадиевых соединений. Гораздо чаще угли, содержащие высокие количества V_2O_5, характеризуются весьма низкими показателями с точки зрения топливной промышленности. Благодаря этому запасы ванадия во многих угольных месторождениях специально не подсчитываются. Именно в таком положении находятся ванадийсодержащие бурые угли Южного Урала, где совершенно необходимо провести большие ревизионные работы на ванадий. Во всяком случае, оценить запасы этого металла, выявить главные закономерности распределения концентраций V_2O_5, а также изучить пути и возможности их использования надо как можно скорее.

Второй тип концентраций ванадия в изолированных включениях обугленных обломков деревьев, в песчано-глинистых, преимущественно угленосных или красноцветных формациях, был недавно описан в ра-

ботах Я. Э. Юдовича (1963, 1964). Строго говоря, самостоятельность этого типа концентраций вызывает возражения. Действительно, в ряде случаев накопление редких и радиоактивных элементов в изолированных углистых остатках парагенетически сочетается с накоплением минералов этих же элементов в трещинах, порах и цементе породы. Поэтому минерализация в углефицированной древесине выступает как частный случай эпигенетического ванадиевого оруденения, пространственно связанного с формацией в целом, как это и имеет место в пределах ряда месторождений Плато Колорадо, Ферганы, Поволжья и некоторых других районов.

Однако можно предполагать, что в других случаях и особенно в угольных месторождениях подобные скопления действительно имеют самостоятельное значение, определяют относительное накопление металлов и поэтому мы условно рассматриваем их в данном разделе нашей работы. Согласно описанию Я. Э. Юдовича (1963), морфологические изолированные углистые включения представляют куски, обломки или стволы углефицированной древесины; реже эти образования группируются в линзовидные скопления протяженностью до 100 *м*. Структура их отвечает витренам. Представлены они лигнитами, лигнито-гагатами, гагатами. Обычно они заключены в толще песков и песчаников.

При сравнении химического состава обособленных включений с химическим составом залегающих в тех же отложениях пластов углей обращает на себя внимание относительное накопление ванадия именно во включениях. Так, в углях одного из районов Ленского бассейна содержание ванадия едва достигало 0,0003% на массу породы, тогда как во включениях древесины оно было равно 0,006% (Юдович, 1963).

Иногда содержания ванадия и ряда других элементов-примесей в остатках углефицированной древесины достигают значительных величин. Так, в мезозойских угольных включениях месторождений ФРГ Лейтвейн и Реслер (Leutwein, Rösler, 1956) обнаружили 0,10% V на золу, в витренизированных деревьях карбона Англии Рейнольдс (Reynolds, 1948) нашел до 14,1% V_2O_5 на золу, Бреггер и Шопф (Bregger and Schopf, 1956) в остатках древесины Callixylon, залегающей в черных сланцах, обнаружили 2,90% V на золу и 0,037% на сухой уголь, а Стадниченко и др. (Stadnichenko, Murata, Axelrod, 1950) в лигнитах Атлантической прибрежной равнины США установили 5% ванадия и 0,8% хрома.

Характерно, что на повышенные содержания ряда элементов в угольных включениях, по Я. Э. Юдовичу (1963), не оказывают влияния ботаническая принадлежность растительности, преобразованной в углефицированную древесину, и возраст вмещающих отложений. По-видимому, справедливо утверждение этого же исследователя о том, что в изолированных включениях мы имеем дело с автоматически протекающим процессом диагенетического обогащения, особенно усиливающимся за счет большой реакционной поверхности изолированного фаунистического остатка и значительно бо́льшей обводненности рудосодержащего пласта. Источником такого обогащения являются обычные «фоновые» содержания редких элементов в иловых водах песчаников. В целом этот процесс является несколько усиленным вариантом диагенетического рудообразования в углях.

В заключение следует отметить, что изолированные углистые включения, хотя и имеют широкое распространение и отличаются высокими содержаниями ванадия, вряд ли смогут когда-либо представлять промышленный интерес как источник этого элемента.

Промышленная роль концентраций ванадия в угольных пластах также не ясна, хотя неоднократно и высказывались пожелания начать попутное использование золы энергетических углей. Так, еще в 1927 г.

Ремейдж (Ramage, 1927) изучил летучие золы одного из газовых заводов Норвегии и обнаружил в них более 2% V. Как используются подобные источники в разных странах, неизвестно.

КОНЦЕНТРАЦИИ В УГЛИСТЫХ СЛАНЦАХ

Сам по себе термин «сланец» лишен всякого петрографического смысла (Швецов, 1956). По существу сланцем именуют и тонкослоистые глины — аргиллиты и метаморфизованные, вторично рассланцованные породы различного состава и происхождения, такие как граниты, амфиболиты, песчаники, глины, мергели и т. п.

В данной работе мы будем говорить о сланцах как о тех породах, которые обладают первичной или осадочной тонкой слоистостью и по составу представляют собой смесь каустобиолитов с глинистыми, кремнистыми или терригенно-карбонатными минералами.

Исследованию углистых сланцев посвящено сравнительно немного работ. Среди них следует назвать крупные исследования Н. М. Страхова (1937, 1960), посвященные геохимии и литологии сланцевых толщ Приуралья и Южного Урала, тщательно выполненные работы С. Г. Анкиновича (1954, 1960 и др.) и Б. А. Тюрина (1944 и др.), очень интересные обобщения Н. С. Шатского (1955а, б), В. Е. Суонсона (1958), М. Н. Альтгаузена (1956), Т. Н. Давыдовой и И. Ц. Гольдштейн (1960), Дэвидсона (Davidson, 1961, 1962) и др.

Среди сланцев правильно выделять две несколько отличные разновидности — горючие сланцы и углисто-кремнистые сланцы.

Генезис, особенности строения и фациальная приуроченность различных групп морских горючих сланцев были рассмотрены Н. М. Страховым (1960). Среди накоплений органического вещества в морских отложениях он выделяет четыре фациальных типа.

Первый тип — горючие сланцы, возникшие в приустьевой зоне рек, куда сгружаются биогенные компоненты, приносимые с водосборных площадей; расцвет планктона в таких участках становится таким сильным, что здесь возникают осадки, заметно обогащенные органическим веществом. Именно так, по И. Г. Кузнецову (1928), образовались киммериджские горючие сланцы Северного Кавказа.

В целом горючие сланцы данного типа не играют большой роли в концентрации органического вещества морей.

Второй тип сланцевых образований — несравненно более глубоководные скопления органического вещества, залегающие среди тонкозернистых глинистых или карбонатных отложений вдали от речных устьев. Источником органического вещества является планктонная пленка, периодически достигающая в данной части бассейна большой биомассы. Этот планктонно-пелагический тип сланцев и битуминозных отложений является наиболее распространенным и обычным фациально-генетическим типом. К нему относится доманик Приуралья, юрезанские сланцы Уфимского плато, диктионемовые сланцы ордовика Прибалтики, многие черные сланцы («black shales») девонских отложений США, знаменитые мансфельдские сланцы цехштейна ГДР, сарматские сланцы Предкарпатья и другие породы.

Третий фациально-генетический тип морских горючих сланцев образуется также в удаленных от берега участках, но непосредственной причиной накопления органического вещества при этом является не фитопланктон, а фитобентос. Это типичные отложения морских подводных лугов или подводных зарослей морских трав. Характерные представители их — горючие сланцы юры Поволжья и, по-видимому, кукерские сланцы Прибалтики.

Четвертый фациальный тип накопления горючих сланцев — осадки лагун среди погребенных коралловых рифов. Здесь источником органического материала служили и планктон и водоросли, росшие на отмелях рифовой полосы. В целом горючие сланцы этого типа распространены ограниченно. Примером таких образований могут служить нижнепермские абдулинские горючие сланцы Уфимского плато.

При анализе данных, приведенных в табл. 36, обращает на себя внимание тот факт, что содержание ванадия в горючих сланцах Советского Союза и некоторых других стран обычно относительно невелико и редко превышает 0,1%. Как это было показано Н. М. Страховым (1937), основная масса V_2O_5 в девонских, пермских и юрских отложениях южного Урала и Приуралья, а также в современных осадках Черного моря (генетически весьма близких горючим сланцам) совершенно не связана с терригенным материалом, но тесно связана с органическим веществом. Характерно, что наиболее высокие содержания ванадия обычно отмечаются в тех фациальных типах горючих сланцев, в образовании которых большую роль играет планктон; участие бентоса в процессах породообразования, по-видимому, менее благоприятно сказывается на накоплении интересующего нас элемента. Так, например, планктоногенные ордовические диктионемовые сланцы Прибалтики содержат до 0,3% V_2O_5, тогда как близкие к ним по возрасту, но бентогенные кукорские сланцы редко содержат более 0,01% V_2O_5.

В целом, несмотря на довольно значительные колебания в содержаниях ванадия, количество этого металла закономерно уменьшается от палеозойских к мезо-кайнозойским горючесланцевым отложениям.

В отдельных месторождениях горючих сланцев ванадий обычно распределен довольно неравномерно. Такую «пестроту» в распределении ванадия в сланцах доманикового горизонта Н. М. Страхов (1937) объяснял вторичными перемещениями этого элемента в пласте и по тонким секущим трещинам. Такие вторичные трещинки, идущие от битуминозного пласта, содержат черное хрупкое вещество типа асфальтита или антраксолита и значительно более высокие количества V_2O_5, чем вмещающие и подстилающие их породы доманика. По всей вероятности, органическое вещество представляет собой жидкую фазу битумов, отделившуюся от пласта горючих сланцев в ходе его формирования, захватившую с собой часть V_2O_5 и затвердевшую в результате окисления и полимеризации.

Примерами редкометальных осадочных месторождений, связанных с горючими сланцами, являются широко известные отложения Мансфельда и Рихельдорфа. Мансфельдские сланцы представляют собой одну из фаций нижнецехштейнового бассейна, возникшую на площади более 20 000 *км*^{2}. Пласт черного битуминозного сланца мощностью 0,40—0,50 *м* подстилается дюнными песчаными отложениями красного лежня и перекрывается карбонатными породами цехштейна. С этим пластом на территории ФРГ, ГДР и ПНР связаны очень крупные скопления меди, свинца, цинка, ванадия и других металлов.

Полный обзор стратификации рудного горизонта, минералогической зональности, геохимии, палеогеографии этого месторождения и критический разбор существующих гипотез его образования можно найти в работах Шнейдерхена (Schneiderhöhn, 1921), Рихтера (Richter, 1941), Е. Кауша (Kautsch, 1942), Шуллера (Schuller, 1958а, б) и других немецких геологов, а также в монографии Н. М. Страхова (1960—1963) и статье Ю. Е. Баранова (1966).

Четко стратифицированный и прослеженный на большие расстояния пласт мансфельдского сланца содержит довольно много ванадия, в 25 и более раз превышающее кларк (см. табл. 36).

Распределение ванадия в разрезе мансфельдских сланцев изучал Циссарц (Cissarz, 1930). Им было показано, что в нижних прослоях сланца

Таблица 36

Распределение ванадия в углистых сланцах

Район, возраст, страна	Содержание V_2O_5, %		Автор
	среднее	максимальное	
Горючие сланцы			
Южный Урал, девон (доманик)			
1) Кургашлы	0,05	—	Н. М. Страхов (1937)
2) Ташкыскан	0,03—0,16	—	
Эстония, ордовик, диктионемовые сланцы	(0,18—0,28)	(0,357)	По данным О. Г. Киррета, Р. Ч. Коха
Дакота, мел, США, сланцы Пиерро	(0,008—0,18)	(0,18)	Reder, Grimaldi (1961)
Мансфельд, цехштейн, ГДР	(0,036)	(0,18)	Rentzsch, Langer (1963)
То же	—	(0,57)	К. Г. Ведеполь (1964)
»	0,01	—	В. М. Крейтер, В. И. Красиков (1947)
»	—	(0,18)	A. Cissarz (1930)
»	—	(0,18)	K. Wagemann (1926)
Рихельдорф, цехштейн, ГДР	—	(0,14—0,18)	P. Krusch (1919)
Различные месторождения этого типа ФРГ, ГДР	(0,07—1,8)	—	Ведеполь (1964)
Черные сланцы Миссисипского каменноугольного возраста, США	(0,0003—0,001)	—	D. Davidson, H. Lakin (1961)
Поволжье, сланцы зоны Perisphinctes, Panderi, юра, СССР	0,01—0,07	—	Н. М. Страхов (1937)
Прибалтика, кукерские сланцы силура	0,011—0,014	—	То же
Урал, абдуллинские сланцы, Пермь	0,007—0,01	—	То же
Прикарпатье, дисодимиевые сланцы, Румыния	0,01—0,06	0,086	Savul, Botez (1951)
Кремнисто-углистые сланцы			
Туркестано-Алайская зона	0,03—0,12	—	А. Л. Воробьев (1940)
Тянь-Шаня, силур	(0,03—0,57)		И. Е. Гамалеев, И. Х. Хамрабаев (1958)
Чаткальская зона Тянь-Шаня, ордовик, СССР	0,06—0,3	—	В. М. Петров, Г. Г. Шестакова (1964)
Казахстан, кембрий			
Баласаускандык	0,70—1,62	1,05	По данным С. Г. и Е. А. Анкиновичей
То же	0,57	1,10	С. Г. Анкинович, 1960
»	0,05—0,5	1,50	В. Н. Холодов (1968)
Джебаглы	0,24—0,5	—	По данным Б. А. Тюрина и др.
То же	0,07—0,30	0,47	В. Н. Холодов (1968)
Киргизия, кембрий СССР	(0,18—0,89)	—	М. М. Адышев, В. В. Шабалин, К. Е. Калмурзаев (1963), Г. И. Бушинский (1966)
Кузнецкий Алатау		До 0,1	
Южное Приморье, ДВК, кембрий, СССР	0,30—0,33	До 1	Ю. Я. Громов, Р. И. Суханов (1958)

Примечание. В скобках — содержание V_2O_5 пересчитано V.

(Feine Lette, Grobe Lette), особенно сильно обогащенных органическим веществом, и в верхних прослоях (Schwarze Berge, Graue Berge), содержащих повышенные количества SiO_2, ванадий накапливается в количествах до сотых долей процента. Что касается средней части сланцевого разреза (Schwarze Kopf, Graue Kopf), то здесь содержание этого металла ничтожно мало. Сравнительно недавно К. Г. Ведеполь (1964) обнаружил, что в разрезе рудных сланцев, к востоку от городов Ниенбург и

Вессер, содержания ванадия и органического вещества распределяются симбатно, причем максимальные количества обоих компонентов тяготеют к подошве разреза.

В различных частях пермского сланцевого бассейна, на территории ФРГ и ГДР, К. Г. Ведеполь (1964) отобрал многочисленные пробы и изучил в них содержание $C_{орг}$ и V; оказалось, что количество органического углерода в сланцах колеблется от 0,3 до 12,9%, а ванадия — от 0,02 до 0,5%, причем между ними устанавливается прямая корреляционная зависимость. Любопытно, что в сланцах, бедных органическим веществом, количество ванадия обычно также невелико.

Все эти факты позволяют думать, что ванадий накапливался в сланцах за счет восстановительного и адсорбционного действия органического вещества в условиях морского водоема, т. е. значительная его часть концентрировалась сингенетическим путем (Messer, 1955; Страхов, 1963; Ведеполь, 1964). Однако подсчеты показывают, что должен быть какой-то дополнительный источник ванадия. В самом деле, если учесть размеры концентрации ванадия морскими организмами и определить максимальный предел его сорбции, то все равно самое высокое содержание ванадия в илах палеоводоема не должно превышать $0{,}0n\%$. Поэтому немецкие геологи предполагают, что значительная доля ванадия была привнесена в сланцы эпигенетическим путем.

В качестве дополнительного источника ванадия называют пермские и триасовые красноцветные толщи, вмещающие сланцы. В них Хартманом (Hartmann, 1962) была установлена прямая зависимость между содержанием Fe_2O_3 и V_2O_5. Оказалось, что тонкие пленки железистых минералов, окружающие обломочные зерна песчано-глинистых минералов, содержат значительное количество ванадия, причем экспериментально было показано, что при восстановлении железа ванадий переходит в раствор, особенно в присутствии $(HCO_3)^{1-}$. Особенно наглядно процессы извлечения ванадия из вмещающих красноцветных пород видны там, где в них встречаются включения органического вещества; вокруг таких остатков располагаются зоны и пятна зеленоватых пород, резко обедненных ванадием, а его концентрация в участках скопления $C_{орг}$ увеличивается в 2000 раз по сравнению с кларком.

По-видимому, процессы вторичного обогащения мансфельдских сланцев начались еще в момент трансгрессии цехштейнового моря, когда подстилающие красноцветы частично обесцвечивались и восстанавливались водами моря (Ведеполь, 1964). Можно предполагать, что они продолжались и в стадию диагенеза и позднее в уже сформировавшихся породах.

Совершенно особую группу составляют углисто-кремнистые сланцы, входящие в состав так называемой отдаленно-кремнистой формации. Условия их залегания и пространственные связи были детально рассмотрены Н. С. Шатским (1955а). Было показано, что кремнистые формации представляют собой очень тонкое чередование кремнистых, кремнисто-глинистых, кремнисто-туфовых или туфитовых, или аспидных сланцев. Окраска глинисто-кремнистых или кремнисто-туфовых сланцев темная, либо черная. Темный цвет зависит не только от примеси глинистого, но также от органического углистого или битуминозного вещества. В некоторых разрезах встречаются прослои яшм. Кремнисто-сланцевые формации Н. С. Шатский (1955а) парагенетически связывал с яшмовыми и вулканогенно-зеленокаменными формациями; по мнению этого исследователя первые составляют вместе с ними единый ряд вулканогенно-эффузивных образований.

По содержанию ванадия углисто-кремнистые сланцы самых различных районов СССР (см. табл. 36) заметно отличаются от черных горючих сланцев; количества этого элемента довольно часто в них достигают 0,5 и даже 1%. Причины такого обогащения следует искать в двух глав-

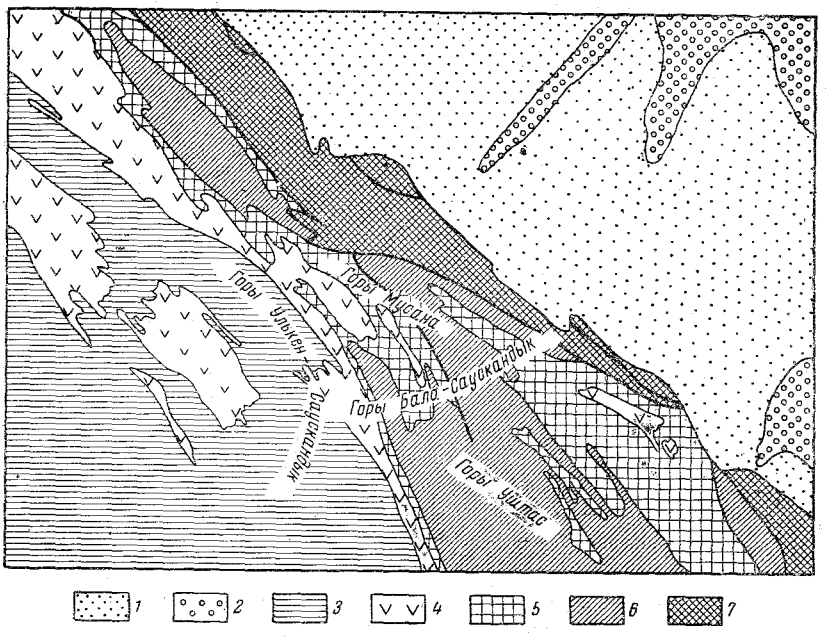


Рис. 23. Схема строения месторождения Баласаускандык

1 — четвертичные отложения; *2* — пески, песчаники, мергели палеогена; *3* — песчаники, сланцы и кварциты силура; *4* — углисто-кремнистые ванадиеносные сланцы, кремни и известняки кембрия; *5* — тиллитоподобные породы кембрия; *6* — конгломераты, песчаники, слюдистые сланцы кембрия; *7* — протерозойские отложения

ных генетических отличиях углисто-кремнистых образований. Во-первых, все месторождения сланцев, с высокими концентрациями ванадия принадлежат к значительно более древним нижнепалеозойским отложениям, что в первую очередь отличает их от горючих сланцев. Во-вторых, углисто-кремнистые отложения пространственно связаны с эффузивными образованиями и, возможно, возникли при непосредственном участии вулканизма, поставлявшего V_2O_5 в древние водоемы.

Таким образом, либо отличия древних геохимических процессов от современных, либо вулканическая деятельность явились причиной относительного накопления V_2O_5 в углисто-кремнистых сланцах.

Месторождение Баласаускандык

Месторождение Баласаускандык расположено в северо-западной части Большого Каратау. В районе месторождения развиты сложно дислоцированные отложения протерозоя, венда, кембрия, ордовика (рис. 23). Среди всех разновозрастных отложений, слагающих район, наибольший интерес представляют углисто-сланцевые, карбонатные и тиллоидные толщи саускандыкской серии, относящейся к верхнему венду — нижнему кембрию, по схеме Б. М. Келлера, В. Г. Королева, И. Н. Крылова (1965), и к нижнему — среднему кембрию, по схеме С. Г. Анкиновича (1961). Их литолого-стратиграфическое расчленение и сопоставление с фосфоритоносными толщами Малого Каратау приведено на рис. 24.

Рудосодержащие отложения принято подразделять на три свиты: байконурскую, курумсакскую и кулантаускую.

Байконурская свита прослеживается почти на всем протяжении хребта Большой Каратау; она с угловым несогласием и размывом налегает на терригенно-сланцевые отложения нижележащей улутауской серии.

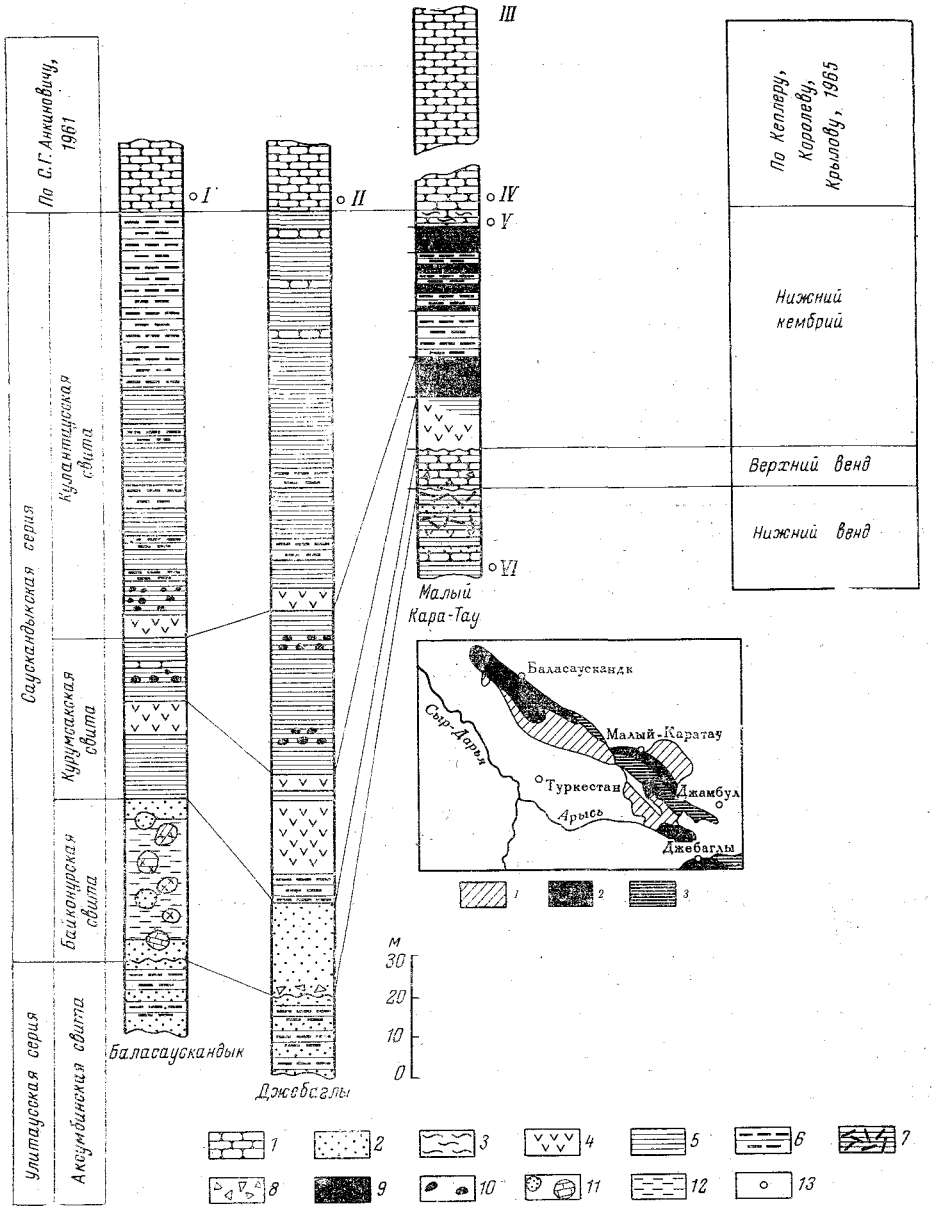


Рис. 24. Сопоставление разрезов фосфоритоносных и ванадиеносных отложений хр. Каратау (Казахстан)

1 — доломит; *2* — песчаник; *3* — марганцевые минералы; *4* — кремень; *5* — углистые сланцы; *6* — глинистые сланцы; *7* — туфы; *8* — брекчии; *9* — пластовые фосфориты; *10* — желваковые фосфориты; *11* — тиллиты; *12* — глины; *13* — места находок фауны. I — трилобиты Goniagnostus nathorsti (Brögg.), Lejopyge laevigata, Peronopsis sp. (Эз, 1954); II — спикулы Kimetinokia wtachensis. Walcott, водоросли Osagia mongolica Wolog. (по О. Н. Фрайбергер); III — трилобиты Pseudagnostus bituberculatus (Ang.), Kipagnostus ex. gr. parvif., Peronopsis ex. gr. fallax In. Olenoides Lejopyge sp., Ptychagnostus cf. afavus (по К. И. Лисогор); IV — трилобиты Kootenia cf. abacanica (Polet.), Kootenia cf. dawsoni Walcott, Kootenia ex. gr. convoluta Ress., Acrotreta rojkovi Lerm. (Гиммельфарб, 1950); V — хиолиты Hyolithellus, Orthoteca (?) и строматолиты Gimnosolen altus Semikh. (Келлер, Королев, Крылов, 1965); VI — строматолиты Linella Conophyton gaubitza Kryl. (Келлер, Королев, Крылов, 1965)

Эта толща слагается тиллитоподобными породами, меняющими свой облик от одного разреза к другому. Тиллоиды представляют собой глинистые, серовато-зеленые сланцы, содержащие включения галек, эрратических валунов и даже глыб, размеры которых колеблются от 0,3 до 5—8 *м* в поперечнике. Среди глыб и валунов установлены буровато-серые известняки и доломиты, мраморы, песчаники, гравелиты, мелкогалечные конгломераты, граниты и эффузивы различного состава; по нашим наблюдениям резко преобладают доломиты.

Цемент породы крайне изменчив — то в нем преобладают песчаные и алевролитовые разности, то значительно возрастает карбонатность. Мощность этой толщи колеблется от 20 до 150 *м*. Она сопоставляется с «нижними» доломитами фосфоритоносной серии Малого Каратау (см. рис. 26), которые имеют рифогенное происхождение и несут на себе следы подводных оползней и обвалов (Холодов, Корякин, 1960; Бродская, Холодов, 1965). Вполне вероятно, что тиллоиды байконурской свиты представляют собой подводно-оползневую фацию типа «дикого» флиша Кавказа и Урала.

Курумсакская и кулантауская свиты включают в себя залегающую на тиллоидах сланцево-кремнистую толщу и частично перекрывающие их известняки и доломиты.

Кремнисто-сланцевая толща также хорошо сопоставляется с фосфоритоносной толщей Малого Каратау. В ней можно выделить четыре различные пачки.

В основании толщи залегает пачка кремнистых и углисто-кремнистых грубоплитчатых сланцев, которые окрашены в черный цвет и повсеместно выдаются в рельеф в виде карниза.

Выше расположен ванадиеносный горизонт, представляющий ритмичное чередование кремнистых, кремнисто-глинисто-антраксолитовых, углисто-глинистых и глинистых сланцев с прослоями и линзами редких доломитов. Изредка встречаются желваки фосфоритов.

Непосредственно над углистыми сланцами «ванадиеносного» горизонта залегают кремни и кремнисто-углистые сланцы черного цвета в свежем сколе и пепельно-серые на поверхности, благодаря окислению органического вещества.

Разрез завершают глинисто-углистые и глинистые сланцы серого и черного цветов, содержащие повышенное количество органического вещества и редкие желваки фосфоритов. Мощность ванадиеносного горизонта достигает 7—11 *м*, а мощность всей сланцевой толщи колеблется от 55 до 180 *м*.

Карбонатная толща согласно перекрывает углисто-кремнистую часть разреза; она представлена тонкослоистыми, местами массивными известняками и доломитами, имеющими мощность 500 *м*; над ней залегают породы ордовика, силура, палеогена и неогена.

Тектоническое строение района (Анкинович, 1961) сложно (фиг. 25). В пределах крупного герцинского антиклинория, северо-восточная часть которого повсеместно обрезана крупным глубинным разломом, в кембро-ордовических отложениях прослеживаются несколько антиклинальных зон второго порядка.

В рудном поле, в толще углисто-кремнистых кембрийских пород хорошо видны небольшие антиклинальные и синклинальные складки размерами 0,5×1,0 *км*, относящиеся к структурам третьего порядка. Для этих структур очень характерна резкая асимметрия в разрезе — как правило, северо-восточные крылья складок пологие, а юго-западные — крутые и часто оборванные надвигами.

Складки четвертого порядка осложняют главные структуры рудного поля. Они имеют амплитуду в 20—30 *м* и иногда приобретают форму флексур.

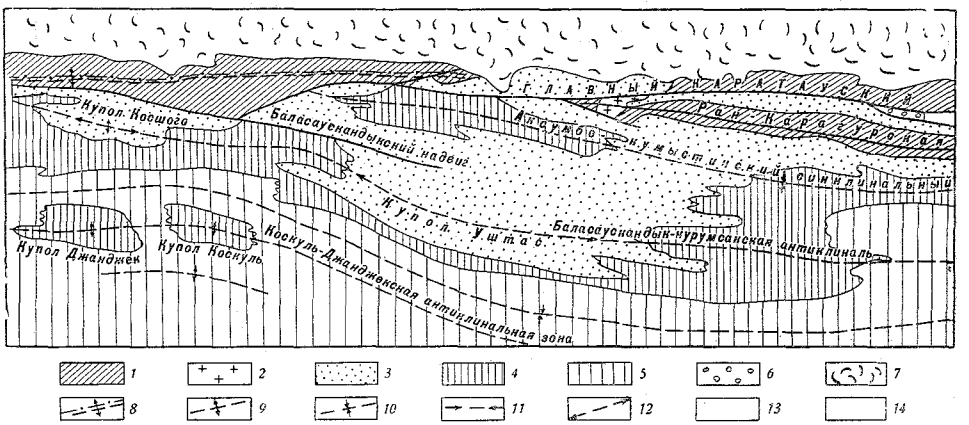


Рис. 25. Тектоническая схема месторождения Баласаускандык (Анкинович, 1961)

1 — эффузивные, смешанные осадочно-эффузивные и карбонатные фации (Pt_2); *2* — докембрийские кислые и средние интрузии; прибрежно-морские трансгрессивные (*3*) (Cm), ванадиеносные (*4*) и (*5*) регрессивные фации (0), *6* — прибрежно-морские и морские фации (Pz_2); *7* — континентальные фации палеогена и неогена (Pg, N, Q); *8* — оси главного антиклинория; *9* — оси антиклинальных зон; *10* — оси синклинальных зон; *11* — синклинальные продольные прогибы; *12* — антиклинальные продольные поднятия; *13* — несогласия: *14* — тектонические нарушения

Названия пачек	Колебания мощностей, м	Средняя мощность, м	Колонка	Литологическая характеристика	Распределение ванадия в рудах: V_2O_5, %
Рв	1,18-2,36	1,77		Переслаивание углистых сланцев и кремней, залегающих в виде линз	0,87-1,19
Гв				Глинистый сланец	0,79
Рг	0,79-1,72	1,25		Переслаивание кремнистых и углистых сланцев	1,09-1,31
Гс	0,05-0,32	0,18		Глинистый сланец с углистыми включениями	2,74
Рд	0,85-1,88	1,36		Переслаивание кремнистых и кварцево-углистых сланцев	0,69-0,96
Сл	0,34-0,79	0,45		Углисто-глинисто-кремнистые сланцы с глиной	0,87-1,19
Д	0,60-0,80	0,70		Серый доломит	~0,5
Рпл	0,74-1,17	0,95		Переслаивание кремнистых и углистых сланцев	0,92-1,15
Гн		0,10		Глинистый сланец с углистыми включениями	0,80
Рф	0,65-0,75	0,70		Углистые сланцы с линзами кремней	1,43-2,01
Оф	0,15-0,25	0,20		Углистые сланцы с конкрециями P_2O_5	
Рпф	0,37-0,66	0,51		Переслаивание кремнистых и углистых сланцев	0,97-1,07
Рс	0,39-1,01	0,70		Переслаивание углистых сланцев с глинистыми, глинисто-серицитовыми и алевролитовыми сланцами	0,39-1,01
Рн	0,22-0,78	0,50		Кремнисто-углистые сланцы	0,57-1,04

Рис. 26. Стратификация рудного горизонта месторождения Баласаускандык и распределение в нем ванадия (по материалам С. Г. Анкиновича и др.)

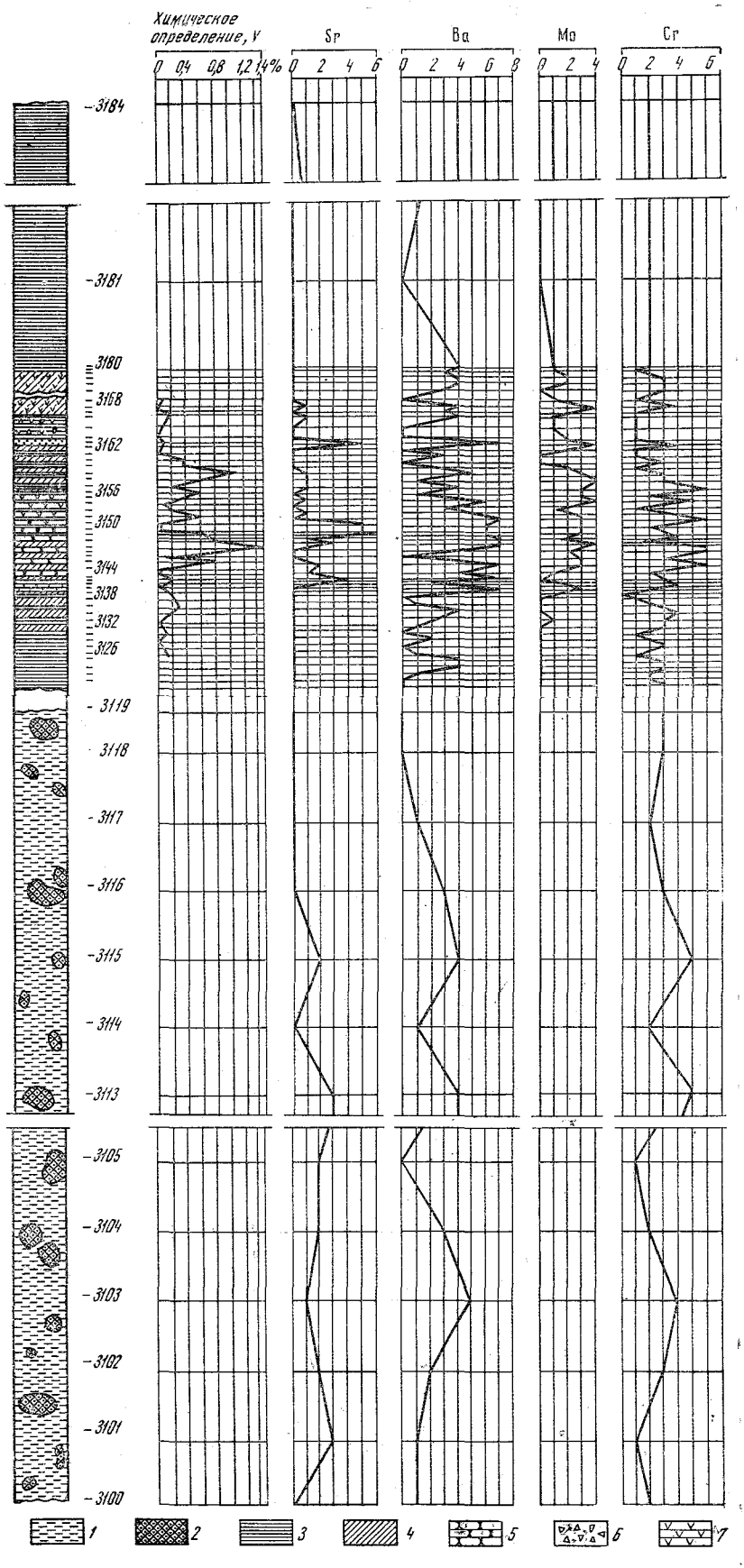
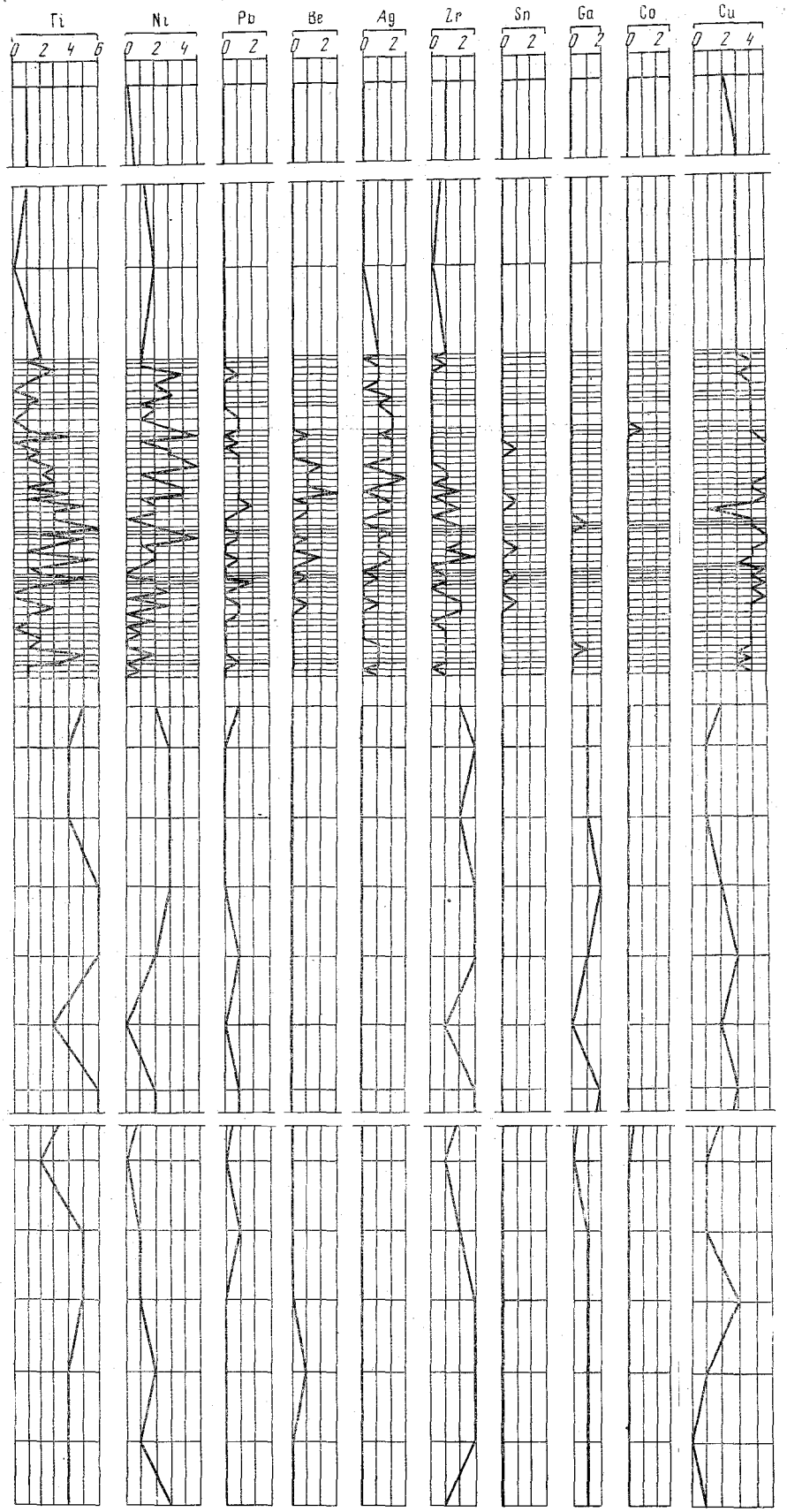


Рис. 27. Литогенетическая колонка разреза месторождения Балаусускандык

1 — глинисто-кремнистые сланцы; *2* — карбонатные включения и глыбы; *3* — углистые сланцы; *4* — кремни; *5* — доломиты; *6* — брекчии из обломков различного состава; *7* — остатки кремневых организмов (радиолярии)


Ti
0 2 4 6
Ni
0 2 4
Pb
0 2
Be
0 2
Ag
0 2
Zr
0 2
Sn
0 2
Ga
0 2
Co
0 2
Cu
0 2 4

Особенно ярко в рудных пластах проявилась складчатость пятого порядка с амплитудой 1—1,50 *м*, местами переходящая в плойчатость

В целом, однако, для описываемого месторождения типична пликативная, а не дизъюнктивная тектоника. Всего насчитывается пять порядков сложных складок, интенсивно изменивших пространственное положение рудного пласта. По-видимому, широкое распространение дисгармонических и сложных складок связано с ритмическим и очень тонким переслаиванием пород внутри сланцевой толщи.

Строение рудного горизонта месторождения Баласаускандык изображено на рис. 26. Согласно данным С. Г. Анкиновича, он распадается на 14 рудных пачек; их условные названия приводятся в левой части диаграммы.

Почти каждая пачка представляет очень тонкое чередование углистых, углисто-кремнистых, кремнистых, кремнисто-глинистых и глинистых сланцев, причем толщина отдельных прослоев не превышает 1—2 *см*.

Ванадий содержится в повышенных количествах во всей толще рудного горизонта, однако его максимальные количества приурочены к прослою углистых сланцев с линзами кремней (Рф) и к прослою глинистого сланца с углистыми включениями (Рг).

Среди руд месторождения наиболее распространены углисто-кремнистые сланцы, в которых тонкие кварцевые прожилки образуют ажурную сетку, чрезвычайно устойчивую относительно выветривания.

В зоне первичных руд ванадиевая минерализация, представленная ванадиевым антраксолитом, сульванитом, роскоэлитом (Е. А. Анкинович, 1956, 1959, а, б, 1960, С. Г. и Е. А. Анкиновичи, 1959), заполняет ячейки рудоносных сланцев в смеси с углистым, глинистым и кремнистым материалом. В зоне окисления и выветривания углистое вещество легко выщелачивается, а в кварцевом ноздреватом или ячеистом каркасе получают распространение роскоэлит, дельвоксит, ванадинит, ферванит, уванит, фольбортит и другие ярко окрашенные вторичные ванадиевые минералы.

В пределах месторождения Баласаускандык нами был изучен разрез, изображенный на рис. 27. Снизу вверх здесь были встречены:

Обр. 3100—3119. 1. Пачка тиллитов из обломков сильно ожелезненных пород, сцементированных зеленовато-серым кремнисто-сланцевым материалом.

Глыбы и эрратические включения инородных, преимущественно доломитовых пород, распределены по мощности толщи довольно прихотливо, группируясь то в одной, то в другой части разреза. Размеры их колеблются от нескольких сантиметров до 1—2 *м* в диаметре. Поверхность глыб, обычно имеющих более или менее округлую форму, сильно ожелезнена. При выветривании глыбы легко отделяются от вмещающей их породы и вываливаются, оставляя на поверхности обнажения карстообразные полости и углубления, заполненные железистыми налетами.

В цементе пачки главенствующая роль принадлежит зеленовато-серым кремнисто-глинистым сланцам. Под микроскопом они представляют сплошную массу мелких (<0,01—0,02 *мм*) остроугольных обломков кварца, на фоне которых разбросаны чешуйки глинистых минералов (главным образом серицита) и редкие, иногда ромбоэдрические кристаллы карбонатных минералов. Мощность — 90 *м*.

2. Осыпь — 12,2 *м*.

Обр. 3121—3129. 3. Выше обнажается пласт углисто-кремнистых сланцев, окрашенных в черный цвет; при выветривании порода меняет окраску на пепельно-черные и пепельно-серые тона. Под микроскопом видно, что кремнисто-углистые сланцы слагаются чередованием очень тонких прослоев углистого материала (графита) и кварца или халцедона. Мощность — 4,75 *м*.

Обр. 3130—3135. 4. Пачка ритмического переслаивания толстослоистых кремней, кремнисто-углистых сланцев и кремнисто-углистых брекчий, принадлежащая к рудному горизонту. Все три различные петрографические разновидности образуют слои мощностью от 0,05 до 0,15 *м*. В одном из таких прослоев (обр. 3134, рис. 28) встречен желтовато-зеленый, буровато-зеленый или зеленый, не плеохроирующий в проходящем свете, изотропный ванадиевый (?) минерал. Для него весьма характерны таблитчатые формы; почти во всех случаях он оказался частично замещенным кварцем.

В кровле пласта прослеживается прослой белого кварцита. Окварцевание явно вторично, так как в самой породе часто встречаются реликты черных, слабо перекристаллизованных кремней. Мощность — 2,30 *м*.

Обр. 3136—3138. 5. Пачка тонкого ритмического переслаивания брекчий из углисто-кремнистых, листоватых и пятнисто-окрашенных сланцев и сильно выщелоченных, ячеистых кремнистых пород. Мощность — 0,85 *м*.

Обр. 3139—3145. 6. Пачка переслаивания доломитов и углисто-кремнистых брекчиевидных сланцев.

Доломиты представлены светло-серыми мезокристаллическими плотными и однородными породами. Слагаются неравномернозернистой массой ромбоэдрических кристаллов (см. рис. 28, *б*).

Углисто-кремнистые сланцы можно назвать ритмитами из прослоев скрытокристаллического халцедона и очень тонких линзовидных углистых слойков. Среди этих пород изредка встречены прослои сильно раздробленных и брекчированных глинистых сланцев.

Вблизи от контакта с глинистыми включениями кварц часто приобретает шестоватую структуру, а на самом контакте распространен светло-зеленый или оливково-зеленый в проходящем свете, шестоватый роскоэлит (рис. 28, *в*). Местами этот минерал располагается близ зальбандов кварцевых прожилков, ориентируясь, как и шестоватый кварц, перпендикулярно стенкам трещин.

В пробах глинисто-кремнистых брекчий содержание ванадия достигает 0,75—1,50% V_2O_5. На плоскостях напластования, по тонким трещинам, а также в кавернах и полостях встречаются корочки зеленого узбекита, коловратита и многочисленные примазки желтых ванадатов типа ферванита-сатпаевита. Мощность — 3,15 *м*.

Обр. 3147. 7. Линзовидный прослой фосфорита. Мощность — 0,07 *м*.

Обр. 3148—3149. 8. Пласт доломита, хорошо прослеживающийся по всему месторождению (*д*) и делящий рудный горизонт на две несколько различные части. Мощность — 0,8 *м*.

Обр. 3150. 9. В кровле этого пласта проходит зона дробления с тектонической брекчией из пород слоя 10. Мощность — 0,3 *м*.

Обр. 3151—3155. 10. Выше обнажается пачка переслаивания черных брекчий с подчиненными прослоями глинистых сланцев.

Углисто-глинистые сланцы образуют очень редкие прослои (Гс и Гв по номенклатуре С. Г. Анкиновича), распространенные, однако, почти повсеместно. В кровле пачки развита плойчатость и микроскладчатость. Мощность — 2,7 *м*.

Обр. 3156—3161. 11. Пачка переслаивания углисто-кремнистых сланцев и углисто-кремнистых брекчий. Углисто-кремнистые брекчии слагаются остроугольными, округлыми или палочковидными обломками углистого, антраксолитоподобного материала, сцементированного равномернозернистым, реже шестоватым кварцем (рис. 28, *г*). Мощность — 2,6 *м*.

Обр. 3162. 12. Над породами слоя 11 залегает линзовидный прослой коричневато-серого известняка. Мощность — 0,3—0,5 *м*.

Обр. 3163—3165. 13. Тектоническая брекчия из сильно перетертых и переработанных обломков углистых ванадиеносных сланцев, сцементированных кварцем и халцедоном, завершает разрез ванадиеносного горизонта. Мощность — 1,9 *м*.

Обр. 3166—3179. 14. Над брекчией залегает пачка углистых кремней черного цвета, плотных и однородных; под микроскопом порода сложена скрытокристаллическим халцедоном, на фоне которого разбросаны крупные округлые включения кварца и остатки радиолярий хорошей сохранности. В рельефе пласт выдается карнизом. Мощность — 3,1 *м*.

Обр. 3180—3184. 15. Выше располагается сильно задернованный склон, на котором встречаются высыпки черных и пепельно-серых кремнисто-углистых и кремнисто-глинисто-углистых сланцев, принадлежащих к кулантауской свите по номенклатуре С. Г. Анкиновича.

На основании описания разреза была составлена литологическая колонка (см. рис. 27). Химическим путем в образцах разреза было определено содержание V_2O_5; распределение других элементов выявлено посредством полуколичественного спектрографического анализа.

Оказалось, что в пределах рудного горизонта (слои 4—13) интенсивно концентрируются ванадий, стронций, барий, молибден, рений, серебро; скопления этих элементов не типичны для подстилающих и перекрывающих пластов сланцев.

Ванадий установлен в количествах 0,05—1,50%. Он образует в разрезе два интенсивные максимума, связанные либо с кремнистыми прослоями, либо с глинистым материалом; по-видимому, в его распределении также большую роль играет поведение органического вещества.

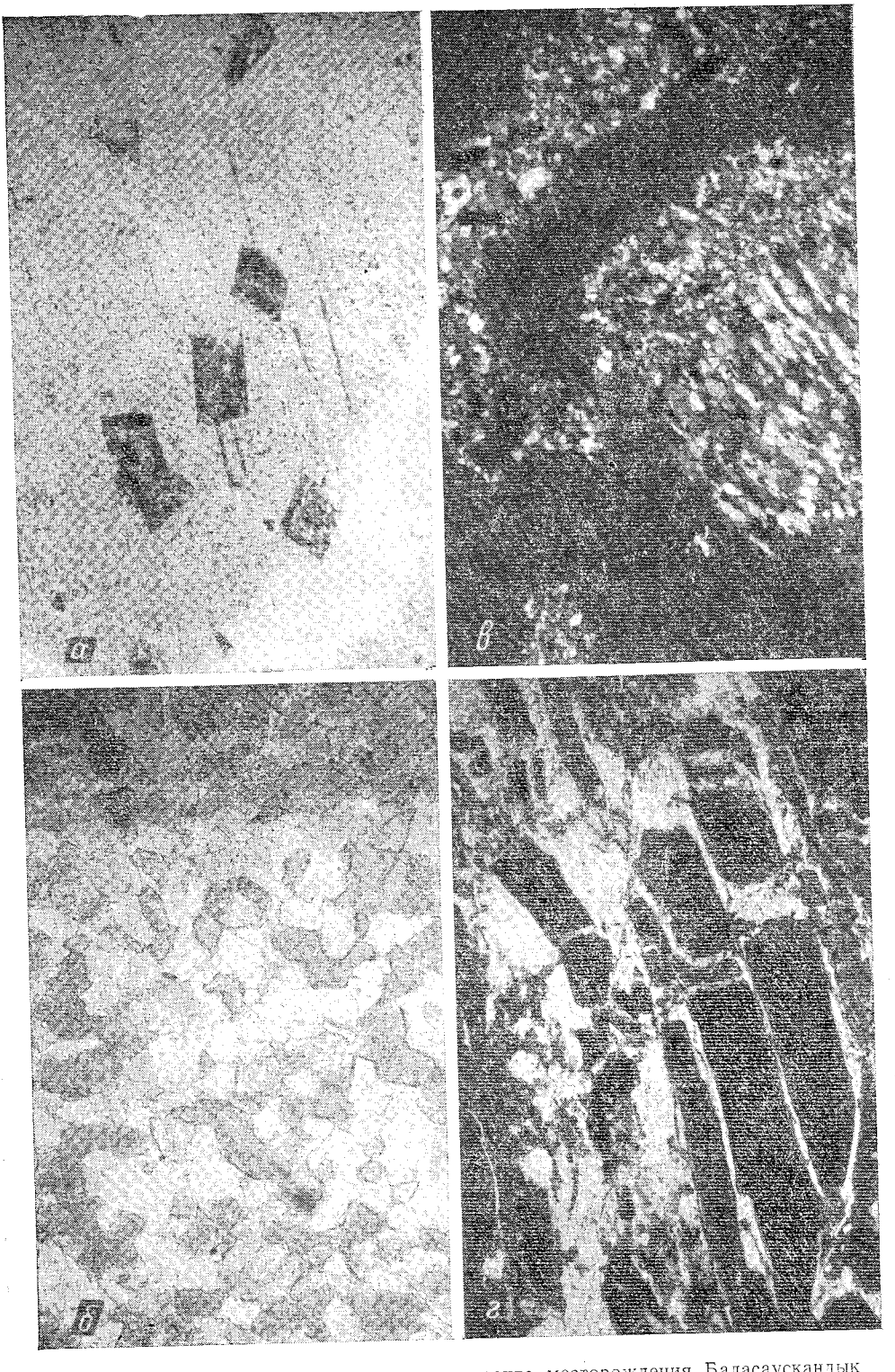


Рис. 28. Типы пород ванадиеносного горизонта месторождения Баласаускандык

а — обр. 3134, зеленый ванадиевый минерал (?) на фоне скрытокристаллического халцедона, без анализатора, увел. 17; *б* — обр. 3139, равномернозернистый доломит, без анализатора, увел. 17; *в* — обр. 3143, обломки тонкослоистого глинисто-кремнистого сланца с роскоэлитом в массе тонкокристаллического кварца, без анализатора, увел. 17; *г* — обр. 3159, углисто-кремнистая брекчия, без анализатора, увел. 17

Стронций и барий также образуют два максимума, но по отношению к максимумам ванадия они заметно смещаются к кровле рудного интервала.

Молибден концентрируется в рудах изученного месторождения весьма значительно; его содержания колеблются от следов до 0,024, в среднем составляя 0,02%. Распределение этого элемента в целом довольно равномерное, но за пределами рудного пласта его количество резко падает.

Любопытно, что в углистых сланцах, кроме молибдена, нами было химическим путем установлено присутствие его постоянного спутника — рения, в количествах от $2 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$%, что в десятки и сотни раз превышает кларк этого элемента в земной коре.

Серебро встречено в рудном пласте в количестве 0,004—0,009%, что в 200 с лишним раз превышает его кларк в земной коре.

Менее определенно в исследованном разрезе ведут себя хром, титан, никель, кобальт, свинец, цирконий, медь. Они не только обогащают породы рудного горизонта, но часто накапливаются и в подстилающих и в перекрывающих его отложениях. Следует отметить, что содержания хрома колеблются, по данным химического анализа, от следов до 0,19%, свинца — от 0,03 до 0,78%.

В целом можно сказать, что главными рудными компонентами месторождения Баласаускандык являются V, Mo, Re, Pb, Ag и Cr. Так же как Cu, Pb и Zn в сланцах Мансфельда (Страхов, 1960—1963), эти металлы в разрезе образуют вертикальную зональность, попеременно обогащая различные пласты рудного горизонта.

Поведение рудных элементов на площади месторождения изучено несравненно хуже, однако, по данным С. Г. Анкиновича, вертикальная геохимическая зональность, так же как и стратификация рудного горизонта, сохраняются повсеместно.

Общие сведения о ванадиеносных углисто-кремнистых сланцах

Месторождение Баласаускандык не является единственным; оно входит в состав огромного вендо-кембрийского ванадиеносного бассейна Центрального Казахстана и Средней Азии. Его протяженность оценивается в 1700 *км*.

В пределах хребта Большой Каратау известны месторождения Курумсак и рудопроявление Талдык, в которых концентрации тех же металлов связаны с углисто-кремнистыми отложениями кембрийского возраста (С. Г. Анкинович, 1961, и др.).

Примерно в 250 *км* к юго-востоку от северо-западного Каратау ванадиеносные сланцы установлены в Джебаглинском хребте (Соколов, 1946, 1947; Тюрин, 1944; Анкинович, 1961, и др.). Строение рудоносного горизонта этого района настолько близко к строению его в Баласаускандыке, что здесь выделяются те же пачки и слои.

В 700 *км* к востоку от месторождения Джебаглы, в хребтах Джетым-Тоо и Кок-Ийрим-Тоо, в долине реки Сары-Джас, располагается еще одно месторождение ванадиеносных сланцев, описанное в работах М. М. Адышева (1963, 1964), В. В. Шабалина и В. К. Сагындыкова (1960), В. В. Шабалина (1965), С. Г. Анкиновича (1961) и др. Здесь ванадиевое оруденение связано с углисто-кремнистыми сланцами кембро-ордовика.

В 300 *км* к северо-западу от месторождения Баласаускандык, в районе гор Улутау и поселка Байконур, В. А. Соколовым (1946), Л. И. Боровиковым (1955), А. Л. Книппером (1959) и другими были описаны скопления ванадиевых минералов в вендских и кембрийских углисто-крем-

нистых сланцах. Содержание V_2O_5 в этом районе несколько ниже, чем в предыдущих, и в среднем не превышает 0,5—0,7%.

Нужно также отметить распространенность литологически и стратиграфически сходных ванадийсодержащих отложений в Приишимье (Северный Казахстан), Домбралы (Прибалхашье), Кендык-Тас (Чу-Илийские горы), в Кузнецком Алатау, в Саянах и в ряде районов Западного Китая (Калпин-Таг, Курук-Таг). В последнее время углисто-кремнистые фации, иногда также содержащие повышенные количества V_2O_5, обнаружены в кембрийских толщах Алтая и в Горной Шории (Сухарина и др., 1961) и даже в Приморье (Громов, Суханов, 1958); в последнем случае содержания пятиокиси ванадия определены в 0,30—0,33%.

Промышленное значение месторождений Баласаускандыкского типа весьма невелико, поскольку технология извлечения металлов из руд оказалась сложной. Произведенные технологические испытания показали, что наиболее простым способом получения ванадия является метод спекания руд с солями щелочных металлов и в первую очередь с поваренной солью, с последующим выщелачиванием ванадия водой или слабым раствором серной кислотой. При этом при одностадийном выщелачивании извлечение ванадия достигает 60—65%, а при двустадийном — 86—94%. Одновременно с V_2O_5 в раствор переходит фосфор, являющийся вредной примесью; задача получения чистого феррованадия еще не решена и именно над ней работают ряд технологов Казахстана.

Первичноосадочное происхождение ванадиевого оруденения в кембрийских и кембро-ордовических толщах Казахстана не вызывает сомнения; обычно рудный горизонт хорошо стратифицирован и может быть прослежен на больших расстояниях. Очевидно также, что первичное распределение урана, ванадия, молибдена и органического вещества было весьма существенно осложнено воздействием процессов катагенеза и выветривания; местами кремнисто-углистая толща оказалась заметно метаморфизована. В целом месторождения этого типа являются явно многостадийными, но определяющее значение при их образовании имели процессы седиментации и в меньшей степени диагенеза.

Что касается источника ванадия в кембро-ордовическом водоеме, палеогеографических условий этого времени и механизма концентрации металла в осадках, то по этим вопросам существуют значительные разногласия.

Н. С. Шатский (1955а), Г. И. Макарычев (1957), В. В. Шабалин и К. Сагандыков (1960) и другие предположили, что ванадий поступал в палеобассейны Центрального Казахстана и Средней Азии вместе с продуктами вулканических извержений. Основанием этой точки зрения послужила парагенетическая связь углисто-кремнистых сланцев с вулканитами, а также повышенное содержание V_2O_5 в эффузивах докембрия и кембрия (Макарычев, 1957).

Противоположную точку зрения высказали Е. А. и С. Г. Анкиновичи (1959) и С. Г. Анкинович (1961), М. М. Адышев (1963, 1964) и В. В. Шабалин (1965). Эти исследователи связывали появление ванадия в водоемах с глубоким химическим выветриванием на прилегающей суше. По их мнению, ванадий сначала накапливался в коре выветривания, а затем поступал в бассейн во взвеси — там он осаждался главным образом с тонкими пелагическими илами.

Обе гипотезы содержат рациональное зерно, однако прямая связь концентраций ванадия с субсинхронным вулканизмом вряд ли имела место хотя бы потому, что ванадиеносные углисто-кремнистые отложения в Казахстане, Тянь-Шане, Китае и других районах в кембрии очень широко распространены по площади, а области развития синхронных основных эффузивов весьма невелики. С другой стороны, в докембрийское время значительные территории этих регионов были охвачены вулканиз-

мом «тихоокеанского» типа (Кассин, 1941), однако одновозрастные древние отложения содержат несравненно меньшее число рудопроявлений ванадия.

Создается впечатление, что кембрийская эпоха накопления ванадия следует за эпохой интенсивного вулканизма (Альтгаузен, 1956), а влияние предшествующего вулканизма на процессы образования ванадиеносных отложений сводится к выведению на поверхность прилегающих континентов больших масс основных эффузивных пород, содержащих повышенные количества V_2O_5, и к резкому обогащению атмосферы Земли углекислотой. В новой геохимической обстановке резко возрос вынос истинно растворенного ванадия, а также SiO_2, Ti и других компонентов из эффузивных пород и воды палеобассейнов оказались обогащенными этими элементами.

Трансгрессия в начале кембрийского времени охватила значительную территорию и привела к созданию многочисленных, но связанных между собой водоемов типа проливов. По В. А. Соколову (1946, 1947), наличие дискоидальных археоциат в кремнисто-углистых отложениях говорит о том, что отложение осадков происходило на глубинах, недоступных волнению. Огромную роль в извлечении растворенного ванадия играл планктон.

Причина скоплений планктона в кембрийских морях не выяснена, но можно думать, что некоторое значение в расцвете жизни имело интенсивное поступление в них фосфора; повсеместно рядом с углисто-кремнистыми ванадиеносными сланцами залегают пластовые или желваковые фосфориты.

Сезонные колебания в жизни планктона получили отражение в виде образования тонких ритмических илов. Отмершие организмы, опускавшиеся на дно палеоводоема, представляли своеобразный фильтр, извлекавший ванадий из растворов и переводивший его в ил.

Таким образом, основными вехами при образовании месторождений кремнисто-сланцевого типа была предшествующая отложению рудоносных осадков напряженная вулканическая деятельность, с которой связано поступление масс ванадиеносных эффузивов на поверхность континентов и увеличение количества CO_2 в составе атмосферы, а также расцвет планктона и его периодическое захоронение в осадках.

Кембрийская или, точнее, рифей-кембрийская эпоха накопления ванадиеносных углисто-кремнистых сланцев не была единственным в своем роде этапом развития Земли. Весьма сходные по составу и строению ванадиеносные отложения встречены в протерозойских толщах Скандинавии и Прибайкалья, а также в силурийских толщах Тянь-Шаня.

Наиболее древними и сильно измененными аналогами углисто-кремнистых сланцев кембрия являются протерозойские толщи Шунгского месторождения графита и кремнисто-глинистые ванадиеносные сланцы улунтуйской свиты верхнего протерозоя Западного Прибайкалья.

Шунгское месторождение расположено вблизи Онежского озера, в 56 *км* к юго-востоку от станции Медвежья Гора, на территории Карельской АССР. В этом районе развиты сильно метаморфизованные немые отложения, предположительно относимые к ятулийскому комплексу; в них залегает рудоносная толща.

Структура рудного поля сложна и неясна. Предполагается, что залежь располагается на крыле крупной антиклинали северо-западного простирания, осложненной мелкой складчатостью. В северной части залежь смещена сбросом.

Схема напластования пород в районе месторождения следующая. Диабазы, перекрывающие рудоносные отложения, частично снесены ледником; под ними залегают черные углисто-кремнистые лидитовые сланцы. В них встречена верхняя шунгитовая линза мощностью в 0,38 *м*.

Ниже залегает метровый пласт черного доломита, а под ним — нижняя шунгитовая линза мощностью в 3,5 *м*. Еще ниже переслаиваются доломиты и углистые сланцы, местами прорванные дайками диабазов.

Различают три разности шунгита. Первая разновидность в виде прожилков и гнезд встречена в толще доломитов и лидитов. Вторая разновидность слагает нижнюю рудную линзу и обладает характерным графитовым блеском. Наконец, третья разность слагает верхнюю залежь и лишена блеска и типичной для шунгита отдельности.

Наибольшее промышленное значение имеет нижняя шунгитовая залежь; она прослежена на 1 *км* при ширине 300—700 *м*. Шунгит представляет собой черный сильно блестящий минерал с характерным раковистым изломом (Крыжановский, 1931). Твердость 3,5—4, уд. вес равен 1,98. Зольность в чистых разностях равна 1,09%, однако благодаря присутствию кварцевых прожилков она может варьировать в значительных пределах. При нагревании минерал растрескивается и выгорает с трудом. Химически шунгит представляет собой элементарный углерод, сложенный из беспорядочно ориентированных кристалликов. Содержание ванадия в нем колеблется от 0,21 до 1,15% при среднем содержании в 0,56% V_2O_5 в золе. Шунгит используется как местное топливо.

Запасы ванадия составляют первые тысячи тонн. Технология извлечения его не разработана, хотя она довольно проста.

Генезис месторождения не ясен. Жильные разности шунгита, вероятно, представляют собой «возгон» из органического вещества «второй разности» шунгита под влиянием жара диабазовой интрузии (Орлов, Успенский, 1936). Что касается происхождения пластовых шунгитов, то возможно, что они являются конечным продуктом метаморфизма углисто-кремнистых ванадиеносных сланцев. Это подтверждается наблюдениями Н. П. Туаева (1962), которому удалось во многих местах Средней Азии изучить разные стадии графитизации ванадиевых толщ.

Полоса рудоносных силурийских отложений распространена в Алайском, Туркестанском и Зеравшанском хребтах Южного Тянь-Шаня.

Ванадиеносность силурийских пород изучена Д. И. Щербаковым (1931), Я. Д. Готманом (1937), А. Л. Воробьевым (1940), А. А. Арустамовым (1956). Установлено, что в углисто-глинистых и кремнисто-углистых сланцах содержится 0,08—0,2% ванадия, 0,002—0,008% молибдена, 0,02—0,3% никеля, меди и цинка и 0,1—0,3% B_2O_3. Наиболее высокие содержания отмечаются в углисто-кремнистых разновидностях.

Как и в предыдущих случаях, оруденение прослеживается на большие расстояния, однако наиболее богатые участки встречаются либо там, где особенно ярко проявились процессы кремневого метасоматоза известняков (Гамалеев, Хамрабаев, 1958), либо в тех местах, где кремнисто-углистые сланцы контактируют с интрузиями (Готман, 1937).

Таким образом, силурийский сланцевый бассейн, по-видимому, генетически очень сходный с кембрийским, отличается от него более низкими средними содержаниями ванадия и более ярко проявившимися эпигенетическими процессами перераспределения рудных концентраций.

Рассматривая в целом концентрации ванадия, связанные с графитовыми, углисто-кремнистыми и горючими сланцами, следует подчеркнуть, что они закономерно убывают от более древних отложений к более молодым. Обращает также на себя внимание, что в протерозойских, рифейских и палеозойских отложениях развиты углисто-кремнистые ванадиеносные толщи, тогда как в палеозойских и особенно мезо-кайнозойских отложениях широко распространены горючие сланцы, содержащие невысокие количества ванадия.

Соответственно оценивается промышленная значимость месторождений данного типа. Только отдельные участки ванадиеносного кремнисто-

углистого бассейна Казахстана (Баласаускандык, Джебаглы, Курумсак) и Шунгское месторождение Фенно-Скандии могут иметь промышленное значение в будущем.

КОНЦЕНТРАЦИИ В ФОСФОРИТАХ

Промышленные месторождения фосфоритов описаны в трудах А. Д. Архангельского (1927а), Я. В. Самойлова (1911—1915), Кайе (Cayeax, 1939), Мансфельда (Mansfield, 1928), А. В. Казакова (1939), Б. М. Гиммельфарба (1954, 1958), Г. И. Бушинского (1938), П. Л. Безрукова (1954), Н. С. Шатского (1955а), Е. В. Орловой (1951) и других исследователей. На основе обширного фактического материала было установлено, что имеется много разнообразных типов фосфатных залежей. В настоящее время принято различать пластовые, зернистые и конкреционные фосфориты, скопления фосфатных раковин, скопления фосфатных скелетов рыб и других организмов, костяные брекчии, залежи гуанофосфатов, фосфатизированные известняки, мергели, мел и фосфоритовые галечники.

Характерно, что эти разновидности фосфоритов отличаются между собой не только по морфологическим и петрографическим признакам, но и по способу образования. Так, например, скопления фосфатных раковин, брекчии из фосфатных костей ископаемых ящеров и рептилий, фосфатные костные остатки рыб и гуанофосфаты несомненно возникли биогенным путем (Cayeax, 1939; Архангельский, 1927а; Самойлов, 1929), а пластовые залежи фосфоритов образовались, скорее всего, в результате химической садки фосфата, вынесенного в область шельфа подводными течениями (Казаков, 1937) или вынесенного в палеобассейн в результате деятельности подводных вулканов (Шатский, 1955а).

Распределение ванадия среди многочисленных морфологически-генетических типов фосфоритов весьма сложно. Принято считать, что ванадий постоянно накапливается во всех фосфоритах, так как комплексные анионы $[PO_4]^{3-}$ и $[VO_4]^{3-}$ обладают близкими геохимическими свойствами и изоморфны в ряду хлорапатит $(Ca_3[PO_4]_3Cl)$ — ванадинит $Pb_5[VO_4]_3Cl$.

Однако, как показывают данные, приведенные в табл. 37, это далеко не так; концентрация ванадия обнаружена только в одном месторождении фосфоритов из десяти изученных.

Таблица 37

Распределение ванадия в месторождениях фосфоритов

Месторождение	Содержание V_2O_5, %	Автор
Скалистые горы, пермь (США)	0,04—0,40	Джекоб (Jacob a. o., 1933)
Каратау, Казахстан, кембрий	0,0000	Б. М. Гиммельфарб (1954)
То же	0,009—0,032	В. Н. Холодов, 1963
Флорида, неоген, формация Хауторн (США)	0,00—0,02	
Флорида, неоген, формация Бонн Велли (США)	0,01—0,02	Джекоб (Jacob a. o., 1933)
Тенесси, девон (США)	0,000—0,007	То же
Тенесси, ордовик (США)	0,0000	»
Гафза, эоцен (Тунис)	0,000	»
Вятско-Камское, нижний мел	0,004—0,02	В. Н. Холодов, 1963
Брянск, Курск, верхний мел	0,01—0,07	То же
Подолия, кембрий	0,005	М. Ф. Малиновский, 1955

Джекоб с сотрудниками (Jacob a. o., 1933) установили, что в фосфоритах США и Северной Африки содержание V_2O_5 редко превышает 0,02%, за исключением пермских фосфоритов Скалистых гор (США), где обнаружено 0,04—0,4% V_2O_5.

Нами изучено распределение ванадия в пластовых фосфоритах Каратау и в желваковых фосфоритах Вятско-Камского и Щигровского месторождений Русской платформы. Из 21 образца фосфоритов Каратау только один показал содержание 0,032% V_2O_5; в среднем количество ванадия в пластовых фосфоритах этого бассейна равно 0,006%. В трех образцах желваковых фосфоритов Вятско-Камского месторождения установлено 0,004, 0,013 и 0,02% V_2O_5. Что касается четырех проб верхнемеловых желваковых фосфоритов районов Брянска и Курска, то в них количество пятиокиси ванадия колеблется от 0,01 до 0,017%.

Таким образом, количество ванадия в разных месторождениях фосфоритов близко к его кларку в земной коре, который А. Е. Ферсман (1955) определил в 0,02%, а А. П. Виноградов (1956) в 0,015%. Любопытно, что Иост (Yost, 1932) характеризует среднее содержание ванадия в фосфоритах цифрой 0,001%, т. е. значительно уступающей кларку, а Краускопф (1958) утверждает, что оно колеблется от 0,003 до 0,02%.

Исключением из общего правила являются пластовые фосфориты пермского бассейна Скалистых гор (США). Они содержат более 15% органического вещества и до 0,4% V_2O_5, который имеет промышленное значение и добывается из фосфатных концентратов компанией «Anaconda Copper Mining».

Пермский фосфоритоносный бассейн располагается на территории штатов Юта, Айдахо, Вайоминг и Монтана, занимая площадь около 180 000 *км*^{2} (рис. 29,*А*). Здесь широко распространены осадочные породы палеозойского и мезозойского возраста, суммарная мощность которых достигает 14 000 *м*.

Район Пермского фосфоритоносного бассейна имеет сложное тектоническое строение. По Ирдли (1954), в его пределах выделяются несколько структурных зон (рис. 29, *Б*). При этом четко обособляются два главных меридиональных пояса: на западе — пояс надвигов Центральных Скалистых гор, а на востоке — пояс глыбовых структур Скалистых гор Монтаны и Вайоминга.

Основная масса фосфоритов связана с пермской формацией Фосфориа, а также с ее стратиграфическими эквивалентами — формацией Парк Сити и Чугуотер (рис. 30). Пермские фофоритоносные отложения распространены в обеих тектонических поясах, однако в направлении с запада на восток они испытывают весьма существенные изменения в фациях и мощностях.

Как показал Мак-Кельви (McKelvey a. o., 1953, 1959), на крайнем западе района мощность формации Фосфориа достигает 350 *м*, причем в нижней части она сложена переслаиванием кремней, кремнистых сланцев и пластовых фосфоритов, а в верхней — пачкой кремней и аргиллитов. Восточнее, в пределах Центрального Айдахо, суммарная мощность формации уменьшается до 204 *м*; здесь распространены типичные геосинклинальные отложения, в которых преобладают сливные кремни и углистые сланцы, при подчиненном положении фосфоритов в разрезе. Далее на восток, в районе Монпелье — Джоржтаун наиболее продуктивные разрезы формации имеют мощность 102 *м*. При этом пластовые фосфориты составляют 21% мощности, известняки и доломиты — 32%, кремни — 24%, а глинистые сланцы — 23%.

Восточнее, в горах Вайоминг, мощность продуктивных отложений сокращается до 80—87 *м*. Здесь кремни и кремнистые сланцы уступают

место карбонатно-кремнистым породам, пластовые фосфориты сменяются желваковыми и органогенными фосфоритами с примесью терригенного кварца и глауконита, а в разрезе появляются прослои песчаников и конгломератов. В целом фосфоритоносные фации Вайоминга более близки к платформенным, чем к геосинклинальным. Еще дальше в том же направлении пермские отложения постепенно замещаются красноцветами, в составе которых преобладают неотсортированные песчаники, алевролиты, мергели с прослоями гипса и минеральных солей.

Таким образом, в широтном профиле с запада на восток можно наблюдать все фациальные переходы от типичных геосинклинальных морских фаций Невады и Айдахо, через платформенные морские фации западного Вайоминга, вплоть до платформенных континентальных красноцветов центрального и юго-западного Вайоминга.

Общее представление о закономерностях распространения фосфоритов формации Фосфориа дает карта, опубликованная Мак-Кельви и Карсуэллом (1955) (рис. 31). На ней мощность продуктивных слоев и средние содержания P_2O_5 представлены в виде изолиний футо-процентов. Максимальное накопление высококачественных фосфоритов происходит в пределах юго-восточного Айдахо (Покателло — Монпелье).

Пластовые фосфориты представляют собой плотную породу темно-коричневого или черного цвета. Под микроскопом субмикроскопический карбонат — фтор-апатит слагает мелкозернистые стяжения, оолиты, бобовины и пизолиты, реже встречается в цементе. В некоторых пластах фтор-апатит выполняет раковины и обломки раковин брахиопод, мелких гастропод и рыбьей чешуи. Цемент фосфоритов обычно представлен кальцитом, доломитом, кремнистым или глинистым материалом, причем в разных районах преобладает то тот, то другой компонент. В качестве примесей в породе присутствуют органическое вещество, глауконит, пирит, лимонит, кварц.

По направлению к периферической части пермского бассейна размеры зерен, слагающих фосфорит, возрастают и вместо мелкозернистых и оолитовых разностей здесь появляются желваки и стяжения. Более широко распространены фосфатизированные обломки раковин и другие фаунистические остатки. В районах г. Лендер и в горах Оул Крик широко распространен глауконит. Характерно также (McKelvey a. o., 1953) резкое уменьшение карбонатности пород и увеличение отношений F/P_2O_5 к востоку и северо-востоку от г. Монпелье.

Химический состав пермских фосфоритов сложен. Помимо главных химических компонентов, в них обнаружено 35 элементов. Из них уран, ванадий, редкие земли, иод, мышьяк, селен, бор, молибден, хром, цинк, барий и серебро накапливаются по сравнению с кларком в земной коре, а уран, ванадий и селен имеют промышленное значение.

Последовательность чередования пластовых фосфоритов, алевролитов, доломитов, кремней, кремнистых сланцев и других петрографических разновидностей пород в нормальном разрезе формации в районе Каньона Коал (Айдахо) изображена на рис. 32, составленном Г. И. Бушинским по данным Гульдбрансена (Guldbrandsen, 1960б) и любезно предоставленной этим исследователем для публикации в данной работе. Из той части диаграммы, где показано распределение урана, видно, что основная масса этого элемента за немногими исключениями тяготеет к пластовым фосфоритам. Распределение V_2O_5 в разрезе пермских отложений значительно отличается от распределения урана; этот элемент связан не только с пластовыми фосфоритами, но и с глинистыми, а также с углисто-глинистыми сланцами.

Особого внимания заслуживают ванадиеносные углисто-глинисто-кремнистые сланцы в районах юго-западного Вайоминга и юго-восточного Айдахо. Здесь, по данным Роби (Rubey, 1943), в прослое углистого

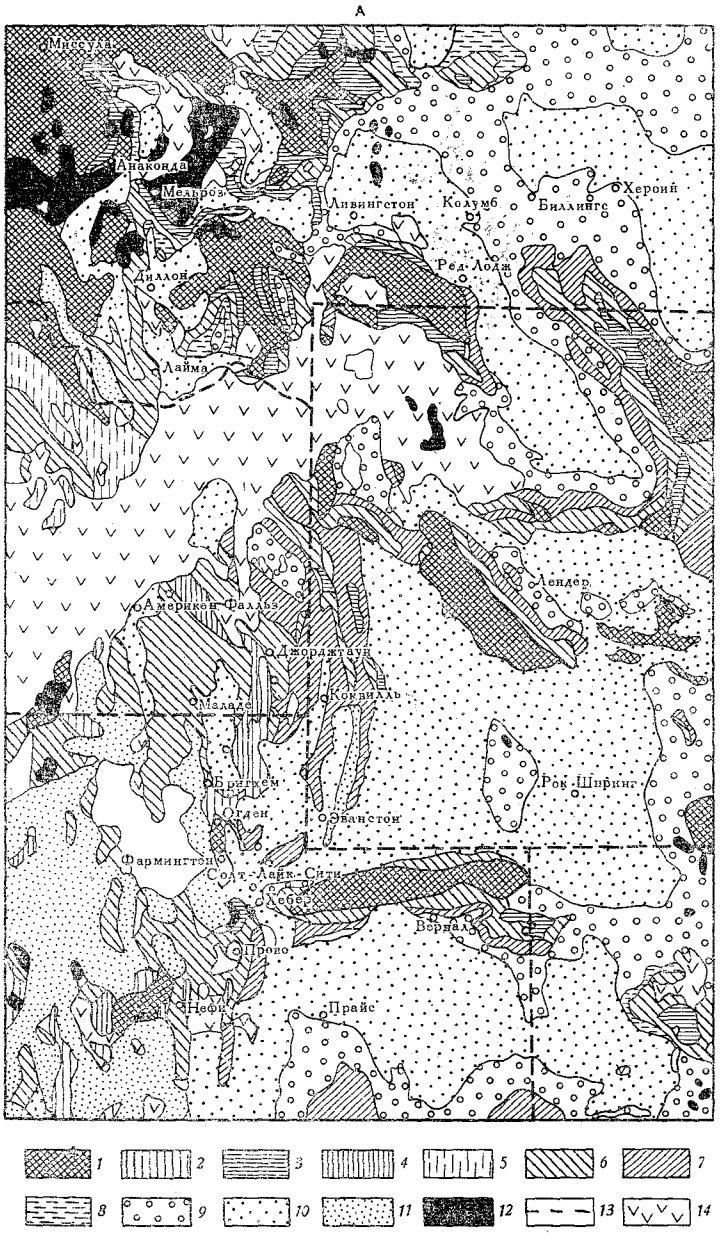


Рис. 29. Геологическое строение пермского фосфоритоносного бассейна Скалистых гор

А — геологическая карта (Stos, 1946); *1* — докембрий; *2* — кембрий, *3* — силур; *4* — девон; *5* — нерасчлененный палеозой; *6* — пермо-карбон; *7* — триас и юра; *8* — юра и мел; *9* — мел; *10* — третичные отложения; *11* — четвертичные отложения; *12* — меловые и третичные интрузии; *13* — границы штатов; *14* — третичные лавы

сланца мощностью 0,9—1 *м* обнаружено от 0,5 до 1% V_2O_5. Форма нахождения ванадия не выяснена. Краускопф (1958) считает, что V в сланцах может быть тесно связан со слюдистыми минералами или органическим веществом. Гульдбрандсен (Guldbrandsen, 1960а) предполагает возможность нахождения ванадия в виде сульфидов.

Пласт сланцев прослеживается на большие расстояния и содержит запасы в несколько миллионов тонн ванадиевых руд с 1% V_2O_5. Неко-

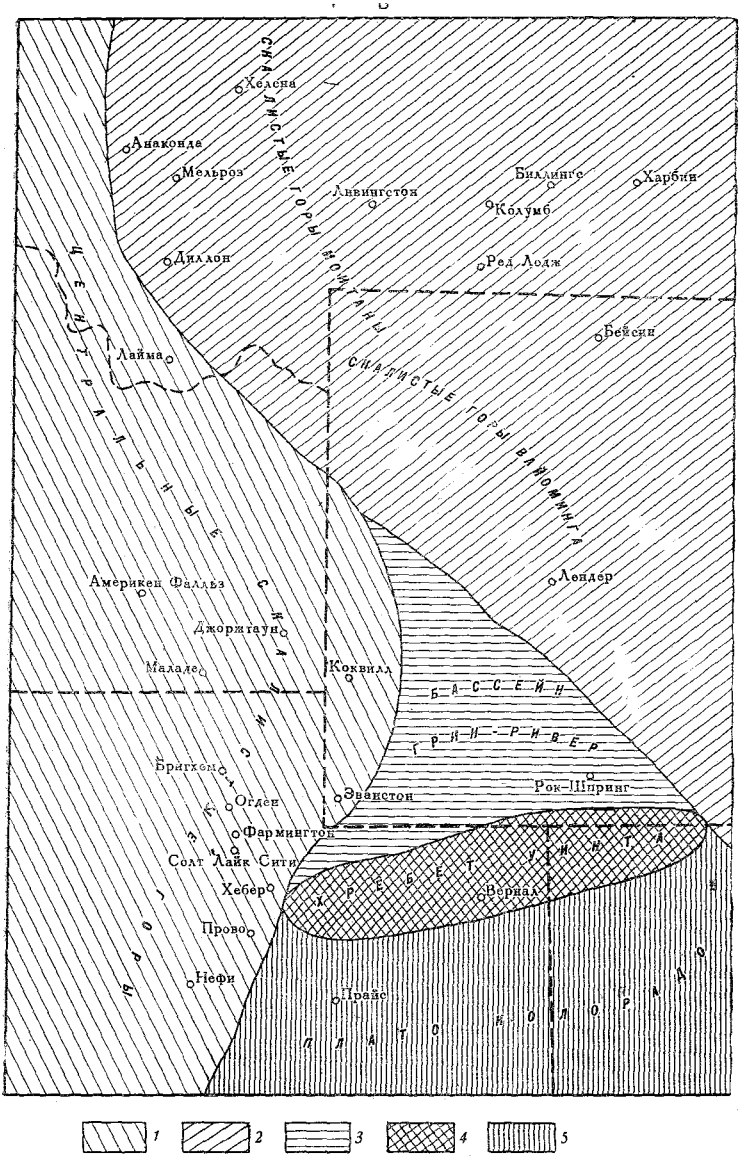


Рис. 29 (продолжение)

Б — схема тектонического районирования (по А. Ирдли, 1954): *1* — зона развития ларамийских запрокинутых складок и надвигов; *2—4* — зона распространения глыбовых структур и разломов: *2* — район распространения моноклинальных флексур, куполов и крупных асимметричных антиклиналей; *3* — впадина Грин-Ривер, *4* — асимметричная антиклиналь Уинта; *5* — зона платформенных структур плато Колорадо

торые участки ванадиеносных сланцев разрабатываются в горах Айдахо и Вайоминга. По данным Лоува (Love, 1961), углисто-глинистые ванадиеносные сланцы, кроме ванадия, содержат до 0,07% селена, до 0,1% MoO_3, до 1,3% ZnO, до 1% TiO_2, до 0,3% NiO, а также значительное количество хрома, кадмия и урана.

Значительно меньшие количества ванадия встречены в пермских пластовых фосфоритах. В работах Джекоба и др. (Jacob a. o., 1933)

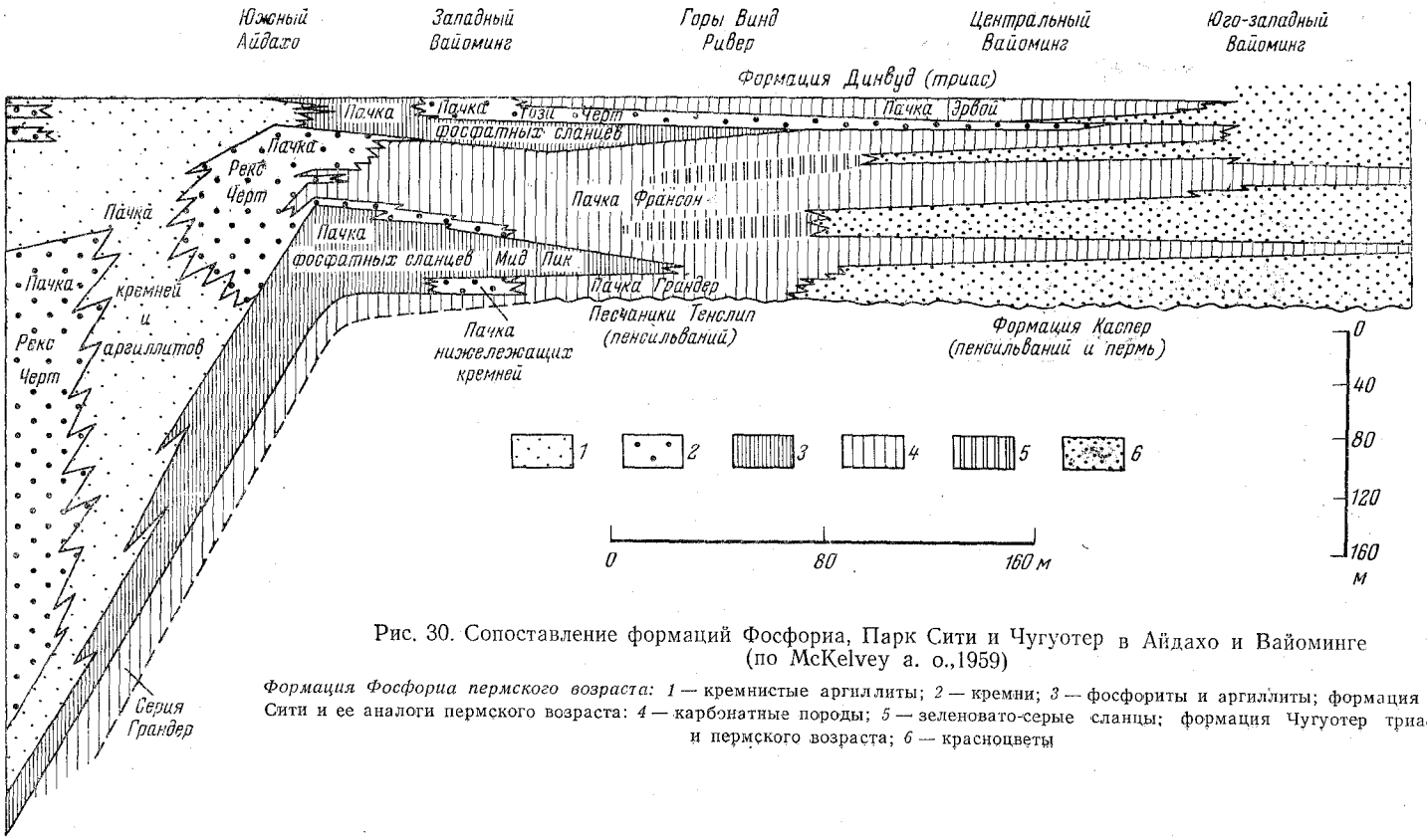


Рис. 30. Сопоставление формаций Фосфориа, Парк Сити и Чугуотер в Айдахо и Вайоминге (по McKelvey a. o.,1959)

Формация Фосфориа пермского возраста: *1* — кремнистые аргиллиты; *2* — кремни; *3* — фосфориты и аргиллиты; формация Парк-Сити и ее аналоги пермского возраста: *4* — карбонатные породы; *5* — зеленовато-серые сланцы; формация Чугуотер триасового и пермского возраста; *6* — красноцветы

приводятся следующие содержания V_2O_5 и органического вещества в фосфоритах Скалистых гор (%):

	V_2O_5	$C_{орг}$
Айдахо	0,15	—
То же	0,35	2,29
» »	0,40	2,35
Вайоминг	0,12	2,69
Монтана	0,05	0,14
То же	0,04	0,09

Максимальные содержания пятиокиси ванадия обнаружены в фосфоритах западной части бассейна (штат Айдахо); здесь же резко возрастает содержание органического углерода. Распределение ванадия в разрезе и на площади позволяет утверждать, что этот элемент, в отличие от урана, концентрируется не в фосфоритах, а главным образом в углистых и глинистых сланцах и связан с органическим веществом. Несколько повышенные количества пятиокиси ванадия в фосфоритах отдельных районов объясняются присутствием в них высоких содержаний органики.

Распределение других элементов в пермских фосфоритоносных отложениях США были изучены рядом авторов. Так, Робинсон (Robinson, 1948) установил в них повышенные количества редких земель (ΣTR_2O_3 = =0,05—0,13%), Бииф и др. (Beath. a. o., 1937), а также Левис и др. (Lewis a. o., 1935), показали наличие скоплений селена, Мак-Кельви и Карсуэл (1955) и Томпсон (Thompson, 1953, 1954) изучили распределение урана.

Элементарный состав фосфоритов Западных Штатов был исследован Гульдбрандсеном (Guldbrandsen, 1960а, б) с помощью полуколичественного спектрального анализа. Автор подчеркивает концентрацию молибдена, цинка, хрома, кадмия, мышьяка, сурьмы, бария и меди; результаты анализов приведены в табл. 38.

В то время как одни элементы отчетливо тяготеют к углисто-глинистым ванадиеносным сланцам, другие накапливаются преимущественно в пластовых фосфоритах. Если к числу первых можно отнести ванадий, селен, цинк, хром, молибден, никель и другие элементы, то редкие земли, стронций, барий и, возможно, мышьяк заведомо относятся ко второй группе.

Хотя и те и другие элементы в фосфоритах Скалистых гор присутствуют в повышенных количествах, Краускопф считает, что «большинство элементов, отчетливо обогащенных в фосфатных породах, обязано, по-видимому, своим изобилием скорее содержащемуся в фосфатах органическому веществу, чем самим фосфатам» (Краускопф, 1958, стр. 387). Поэтому можно предположить, что концентрации редких и радиоактивных элементов в описанном выше месторождении образовались вследствие пространственного совмещения фосфатных и ванадиеносных углисто-глинистых или углисто-глинисто-кремнистых фаций.

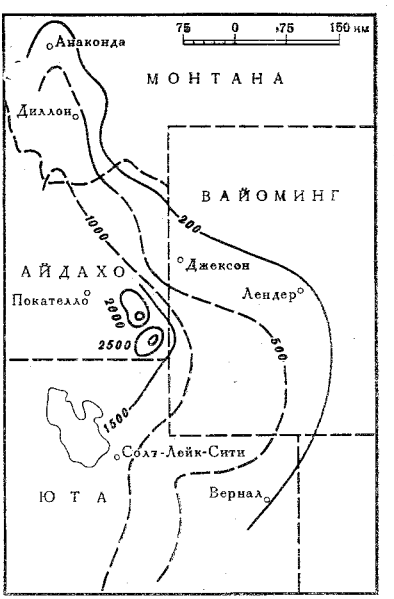


Рис. 31. Распределение P_2O_5 на площади пермского фосфоритоносного бассейна в футо-процентах (по Мак-Кельви, 1955)

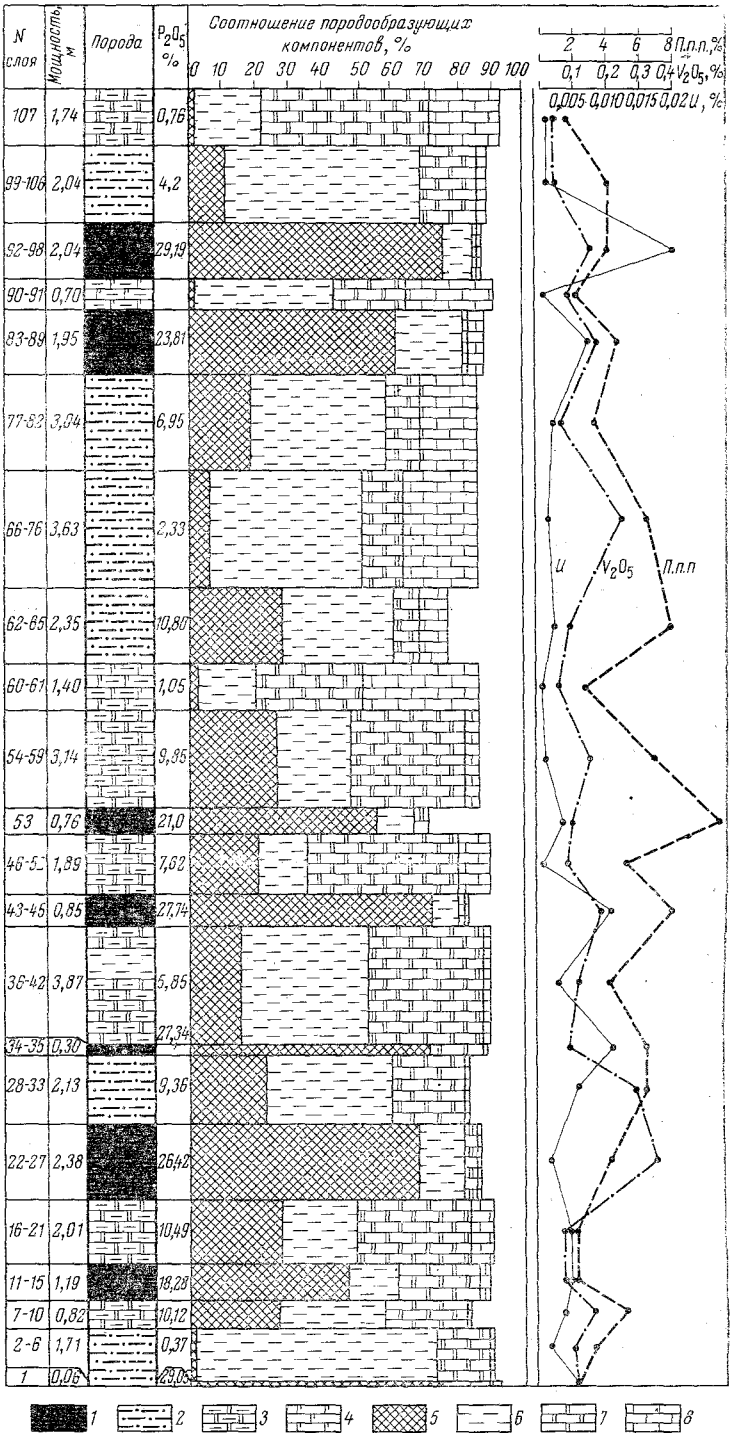


Рис. 32. Геологический разрез пермских фосфоритоносных отложений района Каньона Коал (Айдахо, США), составленный Г. И. Бушинским, по данным Гульдбрандсена (Guldbrandsen, 1960):

1 — фосфорит; *2* — алевролит; *3* — доломит мергелистый; *4* — известняк; *5* — фосфат кальция; *6* — глинистый материал; *7* — доломит; *8* — кальцит

Таблица 38

Содержание редких и малых элементов в фосфоритах пермской формации Фосфориа
(Guldbrandsen, 1960 а, б)

Элемент	Содержание, %		Элемент	Содержание, %	
	среднее	максимальное		среднее	максимальное
Ag	0,0003	0,003	Mn	0,003	0,03
As	0,004	0,02	Mo	0,003	0,03
B	0,005	0,01	Ni	0,01	0,1
Ba	0,01	0,03	Pb	0,001	0,003
Be	0,00005	0,0003	Sb	0,0007	0,004
Cd	0,005	0,03	Sc	0,001	0,003
Co	0,001	0,003	Sr	0,1	0,1
Cr	0,1	0,3	Zn	0,03	0,03
Cu	0,01	0,03	Zr	0,003	0,01
Ga	0,001	0,001			

Поясним это положение следующим образом. Несмотря на то, что большинство фосфоритов сами по себе не являются ванадиеносными, многие из них в разрезе и на площади парагенетически связаны с ванадиеносными углистыми, углисто-кремнистыми и глинистыми сланцами (Альтгаузен, 1956).

Так, например, кембрийские фосфориты Каратау (СССР) по простиранию сменяются углисто-кремнистыми сланцами с концентрациями V, Mo, Pb, Zn; ордовические фосфоритоносные песчаники Прибалтики (СССР) перекрываются диктионемовыми сланцами, содержащими V, Mo, и P, девонские фосфориты Тенесси (США) тесно связаны с урано-ванадиевыми черными сланцами Чаттануга, а залежи фосфоритов в Миссисипских слоях штата Юта (США) ассоциируются с черными ванадиеносными сланцами формации Бразер. Характерно, что в одних случаях фосфориты и ванадиеносные сланцы пространственно разобщены, так как это имеет место в районе Каратау, в других случаях они территориально совмещаются, но в разрезе разделены безрудными отложениями (Прибалтика) и, наконец, известны примеры, когда фосфоритоносные и ванадиеносные фации накладываются друг на друга, совмещаясь во времени и пространстве. При этом углисто-глинисто-кремнистые сланцы переслаиваются с фосфоритами, а эти последние в свою очередь обогащаются углистым органическим веществом. В таких фосфоритах «набор» элементов, характерных для фосфатного вещества (U, TR, Sr и др.), усиливается за счет элементов, постоянно концентрирующихся в углистых сланцах (U, V, Mo, Zn и др.),— так образуются редкометальные месторождения типа формации Фосфориа.

Не вызывает сомнения, что и элементы, связанные с фосфоритами (U, TR, Sr и др.), и элементы, накапливающиеся в углисто-кремнистых сланцах (U, V, Mo, Zn и др.), сингенетичны вмещающим породам (Love, 1961), т. е. образовались при совместном осаждении органического и фосфатного вещества из вод пермского бассейна. Палеогеографическая обстановка в этом водоеме, по Ирдли (1954), Хиттону (Heaton, 1950), Мансфильду (Mansfield, 1928) и Е. В. Орловой (1951) определялась существованием Кордильерской геосинклинали на западе и шельфа Северо-Американской платформы на востоке. В пределах шельфа мощность осадков не превышает 200—300 *м*, в то время как в пределах геосинклинали она достигает 3000 *м*. Крупным подводным поднятием, которое Ирдли (1954) называет Манхаттенской

геоантиклиналью, геосинклиналь делилась на две части — западную и восточную. Западная впадина заполнялась мощными вулканогенно-осадочными толщами; по ее западной окраине располагалась цепь вулканических островов. На территории восточной впадины накапливались нормальные морские осадки и шло интенсивное фосфатонакопление. Восточная граница пермского бассейна имеет сложную конфигурацию; здесь, в районах Лендер и Уинта, вырисовываются два залива, разделенные между выступом докембрийского фундамента. Вдоль всего восточного берега пермского моря протягивается полоса красноцветов с прослоями гипсов и солей. По-видимому, эта зона соответствует широкому развитию лагун на отлогих берегах континента, с которого поступало незначительное количество обломочного материала.

Принимая за основу гипотезу А. В. Казакова (1937), многие американские исследователи считают, что фосфор, осаждающийся в прибрежной зоне бассейна, приносился из его глубин мощными восходящими течениями. Н. С. Шатский (1955а) предположил возможность вулканогенного происхождения фосфора в пермском море. Эта гипотеза была детально разобрана Н. М. Страховым (1960) и по физико-химическим причинам отвергнута.

Как бы то ни было, выпадающие из морской воды в осадок фосфаты могли сорбировать растворенные в ней редкие элементы.

В прилегающих частях бассейна существовали резко восстановительные условия, связанные с накоплением органического вещества, поставщиком которого являлся главным образом планктон. Сюда же поступали частицы SiO_2, возможно, связанные с расположенными к востоку очагами вулканической деятельности. Здесь уран, ванадий и другие элементы-примеси извлекались из морской воды органическим веществом донных илов, из которых впоследствии образовались сланцы.

Причина удивительного пространственного сближения фосфатных и ванадиеносных фаций в пермском бассейне полностью неясна. Как предполагает Н. М. Страхов, обогащение фосфоритов органикой «... происходит, по-видимому, в тех случаях, когда подымающиеся глубинные воды не успевали достаточно разгрузиться от P_2O_5, то ли потому, что течение было слишком быстрым, то ли потому, что фосфатов в воде было слишком много. В зону фотосинтеза тогда попадало избыточное количество P_2O_5. Это вызывало усиленное цветение планктона, который после отмирания обогащал осадки фосфоритовой зоны органическим веществом. Так, при некоторых аномальных условиях повышенное количество органического вещества становилось закономерным членом фосфатного парагенеза (Страхов, 1960, стр. 246).

Добавим к этому, что те же аномальные условия фосфоритообразования способствовали, по-видимому, образованию редкометального ванадиевого месторождения.

Оценивая описанный выше тип ванадиевого месторождения, следует подчеркнуть, что по существу он представляет разновидность концентраций, связанных с углисто-кремнистыми сланцами, и вряд ли на территории СССР этот тип месторождений будет иметь большое промышленное значение. В то же время (по данным Mining World, 1957), в США, в одном только штате Вайоминг, запасы сланцев в фосфоритоносной толще определены в количестве 18—25 млн. *т* руды с содержанием 0,9—1% V_2O_5 и могут в будущем стать крупным источником ванадия.

Глава VII

ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВАНАДИЯ

Эпигенетические концентрации ванадия представляют генетически очень сложные образования, обладающие рядом специфических особенностей.

Скопления этого металла в осадочных отложениях обычно тесно ассоциируются с концентрациями меди, хрома, урана, селена и серебра; как правило, между этими концентрациями встречаются все плавные переходы от скоплений собственных ванадиевых минералов (фольбортит, роскоэлит) до примеси ванадия в медных, хромовых или ураноселеновых рудах.

Намечается также определенная парагенетическая связь концентраций ванадия с органическим веществом нефтяного ряда (нефти, битумы), древесными остатками (уголь) и минералами железа (гидроокислы). Все эти образования играют роль осадителей ванадия.

Весьма характерна постоянная связь эпигенетических скоплений ванадия с континентальными пестроцветными или красноцветными формациями. Последние, в свою очередь, бывают сопряжены с соленосными отложениями, образовавшимися в условиях жаркого и засушливого климата.

В пределах пестроцветных формаций (Шатский, 1955а; Яншин, 1953) оруденение бывает связано с несколькими фациями; в различных пестроцветных формациях оруденение полифациально и залегает в генетически весьма разнообразных отложениях.

Рудные тела эпигенетических месторождений имеют пластово-линзовидную форму, иногда форму роллов, гнезд, прожилков или ванадиевые минералы замещают органические остатки, обломки и стволы деревьев, т. е. образуют фитоморфозы. В разрезе и на площади оруденение редко контролируется первичными структурами рудосодержащих пород; фациальный план обычно либо совсем не совпадает с пространственным положением оруденения или совпадает в общих чертах.

Наоборот, эпигенетическое оруденение в пространстве четко увязывается с вторичной эпигенетической зональностью. Под эпигенетической зональностью мы в дальнейшем будем понимать систему минералого-геохимических зон, закономерно сменяющих друг друга в пространстве, не совпадающую с первичным (седиментационным) фациальным планом и образованную каким-то одним общим геолого-геохимическим процессом.

Картирование эпигенетических зон (окисных и закисных форм железа, SiO_2, $C_{орг}$, отбеливания и других явлений) может использоваться в качестве поисковых признаков эпигенетического оруденения.

При оценке месторождений такого типа большую роль приобретает анализ коллекторских свойств рудосодержащих отложений и картирование пористости, проницаемости и трещиноватости горных пород.

КОНЦЕНТРАЦИИ РОСКОЭЛИТА В ПЕСЧАНИКАХ

Единственные в своем роде скопления роскоэлита в песчаниках известны в пределах Плато Колорадо (США). Плато Колорадо располагается на территории штатов Юта, Аризона, Нью-Мексико и Колорадо и занимает площадь около 400 тыс. $км^2$. Оно представляет собой плоскую, слабо всхолмленную страну, высоко поднятую над уровнем моря и прорезанную глубокими каньонами. Молодые горные хребты Скалистых гор с резко расчлененным рельефом со всех сторон окружают эту область. Плато Колорадо является блоком Северо-Американской платформы, отторженным от нее молодыми орогеническими движениями. В то время как окружающие зоны Кордильерской геосинклинали сминались в складки и разрывались вдоль крупных тектонических швов, эта область оказалась достаточно жесткой и устойчивой для того, чтобы противостоять мощным тектоническим воздействиям.

В геологическом строении Плато принимают участие деформированные кристаллические породы докембрийского возраста и палеозойско-мезозойский чехол различных слоистых, слабо деформированных пород.

В общем виде Плато имеет куполовидное концентрическое строение. Его центральная, наиболее приподнятая часть характеризуется развитием положительных тектонических структур (рис. 33). Здесь выделяют поднятие Анкомпагре, поднятие Монумент, купол Сан-Хуан и ряд более мелких куполов, складок и антиклиналей. Область куполов в периферической части окаймляется системой крупных впадин или бассейнов. За зоной бассейнов следует прерывистая зона внешних поднятий. Границей Плато на западе являются разломы Высоких Плато, на юге — вытянутый в северо-западном направлении пояс сбросов Бейсин Рейнж, а на востоке — пояс Восточных Скалистых гор.

Наряду с крупными поднятиями и впадинами на Плато имеются сотни более мелких антиклиналей и синклиналей. Часть таких мелких структур возникла в связи с соляной тектоникой; некоторые купола центральной части Плато связаны с телами ларамийских интрузий (Ла-Саль, Абахо и др.).

В истории формирования Плато Колорадо наибольшее значение имели две орогенические фазы: позднепалеозойская и ларамийская. Основной структурный план был создан позднепалеозойской складчатостью; ларамийская орогения лишь усложнила элементы палеозойского возраста.

Палеозойско-мезозойский чехол осадочных пород Плато Колорадо содержит промышленные концентрации урана, ванадия, меди, серебра, золота и рудопроявления селена, рения, таллия и редких земель.

Сводный стратиграфический разрез палеозойско-мезозойского покрова Плато, по данным Райта (Wright, 1954), приведен в табл. 39.

С точки зрения ванадиеносности, наибольший интерес представляет формация Энтрада, хотя урано-ванадиевые месторождения распространены почти во всем разрезе Плато. Юрская формация Энтрада широко развита в западной части Колорадо, а также в центральной и юго-восточной части штата Юта. Она представлена пачкой косослоистых песчаников светло-серого или желтовато-серого цвета. Песчаники содержат весьма небольшие количества урана, но в ряде мест в них обнаружены богатые ванадиевые и хромовые руды.

Месторождения Плейсервильского района расположены в восточной части провинции Плато (рис. 33). Формация Энтрада имеет здесь мощность 10—21 *м* и состоит из белого мелкозернистого песчаника с прослоями глинистого сланца. Ванадиевая руда залегает в виде линз, ограниченных снизу и сверху пропластами сланца. Линзы имеют причудливую форму; иногда их границы секут напластование вмещающих по-

Таблица 39

Стратиграфический разрез мезозойских и палеозойских отложений Плато Колорадо
(Wright, 1954)

Возраст	Формация	Мощность, *м*	Состав	Урагоносность
Эоцен	Вазач	900	Разноцветные сланцы, песчаники и известняки	Отдельные незначительные находки
	Мезаверде	300	Светлые песчаники, серые углесодержащие сланцы	Небольшая добыча
	Манкос	600—1500	Серые сланцы	
	Дакота	15—60	Серые и коричневые песчаники и сланцы	Небольшая добыча
Мел	Барро Каньон	15—75		
	Мориссон	90—150	Браши Бейсин, свита разноцветных сланцев с включениями песчаников	Небольшая добыча
		60—120	Солт Уош, свита серых песчаников и красных аргиллитов	Первый, наиболее важный производитель
	Саммервиль	15—120	Красные и серые сланцы, тонкозернистые песчаники	
	Куртис	0—75	Глауконитовые песчаники и зеленоватые сланцы	
	Тодилто	0—8	Известняки	Небольшая добыча
Юра	Энтрада	15—300	Светлые и красные массивные песчаники	Важный производитель ванадия и незначительный урана
	Кармель	0—180	Красные глинистые песчаники и серые сланцы	
	Навахо	0—60	Белые песчаники	
	Кайента	0—90	Красные песчаники	
	Уйнгейт	0—120	Песчаники	
	Чинл	30—150	Красные и красно-коричневые песчаники и сланцы	Третий, наиболее важный производитель урана
Триас	Шайнарумп	0—30	Светлые конгломераты и песчаники	Второй, наиболее важный производитель урана
	Моенкопи	0—300	Коричневые и красные сланцы и песчаники	
Пермь	Катлер	0—1800	Светлые песчаники, красные и серые сланцы	Небольшая добыча

род. Ванадиевые минералы рассеяны в цементе песчаника. Обращает на себя внимание отсутствие углистого материала. Как показал Фишер (Fischer, 1937), главным ванадиевым минералом является роскоэлит. Кроме того, в рудах обнаружено присутствие монтрозеита. Первичные урановые минералы отсутствуют; возможно, что часть урана сорбирована глинистыми частицами. Из вторичных уранованадатов в зоне окисления встречены карнотит и тюямунит. Характерно, что среднее содержание V_2O_5 в рудах колеблется от 1,5 до 3%, а отношение ванадия к урану изменяется от 20 : 1 до 40 : 1. Ниже ванадиеносных отложений встречены линзы и прослои светло-зеленого песчаника, содержащего тонкорассеянные хромовые минералы. Предполагается присутствие марипозита. Один из образцов руды, по Фишеру (1937), содержит 0,36% Cr_2O_3.

Рудники Райфл и Гарфильд располагаются в штате Юта, в 13 милях восточнее гор Райфл. Основной рудный горизонт — нижняя часть песчаников Энтрада и верхняя половина подстилающих их песчаников Навахо. Руда залегает в виде трех линзовидных пластов, в общем параллельных напластованию, но в деталях секущих отдельные стратиграфические границы. Руда представляет собой тонкозернистый песчаник, импрегнированный рудными минералами, среди которых обнаруживаются роскоэлит, ванадийсодержащие монтмориллонит и хлорит, монтрозеит; кроме них встречены пирит, марказит, галенит, сфалерит и халькопирит, которые образуют редкие включения (Botinelly, Fischer,

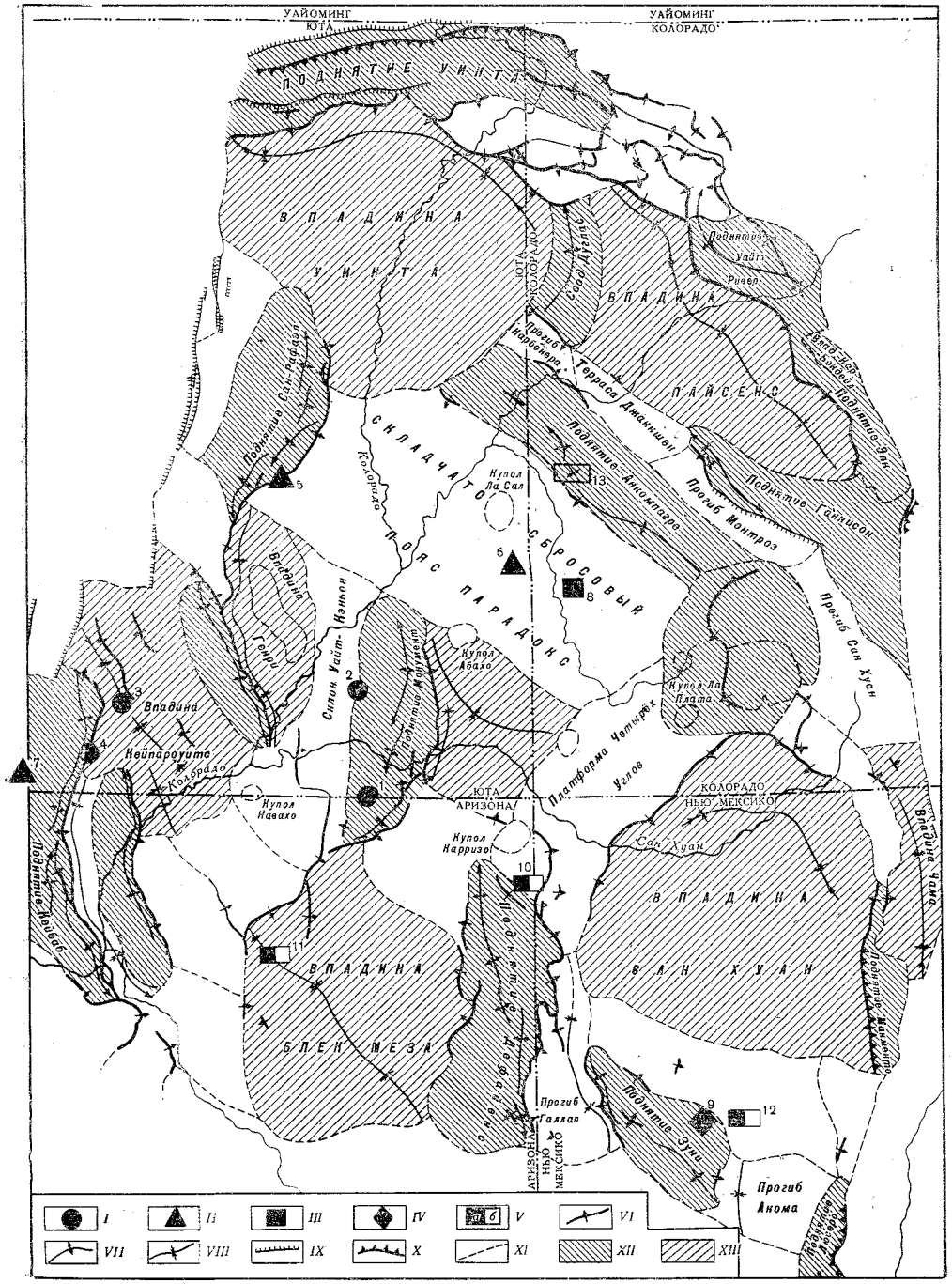


Рис. 33. Схема строения Плато Колорадо (США) и распределение месторождений редких и радиоактивных элементов

Месторождения, связанные с формациями: *I* — Шайнарумп; *II* — Чинли; *III* — Энтрада; *IV* — Тодилто; *V* — Моррисон; *а* — нижняя свита Солт Уош, *б* — верхняя свита Брал Бейсин; *VI* — моноклиналь или крыло складки с направлением падения; *VII* — ось поднятия; *VIII* — ось впадины; *IX* — круго-падающий разлом; *X* — надвиг; *XI* — границы тектонических областей; *XII* — поднятия; *XIII* — бассейны

Месторождения: *1* — медно-урано-ванадиевое Монумент Велли; *2* — медно-урановo-ванадиевое Уайт Каньон; *3* — урано-рениевое Сан Валлей, *4* — золоторудное Париа; *5* — урано-асфальтовое Темпл Маунтин; *6* — урано-ванадиевое Бис-Индиан Уош; *7* — серебро-селеновое Сильвер Риф; *8* — ванадиевое Райфл-Гарфильд; *9* — урановые района Гранта; *10* — урано-ванадиевое Люкачукай; *11* — урано-ванадиевое Часка Маунтин; *12* — урано-асфальтовое Амброзия Лейк; *13* — урано-ванадиевые

Ураванского рудного пояса

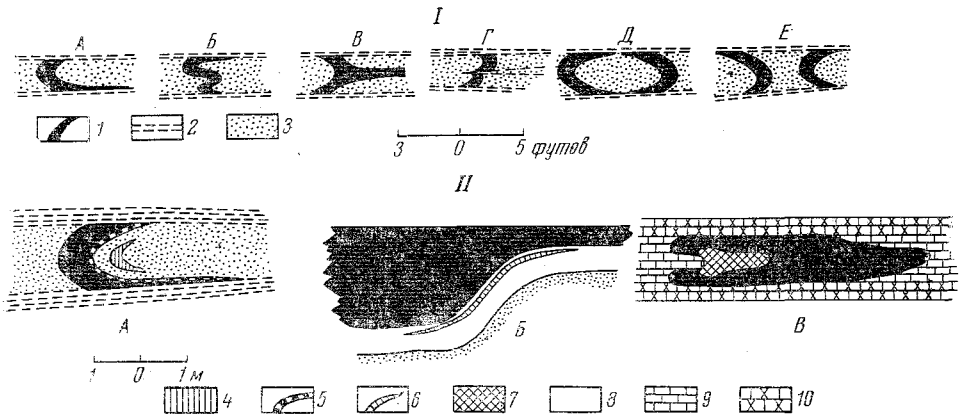


Рис. 34. Формы рудных тел урано-ванадиевых месторождений

I — поперечное сечение рудных тел типа «ролл» (Шоу, 1955), *А* — С-образный ролл: *Б* — S-образный ролл; *В* — ролл в виде гнезда; *Г* — два рудных ролла, разделенные прослоем аргиллита; *Д* и *Е* — разрезы по фронтальной поверхности роллов

II — концентрическое строение роллов: *А* — распределение рудных компонентов в песчано-глинистых породах урано-ванадиевого месторождения (Шоу, 1955). *Б* — распределение рудных компонентов в селено-ванадиеносных песчаниках по Н. Кольману и М. Делаво (Coleman, Delevaux, 1957), *В* — распределение рудных компонентов в нефтеносных карбонатных породах (Холодов и др., 1961): *1* — руда; *2* — аргиллит; *3* — песчаник; *4* — скопление железа; *5* — оторочка из селеновых минералов; *6* — галенит-клаусталитовая зона; *7* — кремний с ванадием; *8* — хромсодержащая зона; *9* — известняки; *10* — доломиты

1959). В периферической части рудных тел распространены зоны, обогащенные галенитом и клаусталитом с примесью сульфидов железа, меди и цинка. Содержание селена в сульфидах колеблется от 0,02 (в марказите) до 18% (в клаусталите). Обнаружены также Ag, Ni, Co, Mo и As в повышенных против кларка количествах. Стратиграфически ниже ванадиеносного горизонта располагается зеленый хромсодержащий песчаник, весьма сходный с аналогичным песчаником Плейсервиля.

В обоих описанных случаях породы, содержащие ванадий, представляют грязно-зеленые, реже серые, тонкозернистые песчаники, в которых количество ванадия отвечает интенсивности окраски. В общем ванадий концентрируется в пластово-линзовидных телах, имеющих мощность до 10 *м* и более и протяженность от 180 до 200 *м*. Судя по зарисовкам, приведенным в работах Хесса (1937) и Фишера (1946), они ничем не отличаются от типичных роллов, различные сечения которых приводятся на рис. 34.

Любопытно, что ванадиеносные рудные тела часто заключены в светло-зеленом марипозитовом хромсодержащем песчанике, который образует вокруг них тонкие оторочки.

Как правило, концентрации ванадиевых минералов встречаются на участках, где резко меняется проницаемость и пористость пород; в этих же участках, помимо пластовых скоплений, встречаются темно-зеленые, почти черные роскоэлитовые жилы.

Под микроскопом роскоэлит в песчанике образует оторочки и радиально-лучистые агрегаты, нарастающие на зерна кварца в виде чешуек; в жильных массах этот минерал обладает волокнистым строением и сопровождается кварцем и пиритом. В некоторых местах он образует небольшие конкреции или микроконкреции величиной от булавочной головки до 1 *см* в диаметре, окрашенные в зеленые тона.

Иногда песчаник оказывается сильно окремненным до почти белого кварцита; тела такого кремнистого материала окаймляют скопления ванадия.

Помимо роскоэлита, в рудных скоплениях присутствуют монтрозеит и патронит; в зоне окисления широко развиты ванадаты — хьюэтит, паскоит, уванит, меланованадинит и др.

В целом, ванадий довольно широко распространен в отложениях Плато. По данным Фишера (1946, 1958), медно-урановo-ванадиевое оруденение известно в триасовых конгломератах Шайнарумп, в юрских песчаниках формации Моррисон и в ряде других образований, возраст которых варьирует от пенсильванского до третичного времени.

Характерно, что в формации Шайнарумп рудные скопления приурочены к глубоким палеоруслам, врезанным в подстилающие плотные аргиллиты и выполненным грубообломочным материалом. Среди этих отложений речных потоков, так же как и в вышележащих песчаниках формации Моррисон, разбросаны многочисленные стволы деревьев, сучья и их ветви сильно углефицированные или замещенные доломитом, кальцитом и кремнеземом. Наряду с нерудными минералами, древесные остатки замещаются минералами ванадия, меди и урана; эти компоненты образуют гнезда, линзы, стяжения неправильной формы или даже «роллы», также связанные с растительными остатками.

Генезис руд Плато Колорадо на протяжении 60 лет вызывает ожесточенные споры и разногласия. Различные мнения о происхождении редкометального оруденения могут быть сведены к трем основным гипотезам.

1. Гипотеза осадочного сингенетического происхождения руд была сформулирована в работах Хесса (Hess, 1914) и Коффина (Coffin, 1921) и поддержана трудами Фишера (Fischer, 1937, 1942), Беруэлла (Burwell, 1932) и других видных американских геологов. Суть ее сводилась к тому, что минералы, в конечном счете образовавшие карнотитовые месторождения, были привнесены в рудосодержащие песчаники во время их отложения в мелководном бассейне. Окисление пирита и других сульфидов в коренных породах на берегу моря вызывало образование хорошо растворимых сульфатов меди, серебра, ванадия, железа, урана и хрома. Эти соединения уносились в открытое море, но в придонных илах испытывали на себе влияние гниющего органического вещества, восстанавливались до окисей или сложных сульфидов и фиксировались в песчано-глинистых отложениях. Впоследствии первоначально отложенный материал был частично переотложен в процессе циркуляции пластовых вод в уже затвердевших породах, однако пространственное положение оруденения определилось процессами сингенеза.

Последователи этой гипотезы особенно подчеркивали приуроченность карнотитовых руд к строго определенным пачкам песчаников, отсутствие прямой связи между пространственным положением руд и тектоническими структурами и широко распространенный фациальный контроль оруденения.

Гипотеза сингенетического происхождения руд Плато возникла на базе изучения карнотитов, которые широко развиты в зонах окисления различных месторождений. Открытие «первичного» оруденения на глубине заставило критически пересмотреть ее основные положения.

2. Гипотеза гидротермального происхождения руд неоднократно высказывалась различными исследователями (Мак-Кельви, Эверхарт, Гаррелс, 1958, и др.). Все они связывали образование редкометальных месторождений Плато с деятельностью гидрометальных растворов, приносивших металлы из глубинных магматических очагов. Доказательства подобного способа образования четко распадаются на две группы. Одни факты (и их большинство) свидетельствуют о эпигенетическом происхождении руд, но не указывают на характер рудообразующих растворов. Таких доказательств вторичности оруденения появилось особенно много в последнее время. Так, например, было установлено, что редкометальные урановые месторождения локализуются в 32 раз-

личных горизонтах Плато, охватывая огромный стратиграфический интервал от пенсильванских до современных отложений.

В ряде случаев (Ураванский рудный пояс, руды Лисбон и Гипсовой долины) была обнаружена пространственная связь между направлением структур и рудных полей. По данным Мак-Кельви и др. (1958), в окрестности Ла-Саль месторождения располагаются вдоль раннетретичных сбросов.

Стиффом, Стерном и Милки (Stiff a. o., 1953) было установлено, что абсолютный возраст руд Плато Колорадо значительно отличается от возраста вмещающих их пород; средний возраст образцов руд формаций Моррисон, Энтрада и Шайнарумп, определенный по методу Pb^{206}/U, соответственно равен 72, 50 и 73 млн. лет.

Келли (1955) показал, что расположение рудных концентраций в разрезе и на площади часто определяется проницаемостью вмещающих пород. Рудные тела образуют линзы или «роллы», кривые поверхности которых пересекают напластование боковых пород (Шоу, 1955). Среди прочих форм нахождения руд большую роль играют прожилковые образования, имеющие вторичный характер.

Таким образом, изучение «первичного» редкометального оруденения с непреложностью показало, что оно возникло позднее, чем вмещающие его породы.

Другая группа доказательств, подкрепляющих гидротермальное происхождение описанных выше месторождений, весьма малочисленна и вызывает возражения.

Действительно, утверждалось, что месторождения Плато содержат богатую сульфидную минерализацию, характерную для многих гидротермальных руд. Однако при таком подходе трудно объяснить присутствие ванадиевых минералов, обычно столь редко встречающихся в гидротермальном процессе.

Указывалось на широкое распространение лорамийских интрузий, с которыми могли быть связаны рудообразующие растворы, но детальное изучение магматических пород Плато показало их полную стерильность в отношении урана, ванадия и других рудных элементов; можно ли предполагать, что ураноносные эманации полностью оставили интрузивные породы, вокруг которых зонально располагаются урановые месторождения?

Все сказанное ставит под сомнение справедливость предположения о рудообразующей роли термальных вод на Плато.

3. Образование руд осадочным, сингенетически-эпигенетическим путем или гипотеза многократного переотложения.

В отличие от сингенетической гипотезы, считавшей главным актом рудообразования захоронение металлов в осадках древнего водоема и ориентировавшей геологов-рудников на изучение древней палеогеографической обстановки, сингенетически-эпигенетическая гипотеза считает определяющим процессом переотложение и фиксацию рудного материала пластовыми водами. При этом внимание исследователей концентрируется на тех гидрохимических процессах, что протекают в уже сформировавшихся осадочных породах, часто вне зависимости от условий седиментации.

Сингенетично-эпигенетическая гипотеза была высказана Батлером (Butler, 1920) и поддержана Линдгреном (1934), Денсоном и др. (Denson a. o., 1954), Грюнером (Gruner, 1956, и др.).

Обычно предполагается, что источником металла, сконцентрированного в месторождениях Плато, являлись либо древние граниты обрамления, либо вулканические породы. Из них ванадий, уран, серебро, медь и другие элементы выщелачивались, переносились поверхностными водами в болота и торфяники и накапливались одновременно с захороне-

нием органического вещества. Затем пластовые воды извлекали металлы из вулканических туфов или из первичных (т. е. сингенетичных) месторождений и переотлагали их в других местах. Многократное повторение цикла растворение — перенос — осаждение создало современную металлогению Плато.

Естественно думать, что перенос рудных компонентов легче всего осуществляется в наиболее проницаемых участках; такими коллекторами являлись описанные выше конгломераты и песчаники триаса и юры. Движение пластовых вод отразилось в связи оруденения с руслами водных палеопотоков в свите Шайнарумп, а также в своеобразных формах «роллов» в формациях Моррисон и Энтрада.

По В. И. Вернадскому (1927), газовый состав подземных вод определяет поведение многих элементов в бо́льшей степени, чем солевой состав. В верхней части земной коры воды обогащены свободным кислородом и имеют высокий окислительный потенциал. В более глубоких частях гидрогеохимическая обстановка резко меняется; здесь получает развитие восстановительная среда. Естественно, что подобная гидрохимическая зональность, широко известная из работ А. М. Овчинникова (1955), А. И. Германова (1961, 1963) и других, может привести и приводит к перемещению редких элементов из верхних зон в нижние и к образованию в этой части разреза промышленных концентраций.

Восстановительная обстановка в подземных водах, определяющая размещение скоплений редких элементов в пласте, может возникать различными путями. Наиболее распространенным процессом является расходование свободного кислорода пластовых вод на окисление различных минералов вмещающих пород. В результате растворимость редкометальных соединений уменьшается, а присутствие в пласте таких осадителей, как углефицированные древесные остатки, фосфаты, минералы железа и марганца, твердые битумы и т. п. способствует их осаждению.

В настоящее время у геологов нет оснований полностью отвергать наличие гидротермальных редкометальных проявлений на Плато, однако наиболее мощные по масштабам скопления урана и редких элементов скорее всего произошли в процессе осадконакопления и последующей перегруппировки вещества так, как это объясняет гипотеза многократного переотложения.

Промышленное значение роскоэлитовых песчаников Плато Колорадо очень велико. Добыча ванадия из этого объекта началась с 1909 г., причем по 1923 г. ванадий получали из ванадиеносного песчаника в Плейсервиле, а с 1925 по 1932 гг. добыча сосредоточилась в районе Райфл. По Фишеру (1946), до 1940 г. из этих районов было добыто 6205 *т* металлического ванадия; позднее ванадий стали получать попутно из урано-ванадиевых руд других месторождений этого региона и в первую очередь из руд формации Шайнарумп.

В настоящее время приблизительно 44% мирового производства ванадия осуществляется на Плато Колорадо. Запасы этого элемента в одной только формации Моррисон Хесс (1937) оценивал в 10—15 тыс. *т* металла. По подсчетам последующих лет, в ванадиевых рудах месторождений Райфл и Плейсервиль заключено около 5 тыс. *т* пятиокиси ванадия, в урано-ванадиевых рудах других месторождений этого же региона, содержащих до 1,5 V_2O_5, находится около 35 тыс. *т* V_2O_5, а в более бедных урано-ванадиевых рудах, содержащих десятые доли процента ванадия, находится также около 35 тыс. *т* V_2O_5.

До 1955 г. (Москевич, 1959) из всех месторождений этого района добыто около 40 тыс. *т* руды; относительное значение собственно ванадиевых руд и комплексных урано-ванадиевых руд в добыче ванадия не ясно.

Месторождений ванадия, аналогичных Плато Колорадо, в СССР обнаружено до сих пор не было. Сходные по типу урановые скопления ванадия не содержат, а содержащие ванадий урановые руды в СССР принадлежат к другим типам.

КОНЦЕНТРАЦИИ В МЕДИСТЫХ ПЕСЧАНИКАХ

Общеизвестно, что месторождения типа медистых песчаников часто содержат повышенные количества ванадия, причем последний в них иногда образует собственные минералы.

Так, например, в меденосных триасовых песчаниках и конгломератах Южного Манчестера (Англия) уже давно были встречены ванадинит и моттрамит (Яговкин, 1932; Линдгрен, 1934), в пермских медистых песчаниках Приуралья исследованиями К. И. Богдановича и К. А. Ненадкевича (1919) были обнаружены фольбортит и его разновидности — кнауфит (Аносов, 1930), в юрских и особенно пермских медистых песчаниках Плато Колорадо установлены роскоэлит и многочисленные ванадаты (Фишер, 1958). В связи с этими находками возникла идея о постоянной парагенетической ассоциации меди и ванадия в осадочных образованиях.

Для проверки возможной связи меденосных толщ с концентрациями ванадия нами был собран литературный материал, приведенный в табл. 40. В большинстве изученных стратифицированных месторождений

Таблица 40

Распределение ванадия в рудах типа «медистых песчаников»

Месторождение	Возраст рудовмещающих пород	Наименование пробы	Содержание V_2O_5, (%)	Автор
Джезказган	Карбон	Рудосодержащие песчаники, вкрапленные руды, жильные руды	(Следы—0,03)	Т. А. Сатпаева, 1958
			(Следы—0,04)	То же
			Следы	» »
Успенское	—	Руда	0,01	» »
Приуралье	Пермь	Медные руды (песчаники)	0,03—0,04	По данным Н. К. Разумовского
	То же	То же	0,17—4	По данным Н. А. Третьякова
	» »	» »	До 4	В. А. Шубин (1939)
	» »	» »	(0,01—0,1)	М. Ф. Каширцева (1962)
	» »	» »	(0,003—1)	Ю. А. Нечаев (1960)
Донбасс	Пермь	» »	0,01	И. И. Танатар (1915)
	То же	» »	Следы—0,01	Е. В. Копченова (1934)
Удокан	Кембрий	» »	Следы	Н. Н. Бакун и др. (1958)

Примечание. В скобках — содержания, пересчитанные с V на V_2O_5.

сульфидов меди количества ванадия весьма невелики и не выходят за пределы его кларка. Исключение составляют медистые песчаники в пермских красноцветных (пестроцветных) отложениях Приуралья (СССР), в которых концентрируется до 4% ванадия.

Месторождения медистых песчаников, связанные с пермскими отложениями Приуралья, группируются в виде пояса шириной 100—200 *км* и длиной около 1400 *км*, вытянутого вдоль западного склона Урала. В пределах его выделяются три полосы (рис. 35): северная, Пермская, расположенная в 300 *км* к западу от оси Урала; западная — Вятско-Камская, расположенная на территории Кировской области, Татарской и

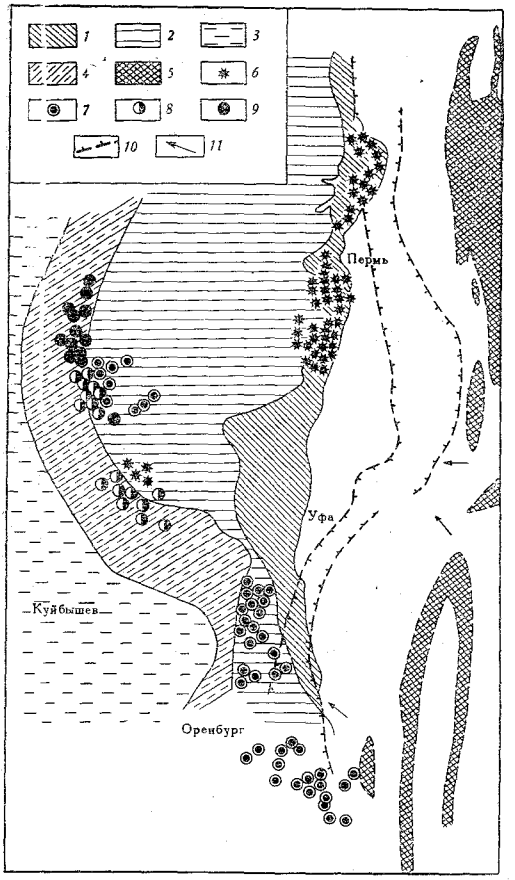


Рис. 35. Схема расположения рудопроявлений меди в Приуралье (с элементами палеогеографии). Составлена Лурье А. М. по материалам Пуркина А. В., Баркова А. Ф., Кутергина А. М., Малютина В. Л., Нечаева Ю. А., Сухарева Н. Д. и Чернышева Н. И.

1 — Уфимская красноцветная толща; *2* — верхнеказанская красноцветная толща; *3* — верхнеказанские морские отложения; *4* — переслаивание морских и красноцветных верхнеказанских отложений; *5* — области питания медью; рудопроявления меди залегающей: *6* — в красноцветах уфимского яруса; *7* — в красноцветах верхнеказанского подъяруса; *8* — в осадках лагун верхнеказанского подъяруса; *9* — в прибрежно-морских осадках верхнеказанского подъяруса; *10* — границы Предуральского прогиба; *11* — направление сноса

Башкирской АССР, и южная — Оренбургско-Уфимская, расположенная в пределах Башкирской АССР, Оренбургской и Актюбинской областей.

В разрезе пермских отложений медное оруденение распространено широко, охватывая интервал от артинских до татарских слоев. Однако наиболее крупные, промышленные скопления меди локализуются в Пермской рудной полосе — в уфимской красноцветной толще, в Казанско-Вятской полосе — в красноцветной, лагунно-морской или прибрежно-морской верхнеказанской толще, а в Оренбургской полосе — в красноцветной верхнеказанской толще. Таким образом, появление локальных рудных полос обусловлено не только территориальной, но и стратиграфической приуроченностью оруденения.

В пределах различных частей рудной полосы обычно проявляется четкий фациальный контроль медного оруденения. Так, по данным Л. М. Миропольского (1956, 1960), рудные тела Вятско-Камской полосы в плане контролируются перемежаемостью морских карбонатных и континентальных красноцветных слоев (область «борьбы» суши и моря) и при регрессивном залегании морских казанских отложений оруденение следует за береговой линией; иначе говоря, в каждом более западном и северном разрезах месторождения меди занимают все более высокое стратиграфическое положение.

В пермской полосе, по данным Ю. А. Нечаева и Л. В. Козельского, оруденение, связанное с красноцветами шешминской свиты, локализуется только в тех участках, где распространены незагипсованные пестроцветные толщи с линзами серых песчаников, слоями черных алевролитов вне этой зоны, особенно там, где проявляется пластовое загипсование, медная минерализация не встречена.

Наряду с фациальным контролем, в некоторых районах провинции проявляется и структурный контроль — скопления рудных минералов в Татарии часто ориентируются вдоль крупных разломов (Миропольский, 1960).

нающие пласты. Чаще всего рудные тела распо
ных впадинах, врезанных в алевролито-глинист
ний и заполненных косослоистыми песчаникам
мератами. В плане эти образования вытянуты
ют древние русла рек. В центральной части ру
более богатые руды, среди которых встречаютс
ев, замещенные медными минералами; к его п
талла постепенно уменьшается. Очень часто
заключена в «ржавик» — песчаники, импрегни
железа и окрашенные в бурые тона.

Наряду с концентрациями Джезказганского
чаются скопления типа «Мансфельд». Это руд
формы, связанные с черными глинами, залега
грессирующих морских отложений. Такие «ши
высокой выдержанностью по простиранию (П
1965).

Минеральный состав медных руд отличается
В них присутствуют самородная медь, халько
рит, куприт, галенит, пирит, марказит; в зоне
хит, азурит, брошантит и другие минералы э

Количество ванадия в медных рудах Прик
изменяясь от следов до 4% (см. табл. 40). При
ется зависимость содержаний этого металла о
Так, широкие геохимические работы, предприн
Вятско-Камской меденосной полосы (А. Ю. Ту
показали, что ванадий распространен здесь пов
ние редко превышает кларковое.

Работами К. И. Богдановича, К. А. Ненадке
ева (1960), М. Ф. Каширцевой (1962) было до
чаники Пермской полосы, в отличие от руд
содержат до 3—4% V_2O_5. Оказалось (табл. 41)
дия мало зависит от литологического состава
что ванадий образует здесь самостоятельные м
та (ванадат меди) или его разновидности — ки
надкевич, 1919), и лишь незначительная час
изоморфной примеси в кристаллическую реше
ширцева, 1962).

Характерно, что фольбортит образует вклю
нации в песчаниках совершенно так же, как х
гие минералы меди.

Существуют две различные гипотезы, объ
скоплений меди и ванадия в красноцветах При

Распределение ванадия в рудах типа «медистые пе
(Нечаев, 1960)

Характеристика образца	V, %	Характер
Песчаник с малахитом	0,003—0,06	Песчаник ож
То же, с азуритом	0,01—1,0	тительными о
То же, с халькозином	0,01—0,03	димой вкрапл
То же, с малахитом, азуритом, фольбортитом	1,0	минералов Конгломерат ритом Алевролит с

Рудные тела региона отличаются большим разнообразием. Известны пластово-линзовидные образования, гнезда и вкрапленные руды, напоминающие пласты. Чаще всего рудные тела располагаются в корытообразных впадинах, врезанных в алевролито-глинистую толщу в виде углублений и заполненных косослоистыми песчаниками, гравелитами и конгломератами. В плане эти образования вытянуты в виде лент и представляют древние русла рек. В центральной части рудного тела залегают наиболее богатые руды, среди которых встречаются стволы и сучья деревьев, замещенные медными минералами; к его периферии содержание металла постепенно уменьшается. Очень часто медная минерализация заключена в «ржавик» — песчаники, импрегнированные гидроокислами железа и окрашенные в бурые тона.

Наряду с концентрациями Джезказганского типа, в Поволжье встречаются скопления типа «Мансфельд». Это рудные тела пластообразной формы, связанные с черными глинами, залегающие в основании трансгрессирующих морских отложений. Такие «шиферные» руды отличаются высокой выдержанностью по простиранию (Пустовалов, 1965; Лурье, 1965).

Минеральный состав медных руд отличается большим разнообразием. В них присутствуют самородная медь, халькозин, ковеллин, халькопирит, куприт, галенит, пирит, марказит; в зоне окисления развиты малахит, азурит, брошантит и другие минералы этого типа.

Количество ванадия в медных рудах Приуралья сильно варьирует, изменяясь от следов до 4% (см. табл. 40). При этом отчетливо наблюдается зависимость содержаний этого металла от района исследования. Так, широкие геохимические работы, предпринятые СВГУ на территории Вятско-Камской меденосной полосы (А. Ю. Тутевич, М. Г. Казанский), показали, что ванадий распространен здесь повсеместно, но его содержание редко превышает кларковое.

Работами К. И. Богдановича, К. А. Ненадкевича (1919), Ю. А. Нечаева (1960), М. Ф. Каширцевой (1962) было доказано, что медистые песчаники Пермской полосы, в отличие от руд Вятско-Камского района, содержат до 3—4% V_2O_5. Оказалось (табл. 41), что распределение ванадия мало зависит от литологического состава пород. Было установлено, что ванадий образует здесь самостоятельные минералы типа фольбортита (ванадат меди) или его разновидности — кнауфита (Богданович, Ненадкевич, 1919), и лишь незначительная часть его входит в качестве изоморфной примеси в кристаллическую решетку минералов меди (Каширцева, 1962).

Характерно, что фольбортит образует включения, чешуйки и импрегнации в песчаниках совершенно так же, как халькозин, малахит и другие минералы меди.

Существуют две различные гипотезы, объясняющие происхождение скоплений меди и ванадия в красноцветах Приуралья.

Таблица 41

Распределение ванадия в рудах типа «медистые песчаники» Пермской области
(Нечаев, 1960)

Характеристика образца	V, %	Характеристика образца	V, %
Песчаник с малахитом	0,003—0,06	Песчаник ожелезненный, с растительными остатками, без видимой вкрапленности медных минералов	0,006—0,3
То же, с азуритом	0,01—1,0		
То же, с халькозином	0,01—0,03		
То же, с малахитом, азуритом, фольбортитом	1,0	Конгломерат с малахитом и азуритом	0,003—0,06
		Алевролит с малахитом	0,03—1,0

Сингенетическая гипотеза поддерживалась многими видными геологами (Ферсман, 1922; Самойлов, 1929; Миропольский, 1956, 1960; Яковлев, 1940, и др.). Главным процессом они считали высвобождение металлов из коренных пород, перенос их речными потоками и осаждение совместно с отлагавшимися красноцветными осадками в соответствующей палеогеографической обстановке.

Другая группа геологов (Яговкин, 1932; Обручев, 1935; Архангельский, Рожкова, 1932, и др.) акцентировала внимание на тех вторичных процессах, которые создавали заведомо более поздние, по отношению к осадкам, рудные тела. Так, например, И. С. Яговкин (1932) писал, что «все типы оруденения, которые наблюдаются в настоящее время в пермских отложениях Приуралья ... связаны с процессами эпигенезиса, т. е. с процессами вторичного преобразования под воздействием воды и других поверхностных агентов».

Источником медных и ванадиевых соединений, независимо от признания того или другого механизма рудообразования, все исследователи считают Урал, с его полосой медно-колчеданных месторождений и повышенными содержаниями меди и ванадия в рудосодержащих породах.

Формы переноса металлов в момент пермского осадкообразования не ясны. По мнению одних исследователей (Яговкин, 1932; Bastin, 1933), медь мигрировала в водах пермских рек в виде сульфатных соединений. Как показывают А. И. Перельман и Е. Н. Борисенко (1962), возможность миграции меди в виде сульфатов в карбонатной среде исключена, поскольку присутствие $CaCO_3$ в растворах приводит к быстрому осаждению меди в виде основных солей; кроме того, в ореолах рассеяния вокруг месторождений быстро происходит разбавление растворов и нивелировка содержаний, что опровергает упомянутую схему миграции.

Другие исследователи (Обручев, 1935, и др.) утверждают, что основная масса медных минералов перемещалась реками в виде обломков. Как показали Н. М. Страхов (1960), Г. С. Коновалов и др. (1967), медь, ванадий и другие малые элементы мигрируют в водах современных рек в виде тонкой взвеси. Нам также представляется, что металлы, накапливающиеся в красноцветных пермских отложениях Поволжья, поступали в русла рек, их дельты и водоемы стока главным образом в форме взвеси. Это хорошо подтверждается данными С. М. Катченкова (1959), установившего тесную связь меди и ванадия с глинистыми породами в толще пермских красноцветов.

Механизм осаждения меди и других металлов в красноцветных толщах описывался многими исследователями, причем большинство из них рассматривали фиксацию как одноактный процесс и относили ее к стадии седиментации.

По представлениям Я. В. Самойлова (1929), осадителями и концентраторами меди являлись морские организмы. Аналогичная точка зрения была высказана Ф. Я. Аносовым (1930) в отношение ванадия, сопутствующего меди. В ранних работах Л. М. Миропольского утверждалось непосредственное химическое осаждение медных соединений из морской воды совместно с гипсом. В. А. Обручев (1935) считал, что медь концентрировалась в виде обломков, а затем растворялась и переотлагалась в породе.

В настоящее время не вызывает сомнения, что медно-ванадиевые месторождения являются образованиями многостадийными и в схеме их генезиса следует четко различать сингенетическое осаждение металлов в бассейне и эпигенетическое перераспределение их и формирование рудных тел.

По-видимому, на первых стадиях седиментационного процесса медь и ванадий осаждались в наиболее гидродинамически спокойных участках: в руслах рек, в лагунах и в прибрежной части морского водоема по за-

конам терригенного осадконакопления. Возможно, что именно в это время наметились территориальная и стратиграфическая разобщенность меди и ванадия.

Процессы последующего перераспределения этих металлов в пластах пород во многом еще не ясны. А. И. Перельман и Е. Н. Борисенко (1962) показали, что рудовмещающие красноцветы несут на себе следы содового катагенеза, т. е. воздействия щелочных (содовых) вод.

Поскольку в содовых водах многие металлы и в первую очередь медь, ванадий, уран, серебро и другие приобретают высокую миграционную способность, можно, по-видимому, вслед за А. И. Перельманом и Е. Н. Борисенко (1962) предполагать, что именно эти воды определяли перемещение рудных компонентов.

Как думают эти авторы, осаждение меди и ванадия в толщах красноцветов происходило главным образом в тех участках, где захороненные растительные остатки создавали восстановительную среду. При разложении детрита, стволов деревьев, их листьев и пней в водах создавался восстановительный ореол; в нем большую роль играли сероводород и углеводороды. При соприкосновении с ними из растворов выпадали медь и ванадий.

Нам кажется, что механизм осаждения, описанный А. И. Перельманом и Е. Н. Борисенко, не является единственным. По-видимому, эпигенетическая концентрация металлов в красноцветах происходила и за счет адсорбции их угольными пропластками и при воздействии карбонатов на границе морских и континентальных отложений и в результате изменения газового режима вод вдоль зон повышенной трещиноватости.

В целом, очевидно что по крайней мере часть рудных залежей металлов в пестроцветах Приуралья была создана не сингенетическими, а эпигенетическими процессами.

Рассматривая различные месторождения медистых песчаников, как возможный источник промышленного получения ванадия, следует иметь в виду, что только в рудах Приуралья, да и то в пределах восточной окраины провинции, обнаружены повышенные содержания этого металла.

Возможно, что наличие концентраций ванадия именно в Приуралье следует объяснять тем, что этот район вообще представляет собой ванадиевую провинцию, в которой обнаружены ванадиеносные россыпи, угли, нефти и другие ванадийсодержащие скопления.

С другой стороны, отсутствие ванадия в некоторых медистых песчаниках нельзя считать доказанным на основании опробования собственно медных руд; как было показано на примере Приуралья, пространственное и стратиграфическое разобщение концентраций меди и ванадия требует при оценке тех или других красноцветных толщ постановки специальных литолого-геохимических исследований типа металлометрических съемок. Только при большом площадном охвате и массовом опробовании руд и безрудных пород можно правильно оценить ванадиеносность красноцветных формаций.

Таким образом, вопрос о промышленной роли медистых песчаников, как возможных поставщиков ванадия, остается открытым.

КОНЦЕНТРАЦИИ В ВОЛКОНСКОИТОВЫХ ПЕСЧАНИКАХ

Волконскоитоносные или хромсодержащие песчаники распространены главным образом в Приуралье, в непосредственной близости от медистых песчаников (см. рис. 35). Однако, если Пермская полоса ванадиеносных медистых песчаников связана в основном с шешминскими слоями уфимской свиты, а Казанско-Вятская полоса приурочена к верхнеказанским отложениям, то стратиграфическое положение волконскоитовых рудопроявлений менее ясно. Одни исследователи (Нечаев, 1921;

Пустовалов, 1928) считают их принадлежащими к уфимскому ярусу нижней перми, другие (Седякин, 1937) относят их к белебеевской свите казанского яруса, наконец, третьи рассматривают их как верхнюю часть татарского яруса.

Месторождения и рудопроявления волконскоита расположены на территории Пермской области, в Удмуртской АССР, в Кировской области, Башкирской АССР, Оренбургской области и Татарской АССР. Всего на площади в 2500 *км*^{2} известно около 70 месторождений и рудопроявлений этого минерала. В Пермской области насчитывают 42 рудопроявления, в Кировской — 12, а в Удмуртской АССР — не менее 14. Отдельные скопления волконскоита найдены также в Башкирской, Татарской АССР и в Оренбургской области.

Район, в котором наиболее развиты интересующие нас рудопроявления, представляет холмистую равнину, прорезанную густой сетью притоков р. Камы. Рудосодержащие верхнепермские красноцветы залегают здесь почти горизонтально.

Подавляющее большинство скоплений волконскоита приурочено к крупной Осинской депрессии (рис. 36). На западе она ограничивается Удмуртским выступом, на юго-западе ее границей является Татарский свод, а на юго-востоке — Башкирское поднятие.

Согласно данным В. А. Передериева (1945), в верхнепермских отложениях этого района выделяют две толщи: песчано-аргиллитовую юговскую свиту и песчано-конгломератовую белебеевскую свиту.

Песчано-аргиллитовая красноцветная юговская свита содержит главнейшие рудопроявления волконскоитов. Она сложена бурыми и красно-бурыми аргиллитами; местами они окрашены в пятнистые зеленоватые тона. На отдельных участках аргиллиты размыты и в корытообразных углублениях залегают серые или желтовато-серые косослоистые песчаники, гравелиты и мелкогалечные конгломераты. В них обычны многочисленные органические остатки — раковины и ядра пелеципод, скопления спикул, сучья, отпечатки листьев и стволы деревьев. Большинство геологов относят их к типичным речным образованиям. Мощность юговской свиты редко превышает 60 *м*.

В разрезе юговской свиты волконскоит встречается на самых различных стратиграфических уровнях. Однако в целом обогащение хромом типично только для определенного стратиграфического интервала и это дало возможность Л. В. Пустовалову (1928) и В. И. Крыжановскому (1928) высказать предположение о существовании «хромоносного» горизонта в Поволжье.

Волконскоитоносные песчаники и гравелиты обычно окрашены в ржаво-бурый цвет. Легкая фракция их слагается обломками кремния (35—45%), кислого плагиоклаза (20—40%), кварца (5—15%) и ортоклаза (20—40%). В тяжелой фракции встречены магнетит (30—52%), эпидот (46%), циркон (1—2%) и единичные зерна граната, дистена, амфибола, сфена и шпинели. Обломочные зерна обычно плохо отсортированы. Среди общей массы песчаника часто встречаются обломки подстилающих аргиллитов от 0,5 до 7—8 *см* в диаметре; последние иногда слагают целые слои. Цемент песчаников составляет 20—40% от массы породы. Он состоит из кальцита и гидроокислов железа.

Формы нахождения волконскоита не оставляют сомнения в его эпигенетическом происхождении по отношению к вмещающим песчаникам и конгломератам; он образует псевдоморфозы по растительным остаткам размером до 1 *м* и прожилки, заполняющие трещины среди песчаников и конгломератов, или на границе между ними (Пустовалов, Холодов, 1964).

Во взаимном расположении различных рудопроявлений волконскоита на площади до сих пор не было установлено никаких точных закономер-

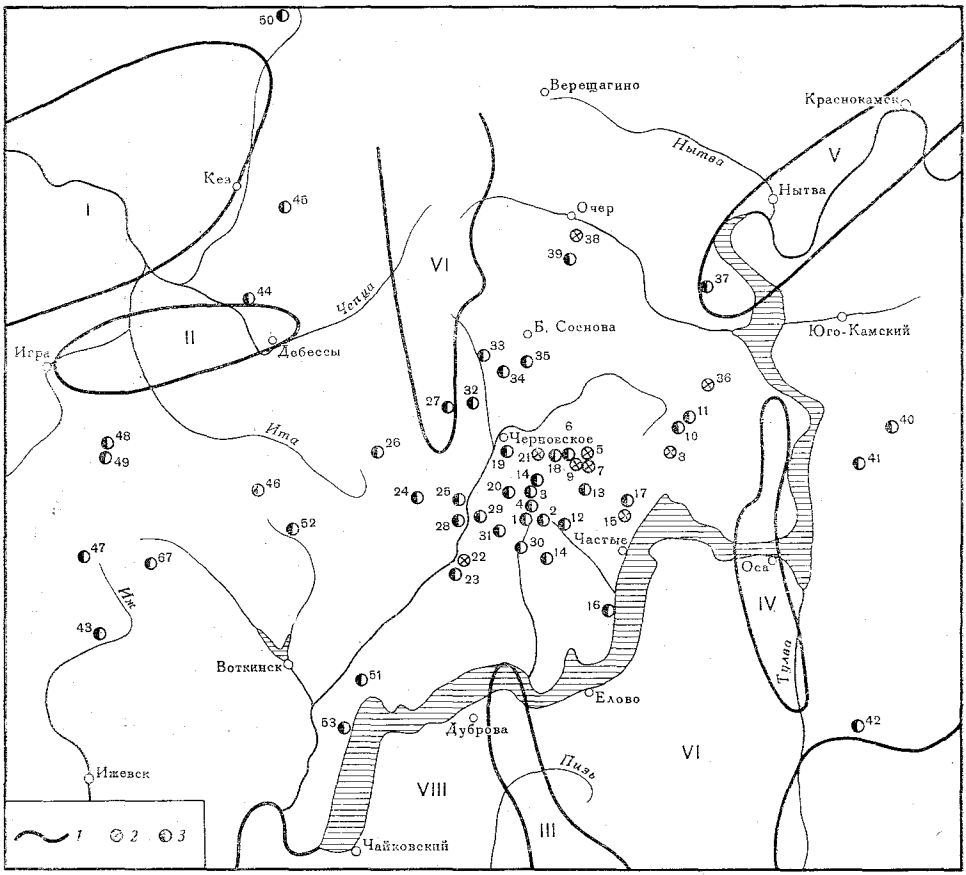


Рис. 36. Обзорная карта волконскоитовых рудопроявлений в пермских отложениях Приуралья:

I — Удмуртский выступ; II — Ижевское поднятие; III — Куединский вал; IV — Чернышевский вал; V — Краснокамско-Полазненский вал; VI — Очерский вал; VII — Еловская депрессия; VIII — Фоминская депрессия

I — границы поднятий фундамента платформы; *II* — месторождения волконскоита; *III* — рудопроявления волконскоита. Пермская область: *1* — гора Ефимятская, *2* — Ефимятское «Лог № 1», *3* — Ефимятское «Ванькин лог», *4* — Ефимятское «Лог № 2», *5* — Самосадкинское «г. Каравашек», *6* — Самосадкинское «г. Пахомова», *7* — Самосадкинское «Седло», *8* — Большегорское, *9* — Божьяковское, *10* — Пихтовское (Елесино), *11* — Пихтовское (лог за кладбищем), *12* — Селинское, *13* — у д. Полуденной, *14* — у д. Ново-Полуденной, *15* — между устьями рек Конановки и Ертинки, *16* — правый берег р. Частой в 1,5 *км* от истока, *17* — у д. Городище, 18 — у хутора Сосновка, *19* — у Лобанова починка, *20* — у д. Песьяновки, *21* — Крутоложеское, *22* — Лапшинское, *23* — р. Шастая, слева от д. Лапши, *24* — у д. Малый Кокуй, *25* — у д. Полозово, *26* — у д. Жарино, *27* — у д. Тойкино, *28* — у д. Судано, *29* — Зайцевское, *30* — у д. Петухи, *31* — Развиловское, *32* — р. Копылка, р. Сивы, *33* — г. Подрудная, у д. Кузино, *34* — у д. Козелки — Копанки; *35* — на тракте Большая Сосновка — Черновское, *36* — Гольяновское, *37* — Подводошинское, *38* — Ежовское, *39* — Билимбаевское, *40* — на даче Рождественского завода, *41* — на р. Паль, *42* — устное сообщение А. А. Авродовой. Удмуртская АССР: *43* — у д. Киян-Чек, *44* — у д. Винокурово (левый берег р. Ченец), *45* — у д. Пихтовки, *46* — у д. Новый Шаркан, *47* — Якшур-Бадьинский район, *48* — Уканское № 1—2, *49* — Уканское № 3—4, *50* — у д. Куличи, *51* — у сел. Чегонде, *52* — у с. Шаркан, *53* — у с. Голево

ностей. Предполагалось, что в пермской области все проявления укладываются в три линии северо-восточного простирания, примерно параллельные Краснокамскому поднятию (рис. 37). Однако эта закономерность была выведена на ограниченной площади и при проверке на более широком материале не подтвердилась. Не вызывает особенного доверия и другая общая закономерность, согласно которой масштаб волконскоитового

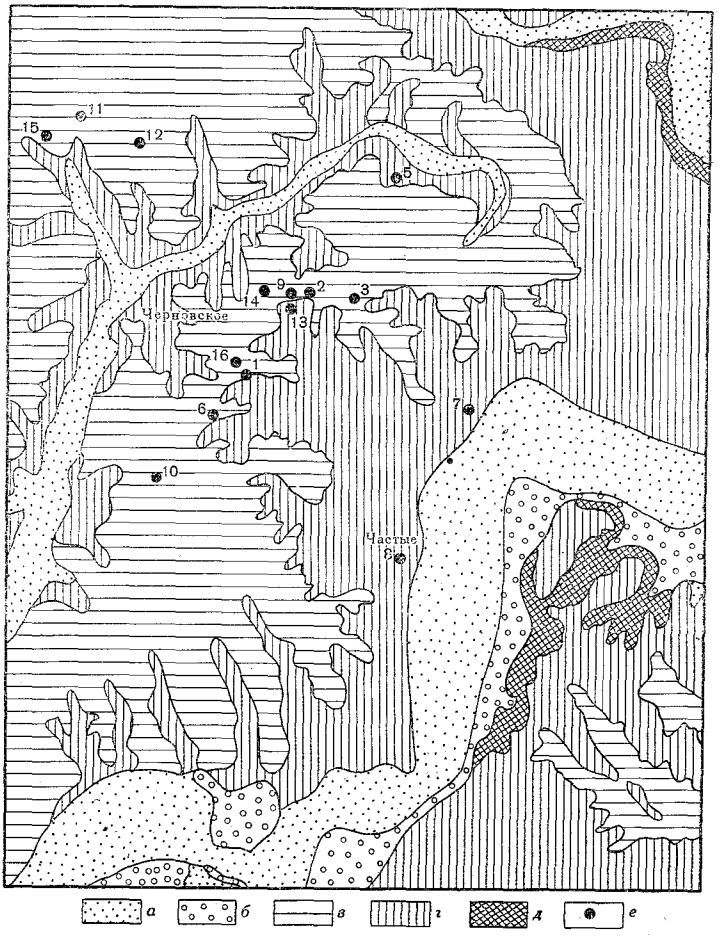


Рис. 37. Схема геологического строения района Прикамья

а — современные четвертичные отложения; *б* — древнечетвертичные отложения; *в* — татарский ярус; *г* — казанский ярус; *д* — уфимский ярус; *е* — волконскоитовые месторождения и рудопроявления: *1* — Ефимятский участок, *2* — Самосадское месторождение, *3* — Большегорское, *4* — Божьяковское месторождение, *5* — Пихтовское, *6* — Селинское, *7* — берег р. Камы (между р. Еретинка и Кононовка), *8* — около д. Головниха, *9* — Крутой Рог, *10* — Лапшинское месторождение, *11* — у д. Кузино, *12* — тригопункт 257 (тракт Большая Соснова-Черновское), *13* — горы Седло, *14* — у д. Кукушкино, *15* — у д. Плоска, *16* — Пятилово

оруденения прямо пропорционален площади прилегающего к месторождению водораздела. Это правило проверено лишь на очень немногих крупных месторождениях и может оказаться простым совпадением.

Минералогическая природа волконскоита рассматривалась в работах многих исследователей. Среди них наиболее интересны статьи В. И. Крыжановского (1928), Л. В. Пустовалова (1928), Д. П. Сердюченко (1933, 1952), В. В. Александрова, Н. А. Игнатьевой, Г. Г. Кобяк (1940), В. И. Вернадского (1937), В. П. Ивановой (1937), Мак-Коннела (McConnel, 1954) и Е. Н. и Л. Ф. Борисенко (1962).

В результате разнообразных подходов к этому вопросу наметились три основные точки зрения на природу волконскоита. В. В. Александров и др. (1940) считали, что этот минерал представляет собой гетерогенную систему или смесь хромо-алюмо-кремниевых гидратов с гидрогелями хрома. К ним присоединилась В. П. Иванова (1937), также подчеркивавшая минералогическую неоднородность волконскоита.

В. И. Вернадский (1937) рассматривал волконскоит как каолин, в котором Al_2O_3 замещен Cr_2O_3.

Более современной и справедливой представляется точка зрения Д. П. Сердюченко (1933), который, проанализировав состав, отнес волконскоит к группе бейделлита-нонтронита. На основе детального и всестороннего минералогического исследования самосадкинского волконскоита, проведенного с помощью электронного микроскопа, термического и химического, а также рентгеноструктурного анализа Е. П. и Л. Ф. Борисенко (1962) подтвердили этот вывод и установили, что волконскоит имеет формулу $Cr_{1,5}Mg[Al_{0,5}, Si_{3,5}O_{10}](OH)_2 \cdot H_2O + X_{0,33}$ и является крайним членом ряда хромсодержащих бейделлитов.

Волконскоит и парагенетически связанные с ним породы очень часто содержат повышенные количества ванадия. По данным предшествующих работ (М. А. Страхов; Г. И. Енцов и др.; Б. Л. Пескин), содержания ванадия в волконскоитах колеблются в широких пределах, от сотых до десятых долей процента, иногда достигая 2—3%. Нашими исследованиями было показано (табл. 42), что оно несколько ниже и колеблется от 0,01 до 0,24%, но несомненно значительно превышает кларк ванадия в земной коре.

Таблица 42

Распределение ванадия в волконскоитах и волконскоитоносных породах различных районов Приуралья

Месторождение	Характеристика образца	Содержание V_2O_5, %	Автор
Самосадка	Волконскоит	3,73	По данным М. А. Страхова
	То же	0,2	По данным Г. И. Енцова и др.
	» »	0,26	Л. Ф. и Е. И. Борисенко (1962)
То же (гора Седло)	Волконскоитоносные песчаники	0,07—2,28	По данным Б. Л. Пескина
	Черный волконскоит из прожилка в штольне	0,024—0,13	В. Н. Холодов (1968)
	Ожелезненный песчаник из рудосодержащего прослоя	0,01	То же
	Песчаник с карбонатным цементом из каравашки	0,006	» »
То же, гора Пахомова	Зеленый волконскоит	0,03	» »
	Обломок красно-бурого аргиллита	0,01	» »
Ефимяты	Зеленый волконскоит из прожилка	0,03	» »
	Песчаник коричневато-бурого цвета	Не обн.	» »
Пихтовка	Черный волконскоит из прожилка	0,14	» »
	То же, замещающий древесину	0,20	» »
	Древесина, замещенная кальцитом	0,06	» »
	Коричневато-бурый песчаник	0,01	» »
Кенервай	Черный волконскоит из прожилка	0,08	» »
	То же, из гнезда	0,09	» »
	Глина зеленовато-серого цвета	0,003—0,03	» »
	Глина карминно-красного цвета	Следы—0,004	» »
	Песчаник ржаво-бурого цвета («ржавец»)	0,03—0,09	» »
	Песчаник ржаво-бурого цвета, содержащий прожилки волконскоита	0,03	» »
	Песчаник голубовато-серого цвета, оконтуривающий гнездо волконскоита и заключенный в ржавец	0,01	» »
	Аргиллит карминно-красного цвета	0,115	» »

Форма нахождения ванадия в волконскоите специально не изучалась, но, судя по ассоциации с органическим веществом, ванадий находится здесь в виде V^{3+}; в этом случае он, вероятно, изоморфно замещает либо Cr^{3+} (0,64 Å), либо Mg^{2+} (0,74 Å) в решетке волконскоита.

В Пермской области мы изучили условия залегания и состав волконскоитов в районе деревень Самосадки, Ефимяты и Пихтовка.

Месторождение д. Самосадки Пермской области расположено в 25 *км* к северо-западу от райцентра Частые. В нем выделяют два участка.

Месторождение горы Седло расположено вверх по ручью, впадающему в р. Частую недалеко от д. Самосадки, в 1 *км* от пересечения его дорогой Божьяки-Самосадка, на крутом левом склоне ручья. Здесь, в 5 *м* от уреза воды, в обрыве, обнажаются зеленовато-серые и ржаво-бурые песчаники с линзами мелкогалечных конгломератов. В них встречены тонкие прожилки черного волконскоита, прослеживающиеся на расстояние в несколько метров по простиранию. Волконскоит повсеместно окружен оторочкой «ржавца» — песчаника, окрашенного в бурый цвет благодаря присутствию гидроокислов железа.

Месторождение разведано двумя штольнями.

В западной штольне, у входа встречен тонкий (до 1 *см* в толщину) прожилок черного волконскоита, залегающий согласно с напластованием вмещающих пород. Прожилок заключен в песчаник, окрашенный в ржаво-бурые тона. Волконскоитсодержащий песчаник залегает в виде линзы, разделяющей два пласта мелкогалечных конгломератов, мощность которых равна примерно 0,2 *м* (рис. 38, *I*). Песчаник в глубь штольни быстро выклинивается. В месте выклинивания он становится более плотным и образует конкрециевидное тело длиной около 1,1 *м* и мощностью в 5—7 *см*. В свежем изломе хорошо видно, что порода сцементирована ориентированным кальцитом, придающим ей шелковистый блеск. В песчаниках, подстилающих конгломерат, несколько далее, в глубь штольни, видны три крупных конкреции («каравашки»), которые в образцах ничем не отличаются от песчаника с пойкилитовым кальцитовым цементом, описанного выше. Размеры их колеблются от 0,1×0,2 *м* до 0,3×0,7 *м*.

Далее, в западной стенке той же выработки, сравнительно недалеко от забоя, встречено несколько тонких прожилков черного волконскоита, расположенных один над другим. Вокруг прожилков образуется одно сплошное (как бы слившееся) пятно «ржавца» размером 0,3×0,7 *м*. Это рудопроявление заключено между двумя линзами выклинивающихся мелкогалечных конгломератов, расположенных так, как это изображено на рис. 38, *III*.

Восточная штольня завалена у входа и выглядит значительно более древней. В забое этой выработки, длина которой не превышает 10—15 *м* встречен небольшой, (0,15×0,10 *м*) обломок древесины, замещенный кальцитом. Отдельные участки этого растительного остатка слагаются зеленым волконскоитом так, как это показано на рис. 38, *II*; здесь же замещение переходит в гнездообразный прожилок. Вокруг волконскоита в рудосодержащем песчанике гидроокислы железа образуют многочисленные кольца Лизеганга.

Месторождение горы Пахомова расположено на северной окраине д. Самосадки, на правом склоне одноименного ручья. В долину этого ручья впадает очень широкий и пологий овраг, разрезающий все месторождения на две части.

В юго-западной части этого оврага располагаются шесть глубоких штолен, в которых видны остатки выработанных волконскоитовых рудных тел. Длина выработок достигает 50 *м*; они идут с севера на юг и с запада на восток.

Выработки пройдены в толще зеленовато-серых и желтоватых косослоистых песчаников с линзами конгломератов. Песчаники чрезвычайно

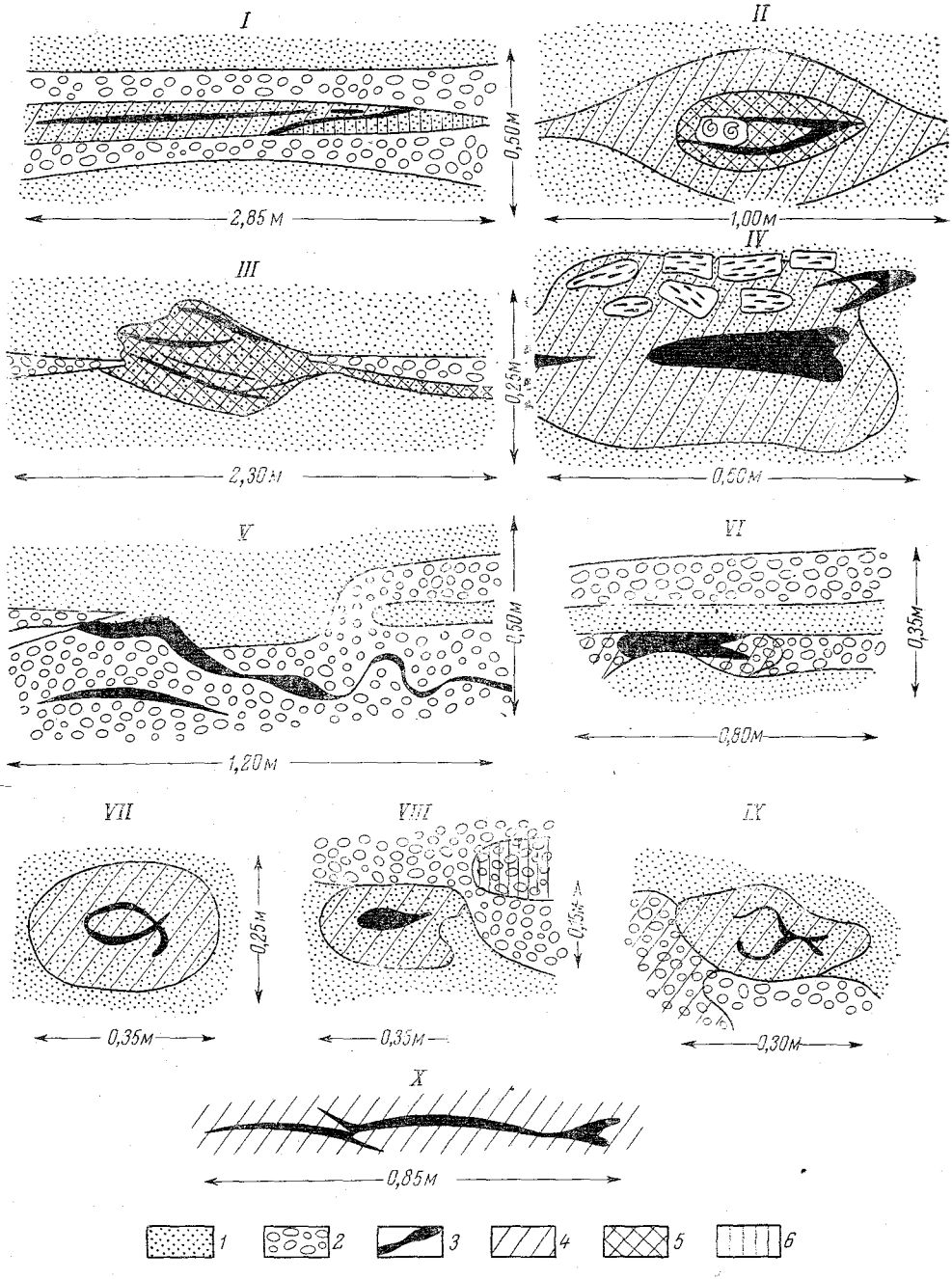


Рис. 38. Формы волконскоитовых рудных тел месторождений гора Седло, гора Каравашек, деревня Пихтовка и Кенервай

1 — песчаник; *2* — конгломерат или гравелит; *3* — волконскоит; *4* — ожелезнение кольцами Лизеганга; *5* — сплошное ожелезнение; *6* — известковые конкреции

неоднородны. Почти на всем протяжении обнажения они заключают в себе многочисленные «каравашки» и обломки глинистых аргиллитов красного цвета. «Каравашки» месторождения горы Пахомова чаще всего имеют караваеобразную форму и размеры от 0,5 до 0,8 *м* в длину и от 0,4 до 0,5 *м* в толщину. Они расположены в несколько рядов, образуя своеобразные горизонты. Макроскопически это песчаник, ничем не отличимый от вмещающей породы, но в отличие от нее сцементированный крупнокристаллическим конкреционным кальцитом.

В рудосодержащих песчаниках, примерно на двух различных стратиграфических уровнях концентрируются многочисленные плоские, иногда остроугольные обломки розовых или коричневато-красных аргиллитов. Размеры обломков не превышают 0,1 *м*. Прослои песчаников, обогащенных такими включениями, имеют мощность в 0,2—0,3 *м*.

Вся нижняя часть рудоносного горизонта сильно ожелезнена, причем у устья наиболее западной штольни видны яркие кольца Лизеганга. Здесь же встречаются многочисленные мелкие прожилки зеленого волконскоита. Над штольнями располагается полутораметровая пачка сероцветных песчаников, содержащих «каравашки», но не содержащие оруденения.

Волконскоитовые тела этого месторождения приурочены главным образом к контактам песчаников и конгломератов. Наиболее мощные рудные тела имели мощность 25 *см*, длину до 20 *м* и ширину до 110 *см*. Часть этих образований вытянута в юго-западном направлении, а часть — в восточном. Форма рудных тел различна, но большинство из них наклонено к горизонту под углом 20°. В пределах этого месторождения, в его западной части, нами было встречено гнездо великолепного «смарагдово-зеленого» волконскоита (см. рис. 38, *IV*).

Месторождение д. Ефимяты расположено в 1,5—2 *км* к юго-западу от шоссейной дороги Частые — Черновское, примерно на половине расстояния между двумя названными пунктами.

На западной окраине деревни Ефимяты находится глубокий овраг, впадающий в широкую долину безымянного ручья-притока р. Частая. Здесь, в бортах оврага, находятся хорошие обнажения волконскоитоносного горизонта.

В устье оврага, в том месте, где он впадает в долину безымянного ручья, обнажается пачка шоколадных глин и аргиллитов. Они, по-видимому, слагают «постель» линзы рудосодержащих песчаников. Выше, в 100—150 *м* вдоль по оврагу, обнажаются мелкогалечные конгломераты, гравелиты и желтовато-серые косослоистые песчаники. Песчаники содержат многочисленные, иногда очень крупные «каравашки». Последние покрыты тонкой коричневой или буровато-черной пленкой; среди вмещающих песчаников тоже встречаются линзы и пятна бурого материала. По данным Л. В. Пустовалова (1928), эти пятна и примазки сложены марганцевыми минералами.

В песчаниках этого же слоя встречено несколько стволов кальцитизированной древесины, причем внутренние части их заполнены песчаником, ничем не отличающимся от боковых пород; только кора, замещенная $CaCO_3$, сохранила первичную органогенную структуру.

Стратиграфически выше, в нескольких десятках метрах вверх по оврагу, в желтовато-серых или ржавых песчаниках залегают включения темно-зеленого волконскоита и многочисленные «каравашки» самых различных размеров. Здесь можно очень хорошо наблюдать различные взаимоотношения между волконскоитом и карбонатными конкрециями в песчанике. На одном участке обнажения прожилок темно-зеленого волконскоита длиной в 1,2 *м* и толщиной в 0,5—1 *см* изгибаются между двумя конкрециями, как бы «обтекая» их. В другом месте несколько мелких линзовидных включений волконскоита образуют оторочку во-

круг «каравашки». В этих случаях, несомненно, прожилки и включения хромсодержащего минерала образовались позднее конкреции.

На другом участке того же обнажения прожилки и включения волконскоита были найдены нами внутри конкреции. Очевидно, возникновение последней произошло после концентрации хромового алюмосиликата.

Во всех случаях скопления волконскоита окружены оторочкой «ржавца» мощностью от 0,1 до 0,5 *м*. Характерно, что и волконскоитовые тела и известковые конкреции или «каравашки» секут косую слоистость в песчаниках и лишь слабо меняют свое залегание вблизи от литологических границ.

Месторождение дер. Пихтовка расположено в северо-восточной части Частинского района. Обнажение песчаников с волконскоитом находится на правом берегу ручья, впадающего в р. Сива и протекающего по восточной окраине деревни, в 300—400 *м* от нее. Здесь, в береговом обрыве, обнажается толща косослоистых серых и желтовато-серых песчаников, переслаивающихся с конгломератами. В нижней половине обнажения преобладают конгломераты и гравелиты, а в верхней — песчаники.

В песчаниковой толще встречены многочисленные «каравашки», размеры которых иногда достигают в диаметре 1—1,5 *м*.

Среди песчано-конгломератовой толщи встречены частые включения, гнезда и прожилки черного волконскоита. Иногда минерал замещает обломки кальцитизированной или окремненной древесины, но чаще образует многократно раздувающиеся и уменьшающиеся в мощности прожилки, расположенные на контакте двух литологически различных слоев или вблизи от этого контакта (см. рис. 38, *V*, *VI*).

В вышележащих косослоистых песчаниках обнаружен зеленый волконскоит, образующий крупные гнезда и прожилки вблизи от карбонатных конкреций.

В 200—300 *м* вверх по ручью, не доходя до кладбища, в широком логу на правом берегу ручья, расположено очень хорошее обнажение желтовато-серых песчаников с многочисленными включениями «каравашек»; волконскоит здесь не встречен. Размеры «каравашек» варьируют от 0,2 до 1,5—2 *м* в длину. Обычно они располагаются длинной осью вдоль слоистости пород и образуют ряды, примерно параллельные напластованию. Однако более тщательные наблюдения показывают, что каждый такой ряд конкреций несколько сечет слоистость пород, ибо каждая следующая конкреция обычно несколько смещена по отношению к предыдущей; в результате весь ряд в целом постепенно сечет напластование. Формы «каравашек» показаны на рис. 39. Обращает на себя внимание, что они теснейшим образом связаны со слоистостью вмещающих пород. В песчаниках с горизонтальной слоистостью образуются правильные овальные тела; на участках развития косой слоистости, соответственно, усложняется форма и даже ориентировка «каравашек». Наиболее сложным случаям слоистости отвечает чрезвычайно прихотливая конфигурация карбонатных конкреций. Иначе говоря, не вызывает сомнения, что «каравашки» возникли в почти сформировавшейся породе, в которой, очевидно, уже сложился определенный тип слоистости.

Кроме описанных выше месторождений Пермской области, нам удалось ознакомиться с рудопроявлением Кенервай в Удмуртской АССР.

Рудопроявление д. Кенервай находится в 5—6 *км* к северу от районного центра Якшур-Бодья, в 800—900 *м* к югу от дер. Кенервай. Это небольшой гравийный карьер, в котором великолепно обнажен северо-восточный борт.

В обнажении отчетливо видны глины и аргиллиты, подстилающие линзу рудосодержащих песчаников, гравелитов и конгломератов. В целом

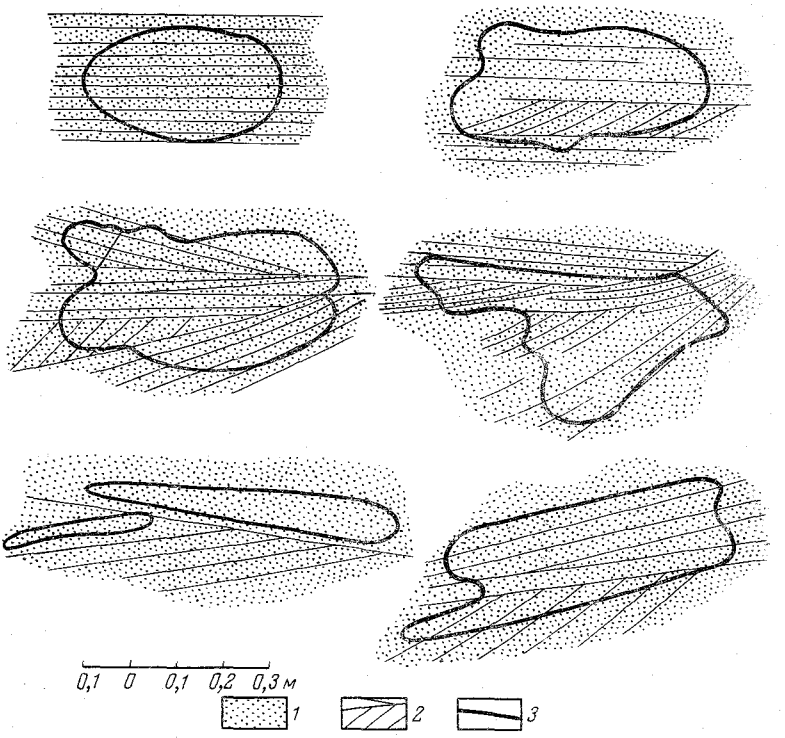


Рис. 39. Формы карбонатных конкреций в волконскоитовых месторождениях

1 — песчаник; *2* — направление слойков песчаника; *3* — контуры конкреций

красноцветная толща в карьере имеет вид, изображенный на рис. 40.

В центре линзы, там, где вскрывается максимальная мощность отложений, нами был описан следующий разрез.

1. В нижней части слоев, почти в дне карьера, обнажаются зеленовато-серые алевролитовые глины. В 0,7 *м* от видимой подошвы слоя, в глине встречена линза конгломерата из черных и серых кремнистых галек до 2 *см* в диаметре и белых известковых включений до 4 *см* в поперечнике, сцементированных песчано-глинистым материалом. В конгломерате встречен тонкий прожилок зеленого волконскоита, окруженный полосой ожелезнения. Видимая мощность 2,6 *м*.

2. Выше располагается глина кармино-красного или желто-бурого цветов. Обе окраски пятнисто сменяют друг друга в разрезе. В основании этого слоя залегает линза конгломерато-гравелита. В средней ее части находятся мелкие включения и прожилки волконскоита, отороченные железистой рубашкой.

Покрывающая конгломерат глина отличается удивительной плотностью и однородностью; при смачивании слегка мылится в руках. Местами в ней встречены белые известковые конкреции — включения, особенно распространенные в верхней части слоя.

Верхняя граница пласта весьма неровная, по-видимому, размытая. Отчетливо видны глубокие карманы. Волконскоит в вышележащих отложениях на отдельных участках образует небольшие линзочки, вытянутые вдоль контакта. Мощность — 1,1 *м*.

3. Над глиной располагается толща косослоистых песчаников, гравелитов и конгломератов, содержащих гнезда волконскоита. Мощность ее достигает 5—6 *м*; в месте описания разреза хорошо видна следующая последовательность:

песчаник ржаво-бурого цвета	0,27 *м*
мелкогалечный конгломерат	0,24 »
песчаник ржаво-бурого цвета с гнездом зеленовато-черного волконскоита	0,32 »
мелкогалечный конгломерат	0,20 »
песчаник зеленовато-серого цвета; в основании сильно ожелезнен и содержит тонкие примазки волконскоита	0,6 »
мелкогалечный конгломерат	0,6 »
песчаник зеленовато-серого цвета	0,2 »

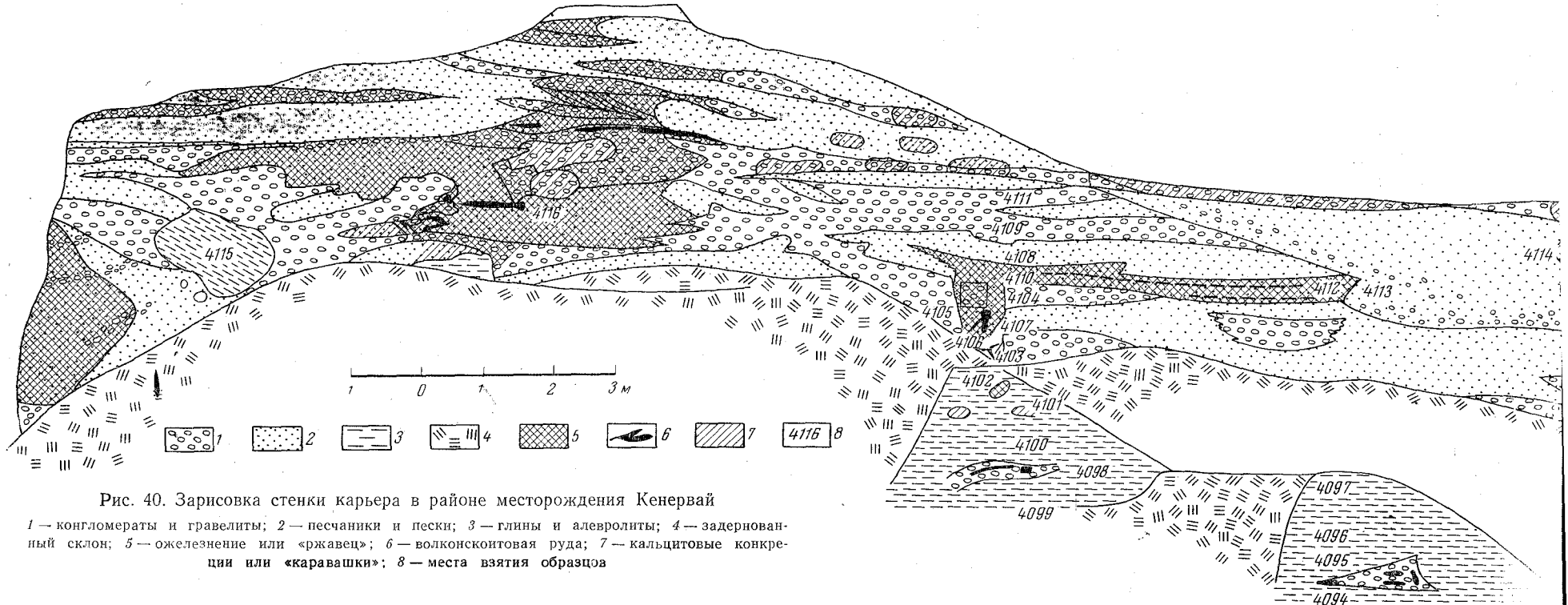
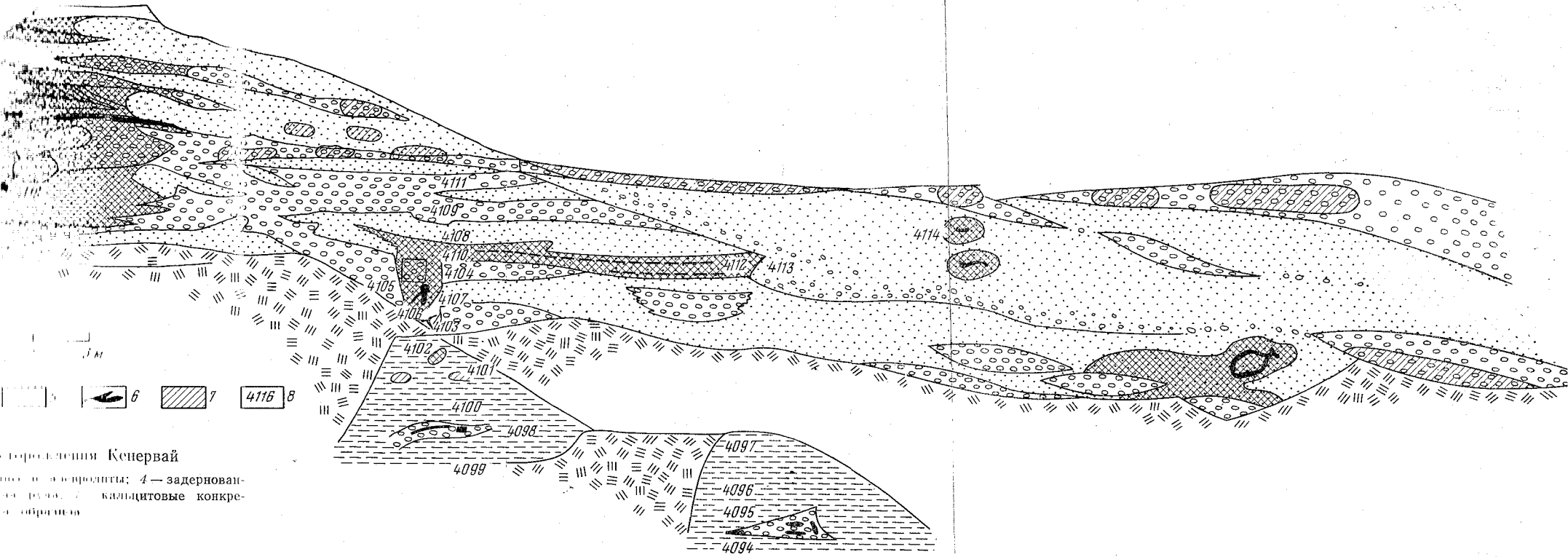


Рис. 40. Зарисовка стенки карьера в районе месторождения Кенервай

1 — конгломераты и гравелиты; *2* — песчаники и пески; *3* — глины и алевролиты; *4* — задернованный склон; *5* — ожелезнение или «ржавец»; *6* — волконскоитовая руда; *7* — кальцитовые конкреции или «каравашки»; *8* — места взятия образцов



...ороженния Кенервай

...ние и эдеполиты; 4 — задернован-
...ая руда; 5 — кальцитовые конкре-
...ы образцов

гравелит с известковым цементом . . . . . 0,2 *м*
песчаники зеленовато-серого цвета . . . . . 0,5 »
4. Выше располагается сильно задернованный склон.

Большой интерес представляет участок того же кенервайского обнажения, расположенный в 5—6 *м* к юго-востоку от описанного разреза. Здесь (рис. 41), примерно в средней части конгломерато-песчаной толщи, в песчанике прослеживается полоса тонких черных волконскоитовых прожилков, окруженных более широкой полосой ожелезнения. Восточнее это рудное тело резко срезается границей внутриформационного размыва. Поскольку гравелит, распространенный за границей несогласия, по своим коллекторским свойствам (пористость, проницаемость) ничем не отличается от рудоносного песчаника, а также принимая во внимание, что волконскоит в кенервайском карьере распрост-

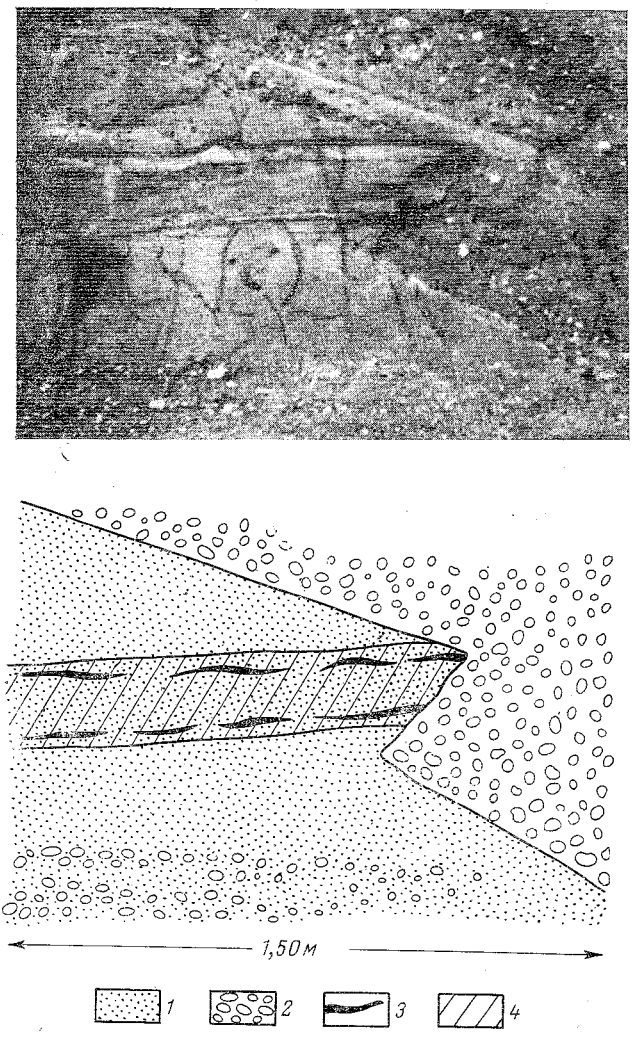


Рис. 41. Размыв волоконскоитового рудного тела в центральной части карьера Кенервай

1 — песчаник; *2* — мелкогалечный конгломерат или гравелит; *3* — волконскоит; *4* — ожелезнение

ранен и в песчаниках, и в гравелитах, и в конгломератах, можно думать, что размыв имел место после образования рудного тела и, следовательно, концентрация волконскоита происходила до него.

В пределах изученного нами обнажения выявлены различные формы залегания волконскоита (как черного, так и зеленого), изображенные на рис. 38, *VII—X*. Это гнезда, прожилки или причудливые стяжения, всегда окруженные «ржавцем». Любопытно, что некоторые формы ожелезненных участков напоминают «роллы», и их границы секут напластование пород. Образцы волконскоитов, отобранные из различных месторождений Приуралья, были изучены с помощью термического и химического анализов.

Девять мономинеральных проб волконскоитов различных месторождений были подвергнуты термическому анализу. Кривые нагревания этих проб приведены на рис. 42. За немногим исключением (обр. 4116), все исследованные образцы обнаруживают три эндотермические остановки и один экзотермический эффект при $t=1000°$ С, связанный с фазовым превращением. Первая эндотермическая остановка начинается в интервале около 30° С и заканчивается при 170—180° С. Она связана с потерей гигроскопической воды. Вторая остановка охватывает интервал 380—520° С. Она прослеживается далеко не во всех пробах и иногда выражена очень слабо. Наконец, третья остановка проявляется при $t=$ $=700$—$950°$ С. В целом изображенные на рис. 42 кривые чрезвычайно близки к термическим кривым, полученным В. В. Александровым и др. (1940) и Е. Н. и Л. Ф. Борисенко (1962) для волконскоитов, и свидетельствуют о том, что во всех случаях мы изучали залегание именно этого минерала.

При сравнении полученных кривых с эталонными кривыми других глинистых минералов легко видеть, что наибольшее сходство с ними имеют термограммы бейделлитов, что и подтверждает гипотезу Сердюченко — Борисенко о природе волконскоитов.

Результаты химического анализа четырех мономинеральных проб волконскоитов различных месторождений представлены в табл. 43.

Из рассмотрения ее следует, что наиболее близки к чистому волконскоиту образцы зеленого и темно-зеленого цвета из рудопроявлений Самосадка и Ефимяты. Как видно, эти минералы содержат наивысшие количества Cr_2O_3 и MgO. Наоборот, черные разновидности волконскоитов отличаются повышенными количествами SiO_2, Al_2O_3 и NiO и по составу приближаются к хромовым бейделлитам. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что именно в черных волконскоитах содержится значительное количество ванадия, достигающее 0,20%, тогда как в зеленых разностях это сотые доли процента (0,03%); иначе говоря, одновременно с SiO_2 и Al_2O_3 в обр. 4090, 4070 возрастает и V_2O_5.

Если теперь вновь обратиться к табл. 42, то в ней можно также подметить тенденцию увеличения содержаний ванадия в темноокрашенных разностях.

Вероятно, суть дела заключается в том, что изменение окраски волконскоита от зеленой до черной происходит либо благодаря наличию примесей каких-то других глинистых минералов, либо за счет его перехода в хромовый бейделлит. И в том и в другом случаях минерал значительно легче захватывает ванадий, который присутствует в виде V^{3+} и скорее всего изоморфно замещает Cr^{3+}.

Суммируя весь материал, изложенный выше, мы можем утверждать следующее:

1. Форма волконскоитовых тел не оставляет сомнения в их более позднем, по сравнению с вмещающими их породами, происхождении.

2. Волконскоит в разрезе красноцветной толщи парагенетически связан с карбонатными конкрециями или «каравашками», причем сам по

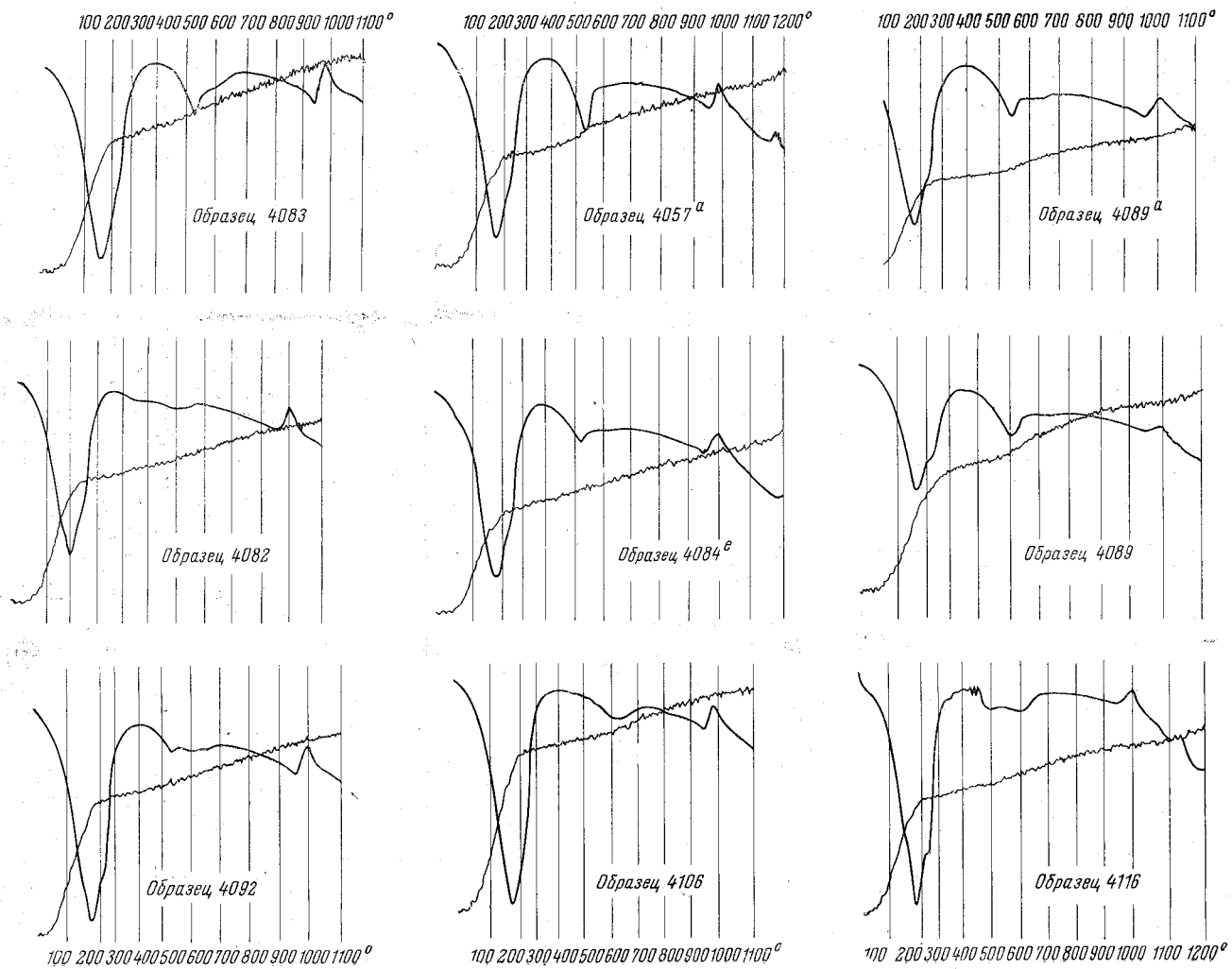


Рис. 42. Кривые нагревания волконскоитов Прикамья

обр. 4083 — волконскоит д. Ефимяты; обр. 4057 а — волконскоит гора Седло; обр. 4089а волконскоит д. Пихтовка; обр. 4082— волконскоит г. Пахомова; обр. 4084е — волконскоит д. Ефимяты; обр. 4089— волконскоит д. Пихтовка; обр. 4092— волконскоит д. Пихтовка; обр. 4106— волконскоит д. Кенервай; обр. 4116— волконскоит д. Кенервай

Таблица 43

Химический состав волконскоитов и бейделлитов

Компоненты	В. Н. Холодов, 1968				Е. Н. и Л. Ф. Борисенко (1962)	Д. П. Сердюченко (1952)	
	Темно-зеленый волконскоит из прожилка (Ефимяты)	Зеленый волконскоит из гнезда (Самосадка, гора Пахомова)	Черный волконскоит, замещающий древесину (Пихтовка)	Черный волконскоит из прожилка (Самосадка, гора Седло)	Волконскоит (Самосадка)	Хромовый бейделлит (р. Малка)	Бейделлит (р. Малка)
SiO_2	39,28	39,20	43,00	56,30	41,38	43,14	47,08
TiO_2	0,20	0,13	0,16	0,52	—	0,96	—
Al_2O_3	4,60	2,94	5,55	11,89	4,36	16,07	24,18
Fe_2O_3	6,47	2,93	8,16	5,65	1,81	4,70	Следы
Cr_2O_3	19,90	21,49	13,74	4,51	22,05	5,02	0,44
V_2O_5	0,03	0,03	0,20	0,13	0,26	—	—
FeO	0,90	1,20	0,94	1,22	—	0,61	3,88
MnO	0,08	0,02	0,03	0,04	—	0,21	Нет
NiO	0,008	0,008	0,013	0,016	—	0,30	0,74
MgO	6,57	6,78	6,32	4,38	6,85	3,45	2,35
CaO	2,89	3,20	3,36	2,60	3,24	1,46	0,50
Na_2O	Следы	Следы	0,14	1,89	0,09	—	—
K_2O	То же	То же	—	1,12	0,05	—	—
H_2O^-	10,81	13,40	8,78	4,23	12,96	16,66	15,68
H_2O^+	8,76	9,20	9,28	5,18	7,38	7,34	4,64
P_2O_5	—	—	—	—	0,11	0,01	Нет
S	—	—	—	—	—	0,15	0,26
Сумма	100,49	100,52	99,67	99,68	100,54	100,08	99,75
Автор, аналитик	В. Н. Архангельская				Е. Н. Накгинас	Л. Н. Веневровская	К. П. Благородова

себе рудный минерал в разрезе и на площади распространен значительно уже, чем «каравашки». Во всяком случае, описаны разрезы, в которых встречаются «каравашки» и нет волконскоита, но неизвестны обратные соотношения.

3. И «каравашки» и волконскоит были образованы стадиально близкими процессами, поскольку в одних случаях волконскоитовые прожилки огибают конкреции, а в других — включения волконскоита заключены внутри «каравашки».

4. «Каравашки» несомненно образовались после отложения осадков, превращенных впоследствии в рудовмещающие породы. Что касается волконскоита, то он формировался как минерал в процессе диагенеза рудосодержащих отложений, о чем свидетельствует размыв рудного тела в карьере Кенервай.

5. Волконскоиты постоянно содержат несколько более повышенные по отношению к кларку количества ванадия, тогда как вмещающие их породы, по имеющимся у нас данным, ванадия не содержат.

Образование высоких концентраций хрома и ванадия в пермских красноцветах обусловлено тем, что в зоне развития основных и ультраосновных пород Урала широко распространены магматогенные месторождения хромитов и ванадийсодержащих титаномагнетитов. Во время поднятия Уральской горной системы эти скопления разрушались, сносились в прилегающие водоемы и продукты их разрушения накапливались

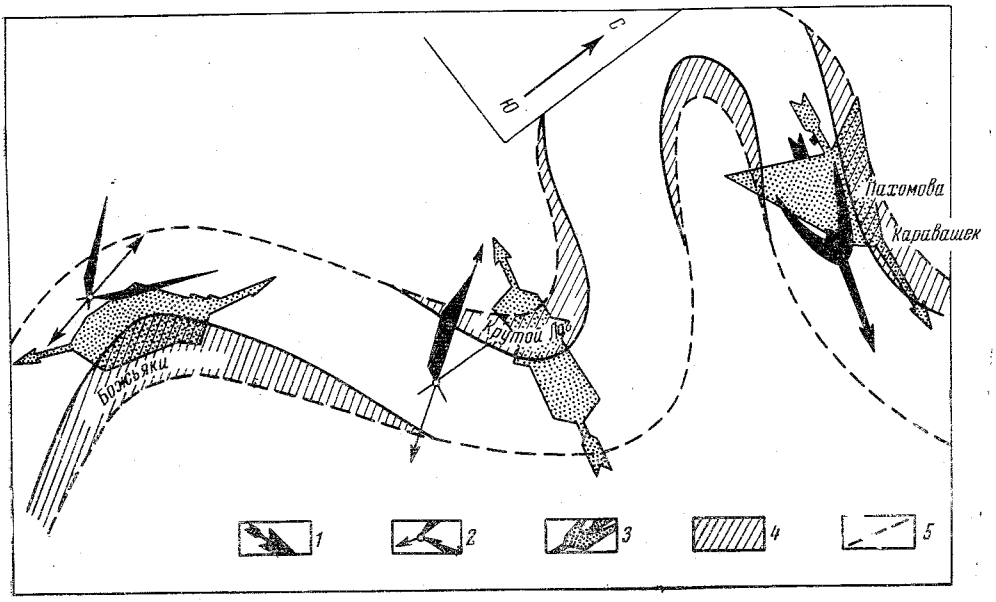


Рис. 43. Реконструкция расположения пермской палеореки в районе месторождений Самосадка, Божьяки, г. Пахомова, Крутой Лог (Енцов и др., 1952)

1 — розы наклонов волконскоитовых тел и направление течения потока; *2* — розы ориентировки волконскоитовых тел; *3* — розы наклонов плоских галек и направление течения потока; *4* — участки, обогащенные волконскоитовыми телами; *5* — русло палеопотока

в красноцветах. В самом деле, по В. А. Передериеву (1945), в песчаниках юговской свиты содержатся хромит, титаномагнетит, магнетит, ильметит, брукит и вольфрамит, причем содержание хромита в электромагнитной фракции достигает 30%. Известно также, что песчаники волконскоитоносных горизонтов содержат до 0,03% хрома, а в подстилающих их красных аргиллитах установлено около 0,1% этого элемента.

Рассмотрение данных о содержании хрома в осадочных породах показывает, что он склонен накапливаться в большей степени в глинах, чем в песчаных породах. В этом отношении показательны кривые содержания хрома, составленные С. М. Катченковым (1959) для пород Волго-Уральской, Эмбенской и Северо-Кавказской областей. Повышенное содержание этого металла в глинах автор объясняет тем, что основная масса хрома, так же как и ванадия, мигрирует в речных водах в виде взвеси и осаждается совместно с тонким глинистым материалом в наиболее затишных участках рек и водоемов.

Реконструкция пермской палеогеографической обстановки в районе наиболее крупных волконскоитовых месторождений (Божьяки, Крутой Лог, Самосадка, гора Пахомова) была выполнена Г. И. Енцовым с сотрудниками (Енцов и др., 1952).

Эти авторы считали, что пологое залегание пермских отложений позволяет сопоставить между собой слои, залегающие на одном высотном уровне. Кроме того, линзовидное распространение, однонаправленная косая слоистость, включения пресноводных пелеципод и литологический состав грубозернистых песчаников и гравелитов позволяют без колебаний отнести их к речным отложениям.

Собрав многочисленные замеры направления наклонов речных галек (известно, что они всегда наклоняются против течения), а также замеры ориентировки стволов деревьев и рудных волконскоитовых скоплений, Г. И. Енцов восстановил расположение палеорусла реки, в котором шло отложение хромовых взвесей (рис. 43).

Как выяснилось, палеопоток имел лентообразные очертания, слегка меандрировал и волконскоитовые скопления в нем оказались приуроченными к выпуклым отрезкам излучин; иначе говоря, наиболее перспективными были затишные участки.

Кроме того, было установлено, что палеорека направлялась с запада на восток. Это не исключает возможности привноса материала с Урала — ведь и современная Волга у Жигулей течет в сторону Уральского хребта, такие соотношения лишь свидетельствуют о сложном рельефе допермского ложа.

Четкая приуроченность волконскоитовых скоплений именно к затишным участкам, с одной стороны, объясняется преобладающей миграцией хрома в форме взвеси, а с другой — находит свое объяснение и с точки зрения особенностей диагенетических процессов в речных отложениях.

Действительно, работами многих гидрогеологов было показано, что именно в затишных участках, там, где уменьшается скорость речного течения, соответственно уменьшается и скорость подруслового потока. Проще говоря, в осадках затишных участков наиболее полно и спокойно должны протекать те сложные химические преобразования, процессы диффузии и катионного обмена, которые определили формирование рудных тел.

Вполне вероятно, что тесная парагенетическая связь скоплений волконскоита с известковыми конкрециями объясняется тем, что тонкие химические реакции, вызвавшие образование волконскоита и конкрециообразование, могли осуществляться только в тех участках, где не было или было слабым движение подрусловых вод.

Несколько слов о «каравашках». Большинство исследователей (Александров и др., 1940; Енцов и др., 1952, и др.) вслед за Л. В. Пустоваловым (1928) считают, что эти карбонатные конкреции представляют собой остатки горизонта карбонатизированного песчаника. Однако, на наш взгляд, пойкилитовая структура цемента, четкая приуроченность к определенным плоскостям и их форма свидетельствуют о диагенетическом росте этих стяжений в полном соответствии с законами конкрециообразования.

Огромную роль как при образовании карбонатных конкреций, так и при возникновении скоплений волконскоита играли растительные остатки. Разлагаясь, они служили поставщиком углекислоты, которая, попадая в грунтовые воды, стимулировала растворение $CaCO_3$ на одних участках (при одновременно идущем отложении SiO_2) и выпадение его на других (Страхов, 1953). Этот процесс приводил также к замещению древесины волконскоитом.

Химизм среды, в которой шли процессы рудообразования, А. И. Перельман (1955) определил как содовый катагенез. Согласно этому автору, в содовых водах высокую подвижность приобретают многие химические элементы, в том числе Cr и V. Когда содовые воды встречались с участками водоносного горизонта, обогащенного $CaCO_3$, происходило осаждение привнесенных катионов. В целом накопление хрома и ванадия в затишых участках палеорек, усиленное процессами диагенетического перераспределения, привело к созданию волконскоитовых рудопроявлений.

Промышленное значение месторождений волконскоитов в песчаниках, как поставщиков хрома и ванадия, ничтожно.

При сравнительно большом количестве рудопроявлений промышленных месторождений волконскоита известно только три: Ухтым в Кировской области, Самосадка и Божьяки в Пермской (см. рис. 36). При этом Ухтым и Самосадка полностью выработаны, а Божьяковское месторождение имеет большую мощность вскрыши и не разрабатывается. Поэтому приуроченность ванадия к этим скоплениям может представлять пока только чисто теоретический интерес.

КОНЦЕНТРАЦИИ В УРАНОНОСНЫХ ПЕСЧАНИКАХ И ИЗВЕСТНЯКАХ

Обычно принято считать, что ванадий является постоянным спутником урана в эпигенетических месторождениях типа Плато Колорадо. Однако опубликованные материалы последних лет показывают, что этот элемент является далеко не обязательным компонентом эпигенетических урановых руд. По Фишеру (1958), в пределах Плато Колорадо следует различать:

1. Ванадиевые месторождения с содержанием от 20 до 40 частей на одну часть V_2O_5. Эта группа месторождений связана с формацией Энтрада и описана в предыдущем разделе.

2. Ванадиево-урановые месторождения, содержащие от одной до 20 частей V_2O_5 на одну часть U_3O_8. Почти все месторождения центральной части Плато Колорадо относятся к этой группе. Сюда принадлежат все месторождения формации Моррисон (за исключением двух месторождений штата Нью-Мексико) и приблизительно одна треть месторождений триасового возраста формаций Шайнарумп и Чинли.

3. Урановые (ванадиево-медные) месторождения, в которых уран (U_3O_8) встречается в относительно большем количестве, чем ванадий и медь. Все месторождения этой группы (за исключением двух, находящихся в восточно-центральной Юте) расположены вдоль южной и западной окраин Плато Колорадо.

Как отмечает Э. У. Хейнрих (1962), в пределах того же региона известны руды, совершенно не содержащие ванадия. Примером может служить рудник Декстер-7, расположенный на поднятии Сан-Рафаэль, в котором Розенцвейг и Гросс (Rosenzweig, Gross, 1955) установили наличие голдихита и других сульфатов железа.

За пределами Плато, в урановосных бассейнах штата Вайоминг, по Гратту (Grutt, 1956), чрезвычайно широко распространены эпигенетические руды, не содержащие ванадий. Так, например, в эоценовых и меловых толщах района Гас-Хиллс известно свыше 200 подобных рудопроявлений; одно из них (рудник Лаки-Мак) представляет систему неправильных скоплений уранинита, коффинита и карбонат-апатита в песчаниках. Минералы ванадия в этих образованиях отсутствуют. Рудные тела окружены оторочками из лимонита и ярозита.

Следует отметить, что урано-ванадиевые руды Плато Колорадо и прилегающих к нему районов по морфологии рудных тел, текстурам руд и условиям их залегания мало отличаются от собственно ванадиевых руд, с одной стороны, и собственно урановых руд — с другой.

Урано-ванадиевое месторождение в нефтеносных карбонатных породах и эпигенетическая зональность

В эпигенетических урановых месторождениях Советского Союза ванадий присутствует сравнительно редко (Батулин и др., 1965). Особый интерес с этой точки зрения представляют концентрации урана, связанные с нефтяными битумами и приуроченные к карбонатным породам. В них урано-ванадиевое оруденение часто бывает связано с органическим веществом нефтяного ряда. Такой тип урановых месторождений изучен еще недостаточно, но он несомненно представляет интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Месторождение, которое мы рассмотрим в качестве примера, расположено в краевой части крупной межгорной депрессии и в разрезе четко связывается с мощным карбонатным горизонтом. Горизонт слагается чередованием известняков органогенно-обломочной структуры или известняков оолитовых с плотными кристаллическими доломитами.

В разрезе рудоносного горизонта оруденение встречено на трех различных стратиграфических уровнях и оказывается обычно приуроченным

к органогенным или оолитовым известнякам. Такой литолого-стратиграфический контроль оруденения считался аргументом в пользу сингенетичного происхождения урановой минерализации. С другой стороны, известно, что карбонатные толщи испытывают существенные фациальные изменения, однако руда в них локализуется в виде узких полос, положение которых не определяется этими изменениями. Иначе говоря, фациальный план карбонатных отложений не всегда совпадает с планом рудных полей. Это обстоятельство указывает на наложенный характер оруденения.

Итак, в пределах карбонатного горизонта обычно различают три рудных пласта известняков, разделенных безрудными доломитами. В соответствии с литологическими особенностями слагающих известняков сверху вниз выделяются оолитовый, гастроподовый пласты и устричник.

В каждом из рудосодержащих пластов нами было выбрано и изучено одно рудное тело. При этом, по мере его отработки, обычно описывался полный разрез от кровли до подошвы выработки; разрезы располагались таким образом, чтобы они равномерной сеткой покрывали всю площадь рудного тела.

В каждом разрезе, помимо тщательного описания слоев и прослоев горных пород и зарисовок их текстур, через каждые 0,2—0,3 *м* мощности отбирались образцы. Всего было отобрано 572 образца, достаточно представительно характеризующих оруденение как в разрезе, так и на площади.

Для того чтобы охарактеризовать поведение V_2O_5 и сопутствующих ему элементов на площади, мы составили средние пробы для рудосодержащего слоя в каждом разрезе. Число таких средних проб в каждом изученном рудном теле приведено в табл. 44.

Таблица 44

Содержание ванадия, фосфора, алюминия и других элементов в породах изученного месторождения

Пласт	Число образцов	Число средних проб	Среднее, %				
			V_2O_5	P_2O_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
Оолитовый	80	14	0,024	0,03	0,09	0,49	4,9
Гастроподовый	402	67	0,018	0,02	0,15	—	0,84
Устричник	90	17	0,025	0,04	0,19	0,21	1,48

В каждой средней пробе было определено содержание V_2O_5, P_2O_5, Al_2O_3, Fe_2O_3 и SiO_2. Химические анализы выполнены в Центральной лаборатории Узбекского геологического управления; всего было сделано 588 частных определений.

На основании этого материала были высчитаны средние содержания элементов в породах каждого из трех рудных пластов. Наименьшие колебания обнаруживают пятиокись ванадия и пятиокись фосфора; действительно, средние содержания V_2O_5 в породах всех трех горизонтов равны приблизительно 0,02%, а при расчете на металлический ванадий оно уменьшается до 0,01%, что несколько уступает кларку ванадия в земной коре (0,015%, по А. П. Виноградову, 1962), но близко к среднему содержанию этого металла в известняках, которое равно 0,002—0,004%. Небольшое повышение полученной нами величины по сравнению со средней цифрой, по-видимому, объясняется повышенной битуминозностью пород, содержащих до 4% органического углерода и до 1,25% битума, извлекаемого из породы органическими растворителями. Битуминозные вещества и в первую очередь асфальтены и смолы постоянно содержат повышенные количества ванадия. Что касается железа, кремния и алю-

миния, то их среднее содержание от одного рудного пласта к другому меняется довольно резко (табл. 45). Следует учесть, что, по данным Кларка (Clarke, 1924), в известняках среднее содержание SiO_2—5,19%, Al_2O_3 — 0,81%, Fe_2O_3—0,54%.

Таблица 45

Распределение компонентов в средних пробах карбонатных пород месторождения

№ проб	Содержание, %					№ проб	Содержание, %				
	SiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	V_2O_5		SiO_2	Fe_2O_3	P_2O_5	Al_2O_3	V_2O_5
	Оолитовый известняк						Известняк-устричник				
1-I	0,54	0,12	0,02	0,10	0,008	2-III	1,52	0,36	0,03	0,10	0,022
2-I	0,44	0,36	0,04	0,10	0,008	6-III	1,40	0,12	0,04	0,23	0,030
3-I	0,32	0,32	0,04	0,09	0,018	10-III	1,54	0,14	0,05	0,18	0,053
6-I	0,30	0,36	0,02	0,07	0,008	16-III	1,40	0,10	0,04	0,16	0,032
4-I	17,94	1,20	0,04	0,14	0,016	33-III	1,13	0,13	0,04	0,12	0,016
16-I	1,10	0,34	0,04	0,05	0,016	37-III	1,15	0,15	0,04	0,17	0,024
14-I	0,44	0,20	0,02	0,10	0,008	38-III	1,70	0,17	0,06	0,22	0,022
20-I	0,34	0,20	0,02	0,09	0,008	39-III	1,89	0,85	0,06	0,25	0,008
23-I	0,40	0,07	0,02	0,08	0,03	42-III	1,20	0,09	0,04	0,20	0,044
22-I	0,28	1,60	0,04	0,07	0,008	43-III	0,41	0,21	0,06	0,19	0,000
29-I	15,80	0,19	0,03	0,22	0,092	46-III	1,20	0,12	0,04	0,17	0,016
35-I	0,32	0,28	0,02	0,05	0,026	48-III	1,15	0,13	0,04	0,11	0,02
37-I	12,36	0,68	0,03	0,10	0,054	52-III	1,29	0,43	0,04	0,15	0,029
66-I	18,40	0,32	0,02	0,10	0,041	64-III	1,89	0,19	0,03	0,22	0,008
						69-III	2,86	0,11	0,08	0,39	0,016
						87-III	1,70	0,19	0,04	0,25	0,068
						89-III	0,90	0,08	0,03	0,08	0,008

Сравнивая эти цифры с цифрами, приведенными в табл. 45, легко видеть, что количества железа, алюминия и кремния в рудных известняках относительно малы.

Следует отметить, что реальное распределение некоторых компонентов в разрезе и на площади чрезвычайно прихотливо. Поэтому средние содержания дают лишь самые приближенные представления о геохимии изучаемых карбонатных пород.

Для того чтобы выявить закономерности распределения ванадия на площади, нами в качестве объекта исследования была выбрана рудная линза, залегающая в устричнике. План этого рудного тела и места описания разрезов представлены на фиг. 44, *а*. Каждый изученный нами разрез позволял представить себе изменения пласта от подошвы до кровли выработки; он был охарактеризован 7—12 образцами. В 17 разрезах этого рудного тела из 90 индивидуальных образцов было составлено 17 средних проб. Пробы составлялись путем отбора от каждого образца 50 *г* растертого до размеров пудры порошка, с последующим двукратным квартованием.

Результаты определения SiO_2, Fe_2O_3, P_2O_5, Al_2O_3 и V_2O_5 в каждой средней пробе представлены в табл. 45.

Данные определения ванадия, взятые из таблицы, были отнесены к соответствующему разрезу на плане рудного тела и на этой основе построена карта равных содержаний ванадия (рис. 44, *б*).

Прежде чем анализировать полученные результаты, следует кратко остановиться на характеристике рудосодержащих пород.

Известняк-устричник залегает в нижней половине рудного горизонта, между двумя пластами доломита. Он представлен плотной зеленовато-

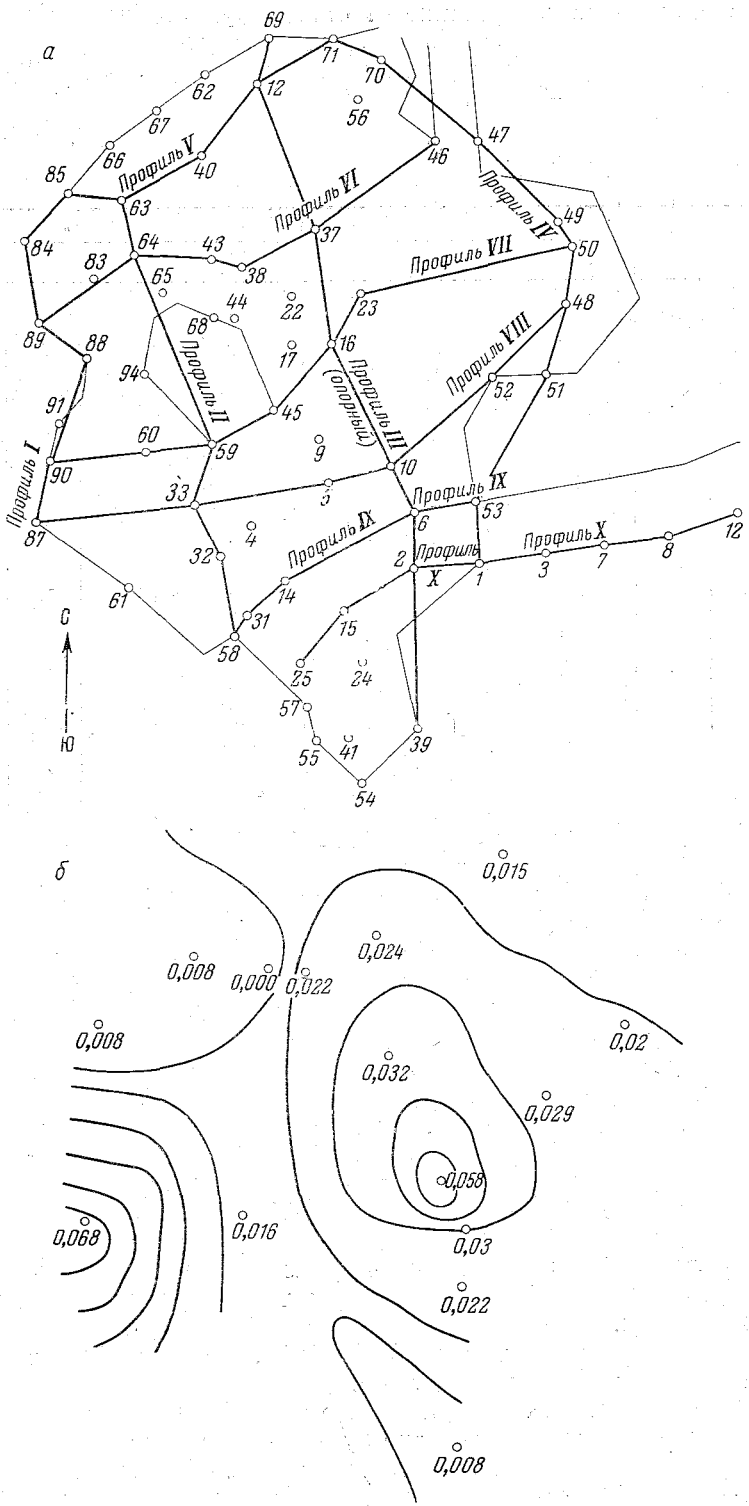


Рис. 44. Распределение ванадия (%) в породах горизонта известняков-устричников

а — план расположения разрезов в рудном теле; *б* — карта равных содержаний ванадия в породах устричника

серой карбонатной породой, содержащей многочисленные включения обломков крупных устриц Ostrea Strictiplicata и прорезанной частыми и прихотливыми сутурами или стилолитоподобными трещинами. Под микроскопом видно, что цемент породы либо слагается многочисленными мелкими карбонатными обломками серпул, либо представлен пелитоморфным, реже неравномернозернистым кальцитом с примесью глинистых минералов; это находит свое отражение в несколько повышенном против нормы содержании SiO_2 и Al_2O_3 в породах данного пласта.

Обе разности цемента весьма прихотливо сменяют друг друга в разрезе и это придает пласту в целом весьма неоднородный облик.

Содержания пятиокиси ванадия в исследуемых породах колеблются от 0,008 до 0,06%; при этом в пределах рудного тела одни участки несколько обогащены этим элементом, а другие обеднены. Любопытно, что ванадий не связан на площади ни с кремнием, ни с алюминием, ни с железом.

Поскольку в устричнике содержание органического углерода колеблется от следов до 0,36% (19 определений, выполненных в лаборатории ИГЕМ АН СССР), причем основная масса органики распределена по тонким трещинкам и сутурам и представлена битумами, можно предположить, что ванадий связан именно с битумами. Это подтверждается прямыми определениями V_2O_5 в концентратах органического вещества.

Аналогичная работа была выполнена для рудного тела, связанного с оолитовым пластом того же рудосодержащего горизонта. План горной выработки, в которой проводилось опробование, представлен на рис. 45, *а*, результаты химических анализов средних проб приведены в табл. 45. На основе этих данных была построена карта равных содержаний пятиокиси ванадия (рис. 45, *б*).

Пласт оолитового известняка представлен крупнооолитовым известняком, сцементированным кристаллическим кальцитом, кверху и книзу переходящим в органогенно-обломочный или мелкоолитовый доломитовый известняк. Пласт очень хорошо выдержан по простиранию. В северной части выработки он вторично окремнен и в нем образуется кремневое тело 5—7 *м* в поперечнике и до 30 *м* в длину. Рядом с окремнением обычно видны крупные стилолитовые швы, микробрекчии и парастилолиты, содержащие органическое вещество.

При анализе распределения пятиокиси ванадия в оолитовом пласте обращает на себя внимание, что максимальные содержания этого металла четко приурочены к линзе кремней; за ее пределами содержания V_2O_5 быстро падают. Здесь чаще всего оно бывает равно 0,008%, тогда как в кремнистых породах количество пятиокиси ванадия иногда достигает (в средних пробах) 0,09%.

Таким образом, кремнистые известняки оолитового пласта представляют наиболее интересные образования с точки зрения содержания ванадия. Что касается других компонентов, то их поведение более сложно.

Для того чтобы охарактеризовать детали распределения ванадия в оолитовом пласте, Г. В. Комаровой было исследовано еще одно рудное тело, в другой горной выработке. Здесь от кровли до подошвы очистного блока были описаны пять разрезов и отобраны 27 индивидуальных образцов. Расположение разрезов и места взятия проб показаны в нижней части рис. 46*а*. Разрезы объединяют пять литологически различных пластов известняков и доломитовых известняков оолитовой, органогенно-оолитовой и органогенно-обломочной структур. В пределах трех центральных разрезов залегает крупная кремневая конкреция, продолжением которой слева направо является мощная зона развития стилолитовых швов и парастилолитов.

Характерно, что слои карбонатных пород без существенных изменений прослеживаются в пределах кремнистых конкреций и границы их не

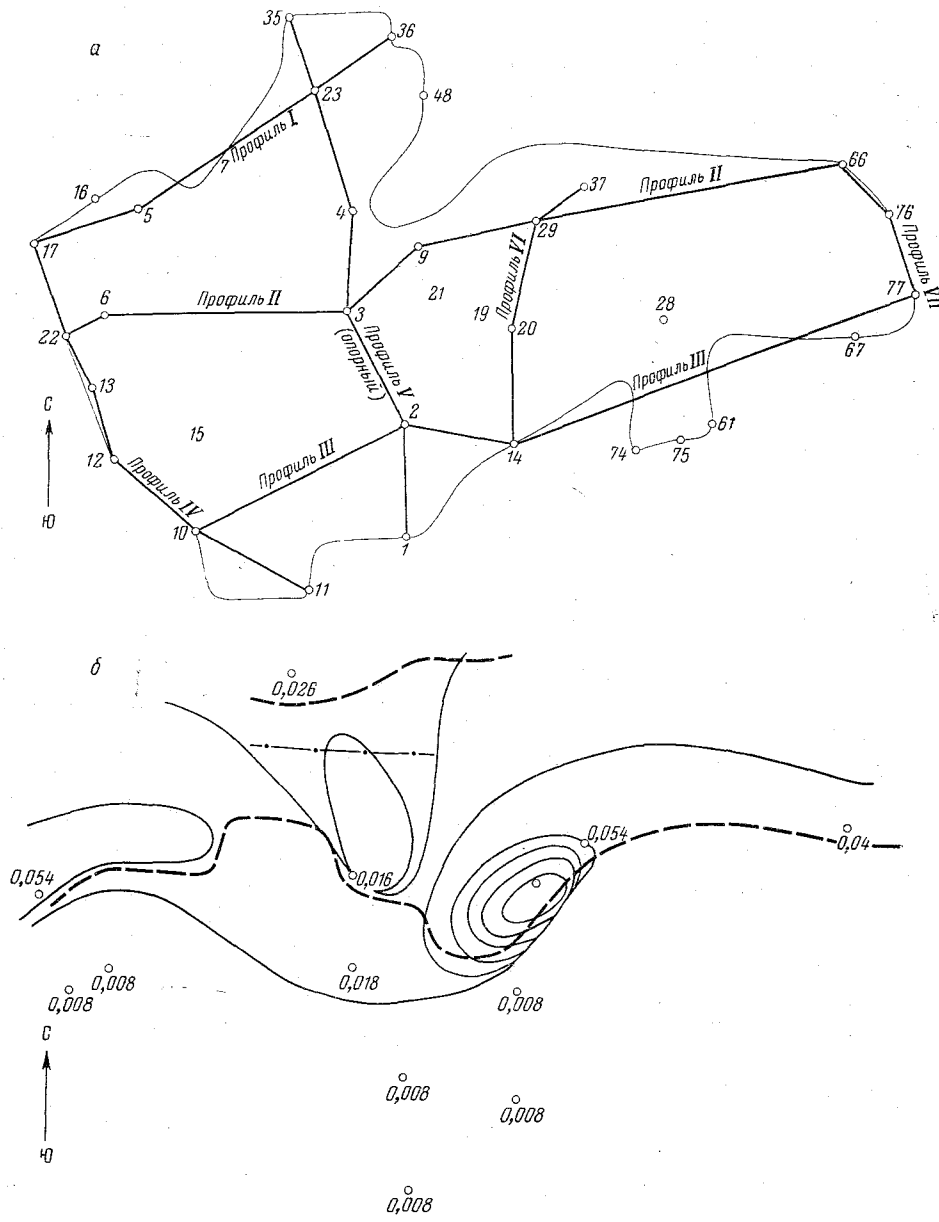


Рис. 45. Распределение ванадия (%) в породах оолитового горизонта

а — план расположения разрезов в рудном теле; *б* — карта равных содержаний ванадия в породах оолитового пласта. Пунктир — контуры окремнения в пласте

обнаруживают изгибов. Такие взаимоотношения, как известно, указывают на образование конкреций в сформировавшейся породе.

Как показали исследования в различных участках изученного нами месторождения, вдоль выпуклой части кремневого стяжения контакт обычно весьма четкий и ровный. Здесь обычно наблюдается скопление вязкого черного битума, который в виде пленки толщиной в 5—6 *мм* оконтуривает кремневую конкрецию. Внутри кремнистого тела количество органического углерода заметно уменьшено по сравнению с вмещающими породами. Такое распределение органического вещества, по всей вероятности, вызвано окремнением карбонатных пород, в процессе

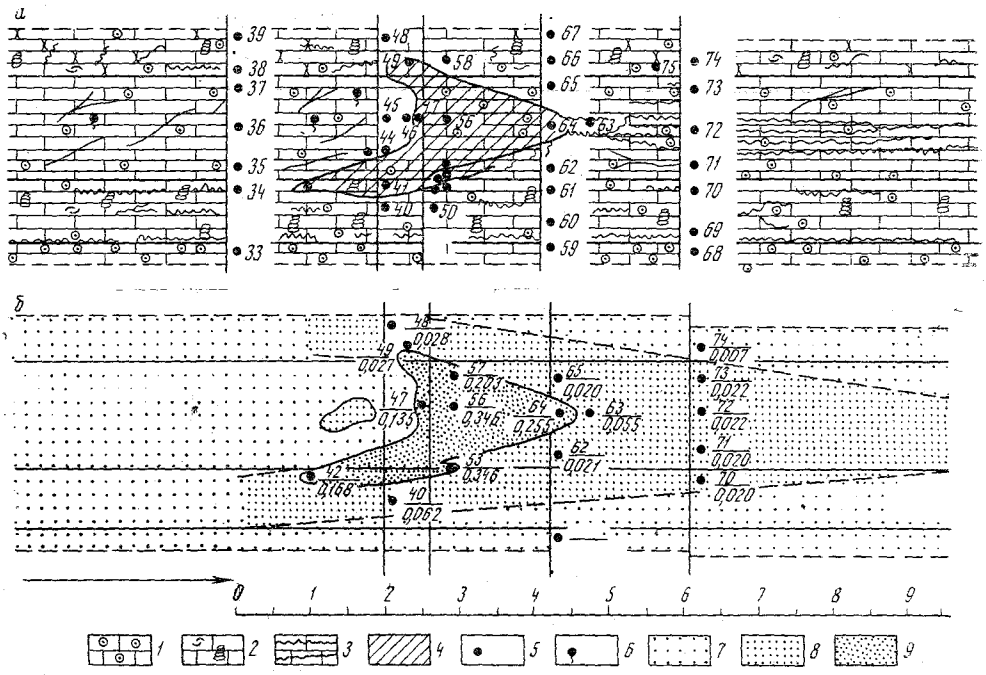


Рис. 46. Распределение ванадия в разрезе оолитового пласта (по Г. В. Комаровой)

а — схематическая зарисовка стенки горной выработки с окремнением и стилолитизацией оолитовых известняков

1 — оолитовый известняк; *2* — гастроподовый или органогенно-обломочный известняк; *3* — стилолитовые швы; *4* — окремнение; *5* — места взятия проб; *6* — битуминозность пород; *6* — диаграмма распределения пятиокиси ванадия; *7* — содержания V_2O_5 менее 0,01%; *8* — от 0,01 до 0,1%; *9* — более 0,1%

которого битум, первоначально содержащийся в них, был вытеснен к периферии стяжения. Любопытно, что концентрат черного битума, собранный из контакта кремнистой линзы, содержал 0,12% V_2O_5, а битум из стилолитового шва — почти 0,04% V_2O_5.

По своим структурным и текстурным особенностям кремнисто-карбонатные породы, слагающие внутренние части конкреции, мало отличаются от вмещающих их известняков. Кварц и халцедон замещают отдельные структурные составляющие породы таким образом, что они сохраняют свой первоначальный облик. Различные случаи замещения изображены на рис. 47. Отчетливо видно, что оолиты, раковины пелеципод, гастропод и участки цемента подвергаются окремнению без нарушения их скульптурных форм. Весьма характерно, что крупные кристаллы кварца образуются в тех участках, где первоначально можно предполагать наличие крупнокристаллического кальцита. Подобная закономерность была описана в работе С. Г. Вишнякова (1953), который считает, что в этом случае «кремнезем замещал уже такой осадок, в котором все пустотки были заполнены раскристаллизованным кальцитом, т. е. осадок, превратившийся в горную породу». Любопытные результаты были получены при изучении эффективной пористости кремнистых известняков по методу И. А. Преображенского (1938).

В табл. 46 приведено семь определений эффективной пористости окремненных пород; рядом для сравнения помещены определения пористости в бескремнистых породах того же слоя.

Из приведенных в табл. 46 данных следует, что в среднем эффективная пористость в кремнистых породах уменьшается по сравнению с

Таблица 46

Эффективная пористость рудосодержащих пород

Эффективная пористость окремненных карбонатных пород слоя 3, %	Эффективная пористость бескремнистых карбонатных пород слоя 3, %	
3,37	19,30	14,80
2,90	15,88	17,95
2,01	12,15	16,31
1,76	14,60	10,37
5,48	15,95	13,52
2,14	16,50	
1,96		
Среднее . 2,80		Среднее . . 15,24

бескремнистыми почти в 5,5 раз. Следовательно, процесс окремнения в данном случае протекал не только путем замещения различных частей карбонатных пород, но также путем заполнения трещин, пор, пустот.

Учитывая все специфические черты изученных кремневых конкреций, можно прийти к выводу об их образовании в катагенетическую стадию.

Для оценки поведения ванадия Г. В. Комаровой во всех 27 образцах были выполнены определения V_2O_5 химическим методом (табл. 47). Эти данные были затем использованы для построения диаграммы, приведенной на рис. 46, *б*.

Очевидно, что эти новые цифры лишь подтверждают подмеченную нами ранее закономерность: наиболее высокие содержания ванадия отчетливо тяготеют к кремнистым породам.

Таблица 47

Распределение ванадия в образцах карбонатных пород месторождения

№ обр.	Содержание V_2O_5, %	№ обр.	Содержание V_2O_5, %	№ обр.	Содержание V_2O_5, %
101	0,010	53	0,346	20	0,014
100	0,008	65	0,020	19	0,182
48	0,028	64	0,255	18	0,175
49	0,027	62	0,021	17	0,140
47	0,135	74	0,007	16	0,066
42	0,168	73	0,022	5	0,042
40	0,062	72	0,022	1	Следы
57	0,203	71	0,020	12	0,055
56	0,360	70	0,020	25	Следы

Выполненные нами специальные микроскопические исследования шлифов кремнистых пород показали (см. рис. 47), что ванадиевые минералы и главным образом меланованадит густо импрегнируют карбонатно-кремнистые оолиты. По материалам И. Г. Ченцова (1959) и других, в окремненных оолитовых известняках распространена сульфидно-смолковая ассоциация. Из минералов ванадия здесь обнаружены патронит, меланованадит в смеси с урановой смолкой и сульфидами. При окислении кремнистых тел в них появляются ванадаты — раувит, хьюэтит, тюямунит.

Можно предполагать присутствие роскоэлита, однако до сих пор этот минерал в первичных карбонатно-кремнистых рудах не встречен.

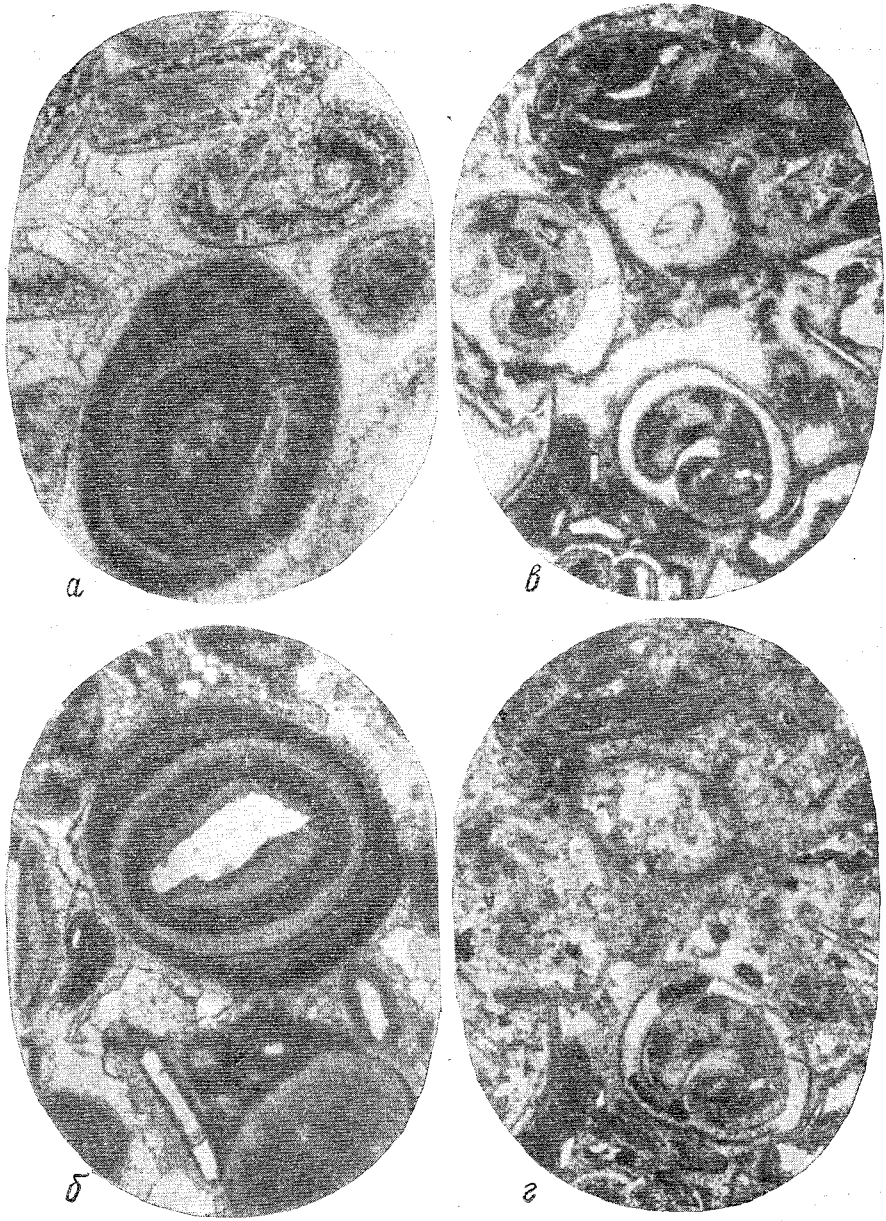


Рис. 47. Образцы кремнистых пород

а — обр. 1271, меланованадит с халцедоном, без анализатора, увел. 150; *б* — обр. 1241, замещение кварцем концентров оолитов, увел. 150, без анализатора; *в* и *г* — обр. 1263, замещение кварцем раковин гастропод и цемента органогенно-оолитовых пород, с анализатором и без анализатора, увел. 20

В рудоносных горизонтах урановых месторождений, связанных с нефтеносными карбонатными породами, постоянно наблюдается вторичная зональность (Холодов и др., 1961). Это явление настолько широко распространено, что может даже служить своеобразным поисковым признаком оруденения. В качестве примера мы приводим описание строения рудоносного горизонта одного из рудопроявлений этого типа.

На рис. 48 изображен литолого-фациальный профиль рудоносного горизонта. В его наиболее полном разрезе, в правой части графика, выделяются пять литологически различных слоев.

Слой 1. В основании залегает известковистый доломит с многочисленными остатками мелких пелеципод, пятнисто пропитанный бурым битумом. Пласт хорошо прослеживается на значительной площади и может служить маркирующим горизонтом.

Слой 2. Выше располагается известняк органогенной структуры, сложенный в основном раковинами мелких гастропод и фораминифер, среди которых резко преобладают милиолиды. Обычно фаунистические остатки сцементированы кальцитом мезокристаллической структуры. По направлению к кровле слоя в породе проявляются известковые оолиты и, таким образом, переход к вышележащему слою осуществляется постепенно.

Слой 3. Представлен известняком крупноолитовой структуры, весьма однородным по мощности и простиранию слоя. Известковые оолиты сцементированы крупнокристаллическим кальцитом. Обращает на себя внимание почти полное отсутствие фаунистических остатков.

Слой 4. Известняк доломитовый, в структурном отношении сходный с предыдущим слоем. Существенным отличием его является включение кальцитизированных раковин мелких пелеципод, составляющих, наряду с оолитами основную массу породы. Характерная особенность этого слоя — доломитизация, закономерно возрастающая по направлению к кровле. Ромбоэдры доломита замещают концентры оолитов, окаймляют фаунистические остатки и распределяются среди кальцитовых зерен цемента.

Слой 5. Разрез завершается пластом пелитоморфного известкового доломита с включениями фаунистических остатков и оолитов, выполненных крупнокристаллическим кальцитом.

По химическому составу и проявлениям вторичной кальцитизации породы слоев 1 и 5 весьма сходны между собой. На протяжении изученного профиля оба слоя промышленного оруденения не содержат. Что касается известняков слоя 2, 3 и 4, то в пределах месторождения в них широко проявляется урановая минерализация.

Описанный тип разреза сохраняется почти на всем протяжении профиля. Только вблизи от береговой линии слои 2, 3 и 4 фациально замещаются неслоистой толщей известняков органогенно-оолитовой структуры с примесью обломочного материала.

На одном из участков профиля широко развиты кремнистые известняки. Они образуют конкрециевидные тела, в общих чертах согласные с напластованием вмещающих пород и имеющие в разрезе форму вытянутого полумесяца. Непосредственно к участку окремнения прилегает целая система крупных стилолитовых швов, в основном также совпадающих с напластованием.

На всем протяжении рудоносный горизонт был детально задокументирован и опробован, причем в образцах химическим путем определялось содержание SiO_2, Fe, $C_{орг}$, полуколичественным спектральным анализом устанавливалось содержание V, а содержание урана определялось радиометрическим и химическим анализами.

Результаты проведенных исследований представлены на диаграммах *б*, *в*, *г*, *д* и *е* (см. рис. 48), которые с геохимической точки зрения допол-

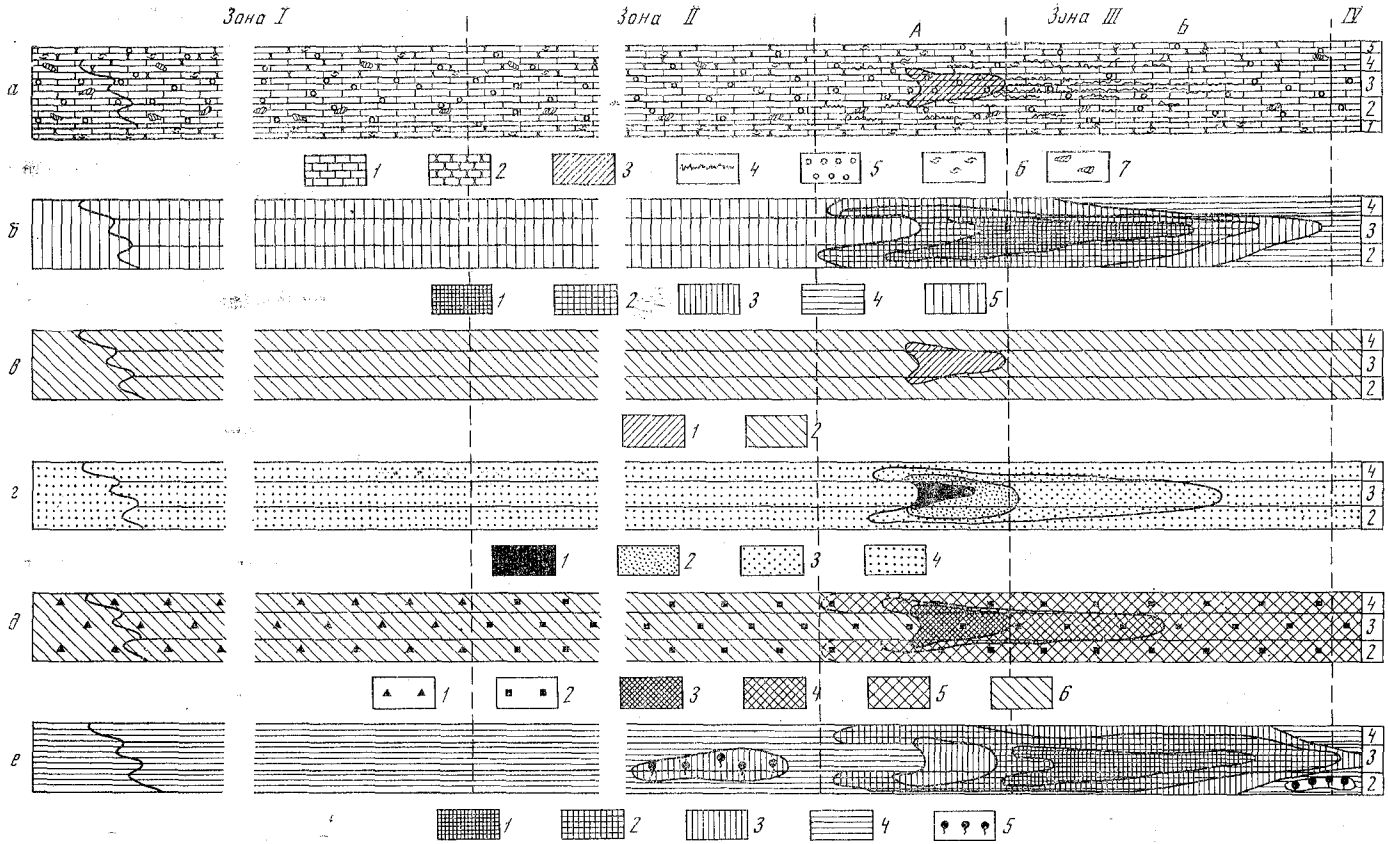


Рис. 48. Схема эпигенетической зональности рудоносного горизонта

а — литолого-фациальный профиль; *1* — известняки, *2* — известково-доломитовые породы; *3* — кремневая конкреция, *4* — сутуро-стилолитовые швы, *5* — оолиты, *6* — раковины пелеципод, *7* — раковины гастропод; *б* — распределение урана: *1—5* — концентрации урана в породах в убывающем порядке; *в* — распределение кремнезема (%): *1* — 25—50, *2* — следы; *г* — распределение ванадия (%): *1*—0,*n*, *2*—0,0*n*, *3*—0,00*n* *4*—0,000*n*, *д*—распределение железа (суммарного): *1* — область развития гидроокислов Fe, *2* — область развития сульфидов Fe; *3—6* — содержание Fe суммарного (%): *3*>0,6, *4*—0,6—0,4, 5—0,4—0,25, *6*—0,25—0,1; *е* — распределение органического углерода (суммарного, в %): *1* — 0,6—0,4, *2* — 0,4—0,2, *3* — 0,2—0,1, *4*<0,1, *5* — участки пропитки жидкой нефтью

няют литолого-фациальный профиль. Сопоставление всех графиков позволяет выделить четыре литолого-геохимические зоны, которые характеризуются различными соотношениями определяемых элементов, а также специфическими вторичными изменениями вмещающих пород.

Зона I. Литолого-геохимическая зона I отличается крайней фациальной неоднородностью. Она охватывает прибрежные неслоистые терригенно-карбонатные породы, а также слоистые органогенно-оолитовые известняки и доломиты (см. рис. 48, *а*). Зона начинается от выходов карбонатного горизонта на поверхность и прослеживается вглубь по падению пород на большое расстояние.

Основной геохимической особенностью зоны является широкое развитие гидроокислов железа. Они повсеместно выполняют тонкие трещины, каверны и пористые участки породы, придавая ей пятнистую желтовато-бурую окраску. Характерно почти полное отсутствие урана в породах ($8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}\%$), малые количества ванадия (до $n \cdot 10^{-4}\%$) и ничтожно малые содержания органического углерода. Общей чертой всех разнородных карбонатных пород зоны является интенсивно развитая пористость и кавернозность. Чаще всего поры и каверны развиваются за счет выщелачивания цемента, известковых оолитов или раковин, причем приобретают губчатый облик. Как видно из рис. 48, *д*, гидроокислы железа на некотором удалении сменяются пиритом и марказитом; по смене окисных и закисных форм железа мы и проводили нижнюю границу зоны I.

Зона II. Распространение зоны, с одной стороны, ограничивается окислительно-восстановительной границей для железа, в условных обозначениях, показанной на рис. 48, *д*, а, с другой стороны, границей между рудосодержащими и безрудными породами. Содержание железа колеблется от 0,1 до 0,25% и бо́льшая часть его находится в виде пирита и марказита. Свежие, хорошо ограненные кристаллы пирита выделяются в порах карбонатных пород. Местами крупнокристаллическим пиритом оторочены зальбанды кальцитовых прожилков, секущих напластование. Такие особенности залегания сульфидов железа свидетельствуют в пользу их позднего эпигенетического происхождения.

Второй очень важной чертой зоны II является почти полное отсутствие органического вещества, выражающееся в резком осветлении карбонатных пород. Только отдельные пятна коричневато-бурых битумов сконцентрированы в наиболее пористых участках и носят явно более поздний характер по отношению к процессам отбеливания. В пределах изученной зоны содержания урана и ванадия близки к их кларкам и не превышают $3 \cdot 10^{-4}\%$ урана и $n \cdot 10^{-4}\%$ ванадия.

Карбонатные породы этой зоны, фациально сходные с породами примыкающих литолого-геохимических зон, отличаются от них тем, что несут на себе следы интенсивного растворения и вторичной перекристаллизации, равным образом охватывающие всю мощность разреза. При изучении пород под микроскопом можно видеть растворение и смещение отдельных частей оолитов и раковин и, как следствие этого, образование брекчиевидных структур и тонких ветвящихся трещин растворения. Интересно отметить, что одновременно с растворением в породах той же зоны отмечается интенсивная вторичная кальцитизация, причем крупнокристаллический кальцит замещает оолиты, раковины и др.

Таким образом, зона II в целом представляется сильно переработанной вторичными процессами, о чем свидетельствует эпигенетический характер пирита, повсеместный вынос органического вещества из различных слоев разреза, интенсивное растворение и последующая кальцитизация карбонатных пород. По ширине она в несколько раз у́же зоны I.

Зона III. Пространственное положение зоны III в общих чертах совпадает с положением уранового оруденения в пределах изученного мес-

торождения и поэтому описание этой зоны по существу является описанием рудных тел.

Рудное тело в разрезе имеет форму полумесяца, сильно вытянутого по напластованию пород (см. рис. 48). Границы его на ряде участков секут слоистость вмещающих известняков, благодаря чему урановое оруденение встречается в слоях 2,3 и 4. Характерно, что в вогнутой части рудного тела, совпадающей с кремневой конкрецией, намечается резкий переход от рудосодержащих пород к безрудным. На противоположной стороне граница его сильно размазана и здесь наблюдается весьма плавное и закономерное уменьшение концентраций урана.

Резкая асимметрия, серповидная форма, пересечение контурами рудного тела плоскостей напластования вмещающих пород свидетельствует в пользу его вторичного, эпигенетического происхождения.

Весьма сходные по морфологии рудные тела известны в геологической литературе под термином «ролл». Большинство исследователей также склоняется к их эпигенетическому происхождению.

С точки зрения первичных фациальных особенностей вмещающих пород рудная зона ничем не отличается от безрудных II и IV зон. Все три пласта, принимающие участие в строении рудного тела, не претерпевают существенных изменений почти на всем протяжении профиля. Что касается вторичных особенностей вмещающих пород, то они весьма существенны и позволяют выделить в ней две подзоны.

В левой части рудного тела располагаются кремнистые рудосодержащие породы (подзона *III-А*); правая часть представлена рудосодержащими известняками, рассеченными многочисленными стилолитовыми швами (подзона *III-Б*).

Подзона *III-А*. Кремневая конкреция, расположенная в левой части рудного тела, в миниатюре повторяет его конфигурацию. Основная ее часть располагается в пределах слоя 3, а два подчиненных отростка заходят в слои 2 и 4. Таким образом, кремневая линза, так же как и рудное тело, в разрезе имеет форму вытянутого полумесяца. Как правило, окремнение обладает всеми специфическими чертами, описанными выше. Для нас важно, что кремневая линза обычно содержит высокие количества V_2O_5 и представляет собой закономерный член описываемой зональности.

Подзона *III-Б* представляет часть рудного тела, которая не затронута процессами вторичного окремнения. Максимальные концентрации урана располагаются вблизи от границы кремневой конкреции и пространственно совпадают с зоной широкого развития стилолитовых швов.

Урановые минералы в ассоциации с органическим веществом и сульфидами железа заполняют трещины и поры карбонатных пород, концентрируются в сутуро-стилолитовых швах, встречаются в цементе, оолитах и выполняют ядра раковин гастропод, пелеципод и других фаунистических остатков.

Микроскопически видимые урановые минералы весьма редки. Специальные минералогические исследования позволили обнаружить субмикроскопические выделения урановой смолки и урановых черней. Кроме того, предполагаются урано-органические соединения.

Уран в стилолитовых швах. Одной из ведущих форм нахождения урановых минералов являются сутуро-стилолитовые швы, которые развиты на всей площади рудного тела. Значение этих образований хорошо видно при сравнении между собой графиков *а* и *б* (рис. 48). К периферии рудного тела количество и размеры стилолитов постепенно уменьшаются и по существу границы рудного тела определяются границами распространения этих образований.

В средней части рудного тела, совпадающей со слоем 3, обычно располагаются несколько крупных стилолитовых швов, примерно парал-

лельных напластованию, столбики которых достигают в высоту 2—3 *см*. У границ кремневой линзы стилолитовые швы ветвятся, пересекаются наклонными стилолитами, образуя густую сетку. По мере удаления от кремнистого стяжения размеры столбиков стилолитовых швов уменьшаются, они соединяются и выклиниваются, переходя в тонкие трещинки.

В краевых частях рудного тела широко развиты мелкие сутуры и микростилолиты, в большинстве своем секущие слоистость.

Все сутуро-стилолитовые образования содержат глинистую пленку, которая представляет собой нерастворимый остаток вмещающей породы. Здесь присутствует органическое вещество, пирит и урано-ванадиевые минералы.

Вопросу о генезисе сутуро-стилолитовых текстур посвящена обширная литература, причем возникновение этих образований трактовалось с различных позиций. Наибольшее число сторонников приобрела гипотеза, согласно которой стилолитовые швы представляют собой результат растворения карбонатной породы в участках наибольшего давления. Убедительные доказательства вторичного происхождения стилолитовых швов приведены в работах Блэка и Роя (Blacke and Roy, 1949), Ригби (Rigby, 1953), В. А. Успенского (1949), Дэннингтона (Dunnington, 1954), В. Н. Холодова (1955), Г. И. Бушинского (1961). Г. И. Теодорович (1958) также признает возможность эпигенетического образования стилолитовых швов и сутур. Сутуро-стилолитовые швы зоны *III-Б*, как и многие другие стилолиты, характеризуются многочисленными признаками вторичного происхождения; распространение наклонных и пересекающихся стилолитов, тесная связь их с трещинами, приуроченность к зонам брекчирования — все это заставляет предполагать катагенетическое происхождение связанных с ними урановых концентраций.

Уран в оолитах. В рудах месторождения широко развиты точечные концентрации урана, приуроченные к внутренним частям известковых оолитов. Эти формы равным образом развиты в породах слоев 2, 3 и 4. Под микроскопом устанавливается, что оруденение содержится во всех оолитах, вне зависимости от степени их сохранности. Органическое вещество и сульфиды железа в ассоциации с урановыми минералами располагаются по тонким радиальным трещинам и во внутренних полостях оолитов, а также распределяются вдоль отдельных концентров или целиком пропитывают их.

Способ возникновения урановых концентраций в известковых оолитах определяется проницаемостью их внешних концентров. До недавнего времени оолиты считались практически непроницаемыми и благодаря этому нефтяные битумы, расположенные внутри их, рассматривались как сингенетические, т. е. образованные одновременно с оолитами. В работе В. Н. Холодова (1960) были приведены факты, указывающие на высокую проницаемость внешних концентров известковых оолитов. Таким образом, концентрации урана внутри оолитов принципиально могут возникнуть на любой стадии породообразования, включая катагенез.

Уран в фаунистических остатках. В породах слоев 2 и 4, наряду с оруденелыми оолитами, встречаются раковины гастропод и пелеципод, содержащие урановые минералы. Последние либо заполняют внутренние полости раковин, либо частично замещают кальцит, слагающий их стенки. Явления вторичного замещения раковин кварцем, халцедоном и доломитом, а также случаи заполнения ядер фаунистических остатков вторичным битумом, которые часто наблюдаются в тех же участках пласта, свидетельствуют о возможности образования подобных концентраций урана в катагенетическую стадию.

Рассматривая различные формы нахождения урана в пределах подзоны *III-Б* в целом, необходимо подчеркнуть, что максимальные концен-

трации этого элемента и, по-видимому, наибольшая его часть связаны со стилолитовыми швами, порами и трещинами.

В изученных рудных телах обособленные минералы урана встречаются редко. Основная масса элемента обычно тесно связана с органическим веществом, сульфидами железа, а также глинистыми минералами, и образует с ними рудный комплекс. Наряду с ураном, в рудном комплексе обнаруживаются повышенные количества ванадия, кобальта, никеля и молибдена.

Рудный комплекс выполняет поры, трещины, проникает в оолиты и ядра раковин и особенно часто концентрируется вдоль плоскостей сутуро-стилолитовых швов; таким образом, он заполняет наиболее проницаемые участки породы. Естественно ожидать, что эффективная пористость рудоносных участков пласта будет уменьшена по сравнению с безрудными. Результаты сравнительного изучения пористости приведены в табл. 48.

Из данных, приведенных в табл. 48, следует, что при переходе к рудоносным участкам пласта пористость пород сокращается на 5—6%. На более широком материале эта же закономерность была показана В. И. Данчевым и В. В. Ольха (1959). Обратную зависимость между содержанием урана и величиной эффективной пористости мы склонны рассматривать как результат заполнения пор рудным комплексом в процессе рудообразования, хотя упомянутые авторы объясняют эту закономерность иначе.

Таблица 48

Эффективная пористость безрудных и рудоносных карбонатных пород

Слой	Безрудные породы зоны II		Рудоносные породы зоны III		Безрудные породы зоны IV	
	$П_{эф}$ по образцу, %	среднее по образцу	$П_{эф}$ по образцу, %	среднее по слою	$П_{эф}$ по образцу, %	среднее по слою
4			1,62		11,15	
			1,53		5,90	
			4,02		10,90	
	12,05	8,70	4,00	3,45		9,32
	5,20		6,07			
3	14,80		14,60		18,20	
	16,50		10,37		16,60	
	12,15	15,77	15,95	13,96	15,00	16,32
	19,50		5,75		17,58	
	15,88		17,95		14,20	
			13,52			
			16,31			
			17,25			
2	7,30	9,80	3,94		12,30	
	12,30		6,90		8,37	
			3,15	4,76	3,38	8,00
			8,95		7,95	
			2,42			
			3,22			
Среднее значение пористости (эф) по зонам	12,85		8,29		11,80	

Органическое вещество, входящее в состав рудного комплекса, по своим физическим свойствам относится к категории твердых битумов. Обычно это темно-бурая или черная, вязкая или твердая масса, практически нерастворимая в органических растворителях.

Анализ органического вещества, выполненный В. А. Успенским, показывает, что отношение углерода к водороду С/Н колеблется в различных фракциях от 7,0 до 15,6, в среднем составляя 10. Такое соотношение характеризует высокополимеризованные углеводороды нефтяного ряда, близкие к асфальтам.

Таким образом, формы нахождения и физико-химические свойства органического вещества позволяют рассматривать его как производные нефти, возникшие в обстановке окисления.

Органическое вещество определяет пространственное положение урановой минерализации. Это хорошо видно при сравнении рис. 48, *б* и *е*. В тех же участках подзоны *III-Б* отмечаются повышенные содержания железа и ванадия.

Характеризуя рудную зону в целом, необходимо отметить ее следующие специфические особенности:

1. Концентрация урана, ванадия и кремнезема в пределах рудной зоны носят явно вторичный характер по отношению к вмещающим породам.

2. Характерно пространственное совпадение урановой минерализации с зоной интенсивного развития стилолитовых швов и других текстур растворения; в меньшей степени это типично для ванадия. Это обстоятельство говорит о том, что обстановка, благоприятная для осаждения урана, неблагоприятна для существования $CaCO_3$ в твердой фазе.

3. В пределах рудной зоны постоянно устанавливается парагенез урановой минерализации с окисленным органическим веществом нефтяного ряда.

4. Установлено, что элементами, сопутствующими урановой минерализации, являются железо, ванадий, кобальт, никель, молибден. Известно, что все эти элементы являются постоянными спутниками нефти и обычно обнаруживаются при спектральных исследованиях ее золы.

Зона IV. Эта зона является непосредственным продолжением рудной. В ее пределах наблюдается постепенный переход от промышленных к весьма убогим и далее — к кларковым содержаниям урана. Первичные литолого-фациальные особенности вмещающих пород сохраняются без изменения на всем ее протяжении. В то же время в ее пределах почти полностью отсутствуют текстуры растворения, столь разнообразные в зоне III (стилолитовые швы, сутуры, микростилолиты). Геохимический облик пород этой зоны отражает условия восстановительной среды, возможно, существовавшей здесь в течение более длительного отрезка времени, чем в пределах других зон. Породы довольно равномерно окрашены в серые тона, содержат рассеянное органическое вещество и тонкодисперсный пирит. На отдельных участках наблюдаются пятна, прослои и линзы вторичного битума, который окрашивает породы в бурые тона.

Проследить дальнейшее развитие геохимической зональности по направлению от рудной залежи невозможно из-за отсутствия горных выработок и скважин, вскрывающих продуктивные горизонты. Известно, что на далеком погружении этих горизонтов имеются промышленные скопления нефти.

Описанная зональность рудоносного горизонта в целом носит вторичный, эпигенетический характер. Выделенные зоны связаны между собой рядом общих признаков, имеются все основания считать, что возникновение их обусловлено каким-то единым процессом. Присутствие органического вещества нефтяного ряда наводит на мысль о тесной свя-

зи этого процесса с формированием и разрушением нефтяных залежей.

В нефтяной геологии установлено, что нефтяные залежи, изолированные от дневной поверхности, могут разрушаться вследствие усиления циркуляции пластовых вод. При этом на контактах с законтурными водами происходит процесс анаэробного окисления органического вещества, описанный в работах А. С. Уклонского (1940), Л. Д. Штурма (1951) и др. Инфильтрационные воды, содержащие свободный кислород, проникая с поверхности в глубь нефтеносных пластов, расходуют его на окисление закисного железа, органического вещества и других компонентов. Глубже окисление органического вещества происходит биохимическим путем, главным образом за счет сульфатов, содержащихся в пластовых водах. Благодаря жизнедеятельности десульфирующих бактерий кислород сульфатов расходуется на окисление, а сера восстанавливается и входит в состав сероводорода. Общеизвестно, что в водах нефтяных месторождений содержится большое количество H_2S. В этих условиях можно ожидать широкого развития вторичных сульфидов в нефтеносных породах.

В результате анаэробного окисления нефть, по мнению В. А. Успенского и О. А. Радченко (1952), постепенно переходит в мальту, а затем в асфальт. В связи с этим в краевой части нефтяных залежей обычно резко увеличивается вязкость и удельный вес нефтей.

Окисление органического вещества обычно сопровождается выделением углекислоты. Поступая в пластовые воды, CO_2 в сочетании с сероводородом и органическими кислотами заметно снижает величину их pH (Штурм, 1951). Имеется указание на то, что в процессе восстановления сульфатов резко повышается растворимость карбоната Са и в связи с этим вблизи от водонефтяного контакта в карбонатных породах развиваются поры, каверны и закарстованные участки. Наоборот, на некотором удалении от контакта часто наблюдается выпадение вторичного кальцита.

Петрографические исследования карбонатных коллекторов Куйбышевского Поволжья позволили установить также присутствие кремневого цемента в приконтактовой зоне некоторых нефтяных месторождений (Фролова, 1963).

Описанные геохимические процессы в конечном счете могут приводить к образованию запечатанных залежей нефти, широко распространенных в районах Второго Баку.

Таким образом, мы приходим к выводу, что вблизи от разрушающихся нефтяных месторождений в карбонатных коллекторах обычны явления вторичной кальцитизации, растворения, окремнения, отбеливания, пиритизации и концентрации твердых битумов.

Вблизи от изученных нами месторождений, в тех же толщах известняков, располагается ряд нефтяных залежей, которые в настоящее время подвергаются разрушающему действию пластовых вод. Гидрогеологические исследования А. К. Лисицына на отдельных нефтеносных структурах позволяют выяснить характерные черты современного процесса анаэробного окисления нефтяных битумов и те изменения, которые происходят при этом в составе инфильтрационных вод.

Результаты изучения приведены в табл. 49, где данные анализов пластовых вод изображены в виде несколько измененных формул Курлова.

По направлению к нефтяной залежи возрастает общая минерализация вод. Характер минерализации изменяется при этом от гидрокарбонатного магниево-кальциевого до хлоридного натриевого с промежуточными водами сложного состава.

На фоне плавного изменения общей минерализации и химического состава вод происходят более резкие изменения их газового состава. Кислородные воды области инфильтрации при приближении к скоплению

Таблица 49

Состав пластовых вод разрушающихся нефтяных залежей

Место отбора проб	№ пробы	Формула химического состава вод (концентрация газов, *мг/л*)	pH
Переливающийся источник в области инфильтрации	1	H_2S — нет $M_{0,5}\frac{HCO^3_{40}\cdot SO^4_{21}}{Ca_{34}Mg_{34}Na_{28}}$	8,3
Переливающиеся источники близ нефтяной залежи	2	H_2S — есть $M_{2,4}\frac{HCO^3_{60}Cl_{39}}{Na_{44}Ca_{12}}$	7,8
	3	$\Sigma\ H_2S_{123}CO^2_{110}M_4\frac{HCO^3_{47}Cl_{40}SO^4_{13}}{Na_{88}}$	7,3
	4	$\Sigma\ H_2S_{40}CO^2_{34,5}M_{6,7}\frac{Cl_{84}}{Na_{62}Mg_{20}Ca_{19}}$	7,2
Внешняя зона водонефтяного контакта	5	$\Sigma\ H_2S_{87}CO^2_{255}M_{12,5}\frac{Cl_{86}SO^4_{10}}{Na_{84}}$	6,5
	6	$\Sigma\ H_2S_{63}CO^2_{126}M_{14}\frac{Cl_{93}}{Na_{84}}$	6,8
	7	H_2S — есть $M_{34}\frac{Cl_{94}}{Na_{74}Mg_{14}Ca_{12}}$	6,7
За внутренним контуром нефтяной залежи	8	H_2S — нет $M_{84}\frac{Cl_{99}}{Na_{94}}$	7,1

нефтяных углеводородов сменяются сероводородно-углекислыми. Наибольшей концентрации H_2S и CO_2 достигают в водах с нефтью, т. е. в зоне водонефтяного контакта, где, очевидно, интенсивно идет процесс биохимического окисления нефти. Повышение концентрации кислых газов обусловливает уменьшение величины pH.

Доказательством того, что снижение величины pH происходит под влиянием указанных газов, а не каких-либо органических или неорганических кислот, служит следующий опыт, выполненный А. К. Лисицыным. В пробах, где на поверхности воды была оставлена нефтяная пленка, предохраняющая ее от окисления воздухом и частично от дегазации, низкие величины pH сохранялись в течение полугода. В пробах, где эта пленка отсутствовала, при аэрировании pH быстро увеличивалось до 7.

За внутренним контуром нефтеносности, где H_2S в водах полностью отсутствует, а CO_2 находится в очень небольших количествах, pH вод вновь повышается до 7; степень минерализации таких вод наиболее высокая.

Закономерности изменения состава вод, установленные в пределах одного нефтяного месторождения, были проверены и подтверждены на материалах ряда других нефтеносных структур. Повсеместно изменение состава вод указывает на реальность процесса анаэробного окисления нефтяного органического вещества, происходящего в настоящее время в тех же карбонатных горизонтах, с которыми связаны изучаемые урановые месторождения.

Изучение химического состава пластовых вод в процессе разрушения современных нефтяных залежей помогает понять многие явления, связанные с аналогичным процессом в прошлом, и воссоздать некоторые черты обстановки рудообразования.

Привлекая результаты изучения подземных вод современных разрушающихся нефтяных залежей для объяснения эпигенетической зональности урановых месторождений, можно прийти к выводу, что геохимические черты различных зон возникли вследствие воздействия на них пластовых вод определенного состава.

Зона I, по всей вероятности, соответствует области длительного влияния инфильтрационных вод, которые содержали свободный кислород. Если здесь первоначально и присутствовало рассеянное органическое вещество, то оно должно было неизбежно выноситься за пределы зоны. Господство обстановки кислородного окисления определило распространение здесь гидроокислов железа, а интенсивный водообмен вызвал образование пустот и пор в природе. Нижняя граница зоны I отвечает полной потере растворенного в водах свободного кислорода, что фиксируется в породах сменой гидроокислов железа сульфидами.

Зона II может рассматриваться как арена биохимического окисления органического вещества за внешним контуром нефтяной залежи. Она, вероятно, соответствовала области развития вод, близких по составу к пробам 2, 3 и 4 (табл. 49), pH которых колеблется от 7,2 до 7,8. Сероводородное заражение в пластовых водах отражается в распространении сульфидов железа в породах. Окисление и вынос органического вещества, т. е. отбеливание пород, можно объяснить редукцией иона SO_4 в водах по схеме: $SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$.

Характерно, что, наряду с растворением пород (микростилолиты, брекчирование), здесь имеет место вторичная кальцитизация, что отражает обстановку неустойчивого карбонатного равновесия в водах. Поступление CO_2, возникавшего в результате окисления органического вещества, вызывало снижение pH раствора и приводило к растворению карбонатов на отдельных участках пласта; нейтрализация слабокислых растворов в карбонатной среде способствовала выпадению вторичного кальцита.

Зона III отвечает стабильному положению древнего водо-нефтяного контакта. Здесь, наряду с сульфидами железа, сохраняется сильно окисленное органическое вещество, концентрируется кремнезем, ванадий и уран. При этом известняки несут на себе следы активного растворения в виде стилолитовых швов, сутур, микростилолитов.

Сочетание всех этих признаков можно объяснить той гидрохимической обстановкой, которая обычно наблюдается в зоне водо-нефтяного контакта разрушающихся нефтяных залежей.

В этой зоне обычно распространены углекисло-сероводородные воды, pH которых приближается к 6,4 (см. табл. 49). Широко идущие процессы биохимического окисления органического вещества поставляли в воды такое большое количество CO_2 и H_2S, что возникавшая обстановка способствовала выносу карбонатов и препятствовала вторичной кальцитизации пород.

Та же слабокислая среда благоприятствовала осаждению кремнезема и образованию кремневых конкреций. Здесь же происходила концентрация ванадия и урана (см. рис. 48, *б*); химическая сторона этого процесса будет рассмотрена ниже.

Асимметричная форма рудных тел подтверждает, что осаждение урана и кремнезема происходило на фоне движения пластовых вод. Максимальные концентрации урана и кремнезема, совпадающие с наиболее выпуклой частью рудного тела (см. рис. 48, *б* и *в*), располагаются в пласте с наибольшей эффективной пористостью (см. табл. 48), а общая ориентировка «роллов» в пределах всего месторождения соответствует вероятному направлению движения пластовых вод. Аналогичные данные были получены Шоу (1955) при изучении рудных тел урано-ванадиевых месторождений Плато Колорадо.

Концентрацию никеля, кобальта, молибдена и других элементов в рудных телах скорее всего можно объяснить процессами окисления и полимеризации нефтяных битумов.

Известно, что эти элементы всегда сопутствуют нефтяным битумам; они были обнаружены также в золах нефтей исследуемого района.

Зона IV, по-видимому, представляет участок бывшей нефтяной залежи. Впоследствии эта залежь была разрушена в результате вскрытия нефтеносного пласта. Подтверждением этого предположения служат остатки окисленного нефтяного битума в породах зоны.

Распространение урановых месторождений сходного типа на обширной территории и их стратиграфическая приуроченность к одним и тем же горизонтам заставляют предположить наличие первоначально рассеянных и весьма убогих содержаний урана в толще карбонатных пород. Приняв во внимание, что ванадий во всех пластах рудного горизонта в среднем по содержанию близок к кларку, а также учитывая, что характер распределения этого металла на участках, слабо затронутых эпигенетическими процессами довольно однообразен, можно думать, что он также попал в карбонатные осадки вместе с глинистым и органическим веществом. Движение пластовых вод, разрушение нефтяных залежей и развитие литолого-геохимической зональности должно было привести к значительной перегруппировке элементов в пределах отдельных пластов. Установлено, что одним из главных факторов, определяющих поведение урана в подземных водах, являются окислительно-восстановительные условия. В работах А. И. Германова и др. (1958, 1963) показано, что в зоне развития инфильтрационных вод, с высокими положительными значениями окислительно-восстановительного потенциала, уран окисляется до шестивалентного и интенсивно переходит в раствор. Наоборот, там, где кислородные воды встречают скопления нефти, происходит падение окислительно-восстановительного потенциала и осаждение урана. Если бы поведение урана в водах определялось только окислительно-восстановительными условиями, то рудные тела месторождения располагались бы вблизи от нижней границы зоны I (см. рис. 48, *д*), где гидроокислы железа сменяются пиритом. Рудные тела, четко приуроченные к окислительно-восстановительной границе, широко известны. Так, например, они были описаны Викерсом (Vickers, 1957) в урановосных песчаниках Дакоты.

В нашем случае между зоной окисления и рудной зоной располагается зона II, где господствует восстановительная обстановка. Отсутствие концентраций урана в этой зоне можно объяснить следующим образом.

Наиболее вероятной формой переноса урана в карбонатной среде является уранил-карбонатные комплексы. Разрушение комплексов с выпадением труднорастворимых соединений происходит при подщелачивании раствора до $pH \approx 11$ (Стеффенс, Макдональд, 1956) или при подкислении до $pH \approx 6{,}5$ (Мак-Клейн и др., 1956). Такое снижение величины pH имеет место в пределах водо-нефтяного контакта; здесь именно и происходит осаждение урана из подземных вод.

Таким образом, положение урановой минерализации на фоне эпигенетической зональности рудоносного горизонта отвечает условиям разрушения уранил-карбонатных комплексов в слабокислой восстановительной обстановке, возникающей на водо-нефтяном контакте при биохимическом окислении углеводородов.

Что касается ванадия, то его поведение в зоне окисления во многом аналогично урану. Действительно, окисляясь до пятивалентной формы, он легко переходит в раствор и мигрирует вместе с водами. По-видимому, в условиях повышения давления углекислоты, вблизи от водо-нефтяного контакта происходит выпадение кремнезема по схеме: $SiO_2 + CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightleftarrows \underset{\downarrow}{SiO_2} + Ca(HCO_3)_2$. (Гинзбург, Рукавишникова, 1951). В этих же условиях ванадий благодаря присутствию H_2S восстанавливается и выпадает в осадок; при этом парагенез ванадия и кремния, вероятнее всего, основан на общности физико-химических условий осаждения. В целом концентрации ванадия в зоне окремнения воз-

никают, по-видимому, за счет низких, близких к кларковым, содержаний этого металла в известняках.

Материал, изложенный в данном разделе, свидетельствует о том, что рудные тела в месторождениях данного типа эпигенетичны по отношению к вмещающим породам. Урано-ванадиевое оруденение и сопутствующие ему вторичные изменения возникли в результате воздействия инфильтрационных пластовых вод на нефтеносные карбонатные породы. Оруденение поэтому занимает закономерное положение в установленной эпигенетической зональности рудоносного горизонта.

Комплекс признаков эпигенетического изменения пород, характеризующих эту зональность, может быть использован в качестве поисковых критериев месторождений урана и ванадия данного типа. Следует, однако, подчеркнуть, что принцип зональности приложим ко всем эпигенетическим месторождениям ванадия и других металлов и требует своей детальной разработки.

В заключение данного раздела нужно отметить, что с точки зрения промышленного получения ванадия описанные выше урано-ванадиевые месторождения вряд ли могут иметь большую практическую ценность.

КОНЦЕНТРАЦИИ В НЕФТЯХ

В золе нефтей накапливается много элементов. Однако максимальный кларк концентрации, достигающий 200 тыс. был установлен лишь для ванадия и никеля (Краускопф, 1958).

В ряде стран, в первую очередь в США, ванадий извлекается из пэков нефтеперегонных заводов в промышленных количествах.

Географическое распространение месторождений нефти чрезвычайно разнообразно — они встречаются во всех частях света, за исключением Антарктиды, но, вероятно, и здесь в будущем появятся нефтедобывающие районы. В то же время известно, что почти вся нефтеперерабатывающая промышленность сосредоточена в Северной Америке (США, Мексика, Канада), в Южной Америке (Венесуэла, Колумбия, Перу), в Восточной Европе (СССР) и в Передней Азии (Иран, Ирак, Бахрейнские о-ва и пр.). Кроме этих освоенных районов, следует отметить крупные залежи нефти, открытые недавно в Северной Африке (Сахара).

Геологические закономерности распределения нефтяных и газовых месторождений в земной коре весьма сложны и определяются специфическими особенностями нефти и газа как полезных ископаемых.

Общеизвестно, что нефть и газ в отличие от твердых полезных ископаемых обладают способностью перемещаться в слоистых толщах или мигрировать под давлением пластовых вод под действием гравитационных или капиллярных сил или вследствие изменения объема пор вмещающих пород. При этом подавляющее большинство геологов-нефтяников признает боковую миграцию или перемещение нефти и газа по пласту и многие геологи (Брод, Еременко, 1957; Леворсен, 1958 и др.) считают осуществимой вертикальную миграцию нефти и газа сквозь слоистые толщи. Благодаря большой миграционной способности нефти и газа их промышленные месторождения нередко образуются на значительном расстоянии от тех мест, где протекают процессы нефтеобразования.

В тесной связи с этой особенностью нефти находится и вторая наиболее характерная ее черта — спорный генезис. Следует отметить, что несмотря на ряд прекрасных работ И. М. Губкина (1937), А. Д. Архангельского (1927б), Н. М. Страхова (Страхов и др., 1955), В. Б. Порфирьева (1941) и других почти по всем основным вопросам происхождения нефти существует несколько точек зрения, иногда прямо противоположных одна другой.

В настоящее время одна группа исследователей (Порфирьев, 1941; Успенская, 1952; Вебер, 1955; Брод и Еременко, 1957, и др.) горячо защищает органическое происхождение нефти, считая ее результатом сложного преобразования органического (животного и растительного) материала, отложенного в условиях морского палеобассейна, тогда как другая группа ученых (Кудрявцев, 1963; Кропоткин, 1955) утверждает ювенильное происхождение нефти, связывая ее образование с магматическими очагами и допуская ее поступление в зону стратисферы по глубинным разломам.

Таким образом, согласно первой точке зрения нефть сингенетична вмещающим ее породам, тогда как в соответствии со второй гипотезой она эпигенетична.

Промышленные месторождения нефти и газа обычно входят в состав нефтегазоносных провинций, однако само по себе понятие о нефтегазоносной провинции отличается крайней неопределенностью. Многочисленные определения провинции, данные Ван Тайлом, Паркером и Скиттерсом (1948), Леворсеном (1958), Н. З. Успенской (1952), И. О. Бродом и Н. А. Еременко (1957) и другими, показывают, что месторождения нефти и газа могут располагаться на огромных площадях, захватывая части самых различных тектонических структур первого порядка. Так, например, полоса палеозойских нефтеносных пород Русской платформы к юго-востоку сменяется нефтеносным палеозоем Предуральского краевого прогиба и Уральской геосинклинали, южнее сменяется мезокайнозойскими и палеозойскими нефтеносными отложениями Северокаспийской впадины и далее на запад переходит в палеоген-неогеновые нефтеносные толщи Предкавказского краевого прогиба.

Характерная особенность пространственного размещения нефти была подчеркнута П. Н. Кропоткиным (1955); если углеводороды появляются в каком-либо участке земной коры, то они пронизывают в той или иной концентрации весь стратиграфический разрез от пород фундамента до верхних членов разреза включительно. Необходимо, однако, добавить, что промышленные скопления нефти в разрезе отложений нефтяной провинции чаще всего связаны с определенными толщами пород; иначе говоря, нефтеносность по разрезу всегда прерывиста.

Любопытно, что в пределах нефтегазоносной провинции промышленные месторождения нефти и газа могут содержаться в самых различных формациях. Так, например, в Северокаспийском нефтеносном бассейне залежи нефти были обнаружены в терригенно-карбонатной прибрежно-морской формации среднего девона, в карбонатной морской формации верхнего девона-карбона, в континентальной красноцветной формации пермо-триаса, в терригенных и терригенно-карбонатных морских формациях мела и юры. Пользуясь терминологией Н. С. Шатского (1955а, б), можно сказать, что нефть ведет себя как типичное аформационное полезное ископаемое.

Сходным образом нефтяные скопления ведут себя по отношению к фациям. Н. Ю. Успенская (1952), изучавшая нефтеносность Русской платформы, показала, что промышленная нефть здесь приурочена к известково-доломитовым морским фациям турнейского и намюрского возраста, прибрежно-морским и лагунным терригенным осадкам угленосной свиты и верейского горизонта, а также к морским терригенным фациям живетского яруса. Таким образом, нефть является типичным полифациальным полезным ископаемым.

Необходимо подчеркнуть, что во всех перечисленных случаях речь шла о нефтесодержащих фациях. Многие исследователи, стоящие на позициях органического происхождения нефти (Губкин, 1937; Архангельский, 1927б; Страхов, 1937; Страхов и др., 1955; Теодорович, 1956; Вебер, 1955, и др.), выделяют нефтематеринские фации, т. е. фации, органиче-

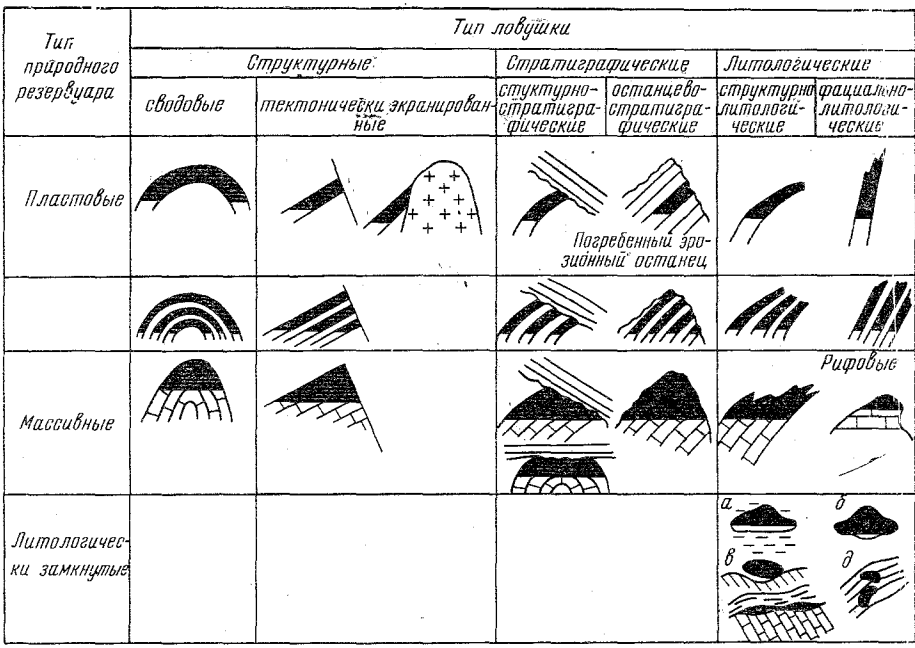


Рис. 49. Типы залежей нефти (Успенская, 1952; Брод, Еременко, 1957)

а и *б* — литологически замкнутые залежи в песчаных, конгломератовых или карбонатных линзах, залегающих среди глин; *в* — литологически замкнутая залежь, залегающая в основании несогласных серий; *г* — литологически замкнутая залежь, образовавшаяся под поверхностью несогласия в результате выщелачивания карбонатов и приуроченная к ископаемым береговым валам и дюнам, к зонам и карманам трещиноватых или кавернозных пород, залегающих среди более плотных слабо проницаемых отложений; *д* — литологически замкнутая залежь, образовавшаяся в участках тектонических напряжений

кое вещество которых послужило исходным материалом для образования нефти. Детальное литолого-геохимическое описание нефтематеринских фаций, а также описание закономерностей их распределения в различных геотектонических и климатических зонах были приведены в работах А. Д. Архангельского (1927б), Н. М. Страхова и др. (1955) и Г. И. Теодоровича (1960).

Промышленные залежи нефти в осадочной толще обычно пространственно связаны с наиболее проницаемыми пластами-коллекторами.

В различных геологических условиях эти нефтесодержащие резервуары образуют ловушки, в которых скапливаются нефть и газ. На рис. 49 показаны наиболее распространенные типы залежей нефти. Любопытно, что каждая нефтеносная провинция характеризуется своими типами нефтегазоносных залежей.

Содержание ванадия в золе нефтей различных провинций мира приведено в табл. 50. При оценке этих цифровых данных чрезвычайно важно учитывать не только относительное количество ванадия в золе, но и его абсолютное содержание в нефти.

По данным Рассела (1958), величина зольности в среднем колеблется от 0,01 до 0,05%, а зольность тяжелых нефтей с асфальтовым основанием достигает 0,5%. Поэтому можно считать, что ванадий в целом довольно заметно накапливается в сырых нефтях относительно своего кларка.

Как это следует из табл. 50, нефти одних районов, например, Ухты, Поволжья (СССР); Венесуэлы; Аргентины; Оклахомы, Калифорнии, Техаса (США) содержат ванадий в повышенных количествах. Наоборот,

Таблица 50

Распределение ванадия в нефтях различных нефтяных провинций мира

Район, провинция	Содержание ванадия в золе, %	Автор
Северная Америка		
Оклахома	22,14	Shirey (1931)
Техас	1,43	То же
Канзас	0,44	» »
Вайоминг	Следы	» »
Мил Континент	То же	» »
Калифорния	5,07—18,30	» »
Канада	$4 \cdot 10^{-6}$—$2,2 \cdot 10^{-2}$	Hodgson (1954)
Южная Америка		
Венесуэла	45,38	Shirey (1931)
Аргентина	2,52	То же
Западная Европа		
Венгрия	0—5,07	Suru (1935)
Албания	4,8—58,4	Демеакова, 1956
Гардстрофт (Англия)	0	Shirey (1931)
Восточная Европа и Средняя Азия		
Второе Баку	0,44—51,10	А. П. Виноградов (1939)
Чусовские городки	7,14	А. Ф. Добрянский (1948)
Краснокамск	7,17	То же
Ишимбаево	17,25—51,0	» »
Туймазы	20,35	» »
Бугуруслан	36,6	» »
Баку-Грозный	0,07—1,40	А. П. Виноградов (1939)
Сураханы	0,64	А. Ф. Добрянский (1948)
Балаханы	0,07	То же
Косчагыл	0,44	» »
Южное Искине	0,59	» »
Грозный	1,40	» »
Передняя Азия		
Майдан-и-Нафтун (Иран)	5,03	Dunstanu, 1924

весьма малое количество этого элемента встречено в нефтях Азербайджана, Дагестана, Эмбы (СССР), Канзаса, Вайоминга и Пенсильвании (США).

Причина такого распределения V_2O_5 несомненно заключена в общей металлогении различных районов. Действительно, как правило, обогащены ванадием нефти ванадиеносных провинций, таких как Урал, где известны месторождения этого металла других генетических типов.

Распределение ванадия в нефтях Волго-Уральской нефтегазоносной провинции изучалось И. И. Роммом (1964а, б), Л. А. Гуляевой (1952, 1954), П. Я. Деменковой и др. (1955, 1958), С. М. Катченковым (1952, 1953, 1959) и другими исследователями. Данные по ванадиеносности отдельных месторождений этого региона сведены в табл. 51. Как это было показано работами Л. А. Гуляевой (1954) и П. Я. Деменковой и др. (1958), в пределах всей Урало-Волжской области выделяются участки распространения высокованадиевых нефтей, такие, например, как район Жигулевско-Пугачевского поднятия, Татарский свод и юго-восточный склон Русской платформы и участки распространения низкованадиевых нефтей (Рязано-Саратовская впадина, Краснокамско-По-

Таблица 51

Ванадий в нефтях Волго-Уральской нефтеносной провинции

Месторождение	Возраст	Число проб	Зольность, %	Содержание V_2O_5, %	Автор
Туймазы	Девон	10	0,011—0,083	7,6—56,0	П. Я. Деменкова (1955)
	Карбон	6	0,023—0,204	6,7—62,7	
	То же	3	0,023—0,043	45,9—64,01	Л. А. Гуляева (1954)
Серафимовка	Девон	6	0,008—0,094	1,1—54,5	П. Я. Деменкова (1955)
Ромашкинский район	То же	26	0,009—0,774	4,6—65,5	То же
Павлы	» »	16	0,008—0,210	3,0—50,0	» »
Черемшан	» »	2	0,026—0,202	7,3—72,6	» »
	Карбон	1	0,368	10,7	» »
Радаевка	Девон	1	0,08	61,76	» »
	Карбон	3	0,044—0,205	19,7—85,5	» »
Сумангулово	Девон	1	0,025	63,7	» »
Краснокамск	Карбон	2	0,011—0,015	13,53—30,47	Л. А. Гуляева (1954)
	Пермь	1	—	—	То же
Яблоновый овраг	Девон	9	0,01—0,08	9,4—62,0	П. Я. Деменкова (1955)
	Карбон ($Б_0$)	1	0,02	31,59	То же
	($Б_2$)	7	0,02—0,067	9,21—55,8	» »
	Карбон	1	0,0186	55,83	Л. А. Гуляева (1954)
Жигулевск	Девон	5	0,011—0,085	10,2—63,7	П. Я. Деменкова (1955)
Сызрань	Карбон	2	Следы — 0,0237	Следы — 42,23	Л. А. Гуляева (1954)
Зольный овраг	Девон	10	0,003—0,017	14,2—50,5	П. Я. Деменкова (1955)
	Карбон ($Б_2$)	9	0,003—0,076	5,6—56,58	То же
	(А)	3	0,012—0,073	10,3—52,33	» »
Полазна	Карбон	1	0,0023	4,57	Л. А. Гуляева (1954)
Северокаменск	То же	1	0,004	35,21	То же
Ишимбай	Пермь	3	0,018—0,096	8,22—44,98	» »
Бугуруслан	То же	2	0,9	65,33	» »
Ново-Степановка	» »	2	0,87—0,88	48,67—77,38	» »
Сарабикулово	» »	2	0,062—0,20	12,49—40,98	» »
Змиево	» »	1	1,94	5,60	» »

лазненский вал, Тимано-Печорская депрессия). При этом в одних и тех же участках нефти различных горизонтов девона, карбона или перми содержатся либо повышенные, либо пониженные количества ванадия. Иначе говоря, распределение ванадия в нефтях одной какой-либо провинции на площади сильно варьирует. С. М. Катченков (1959), ссылаясь на работы В. А. Кротовой (1957) и других, утверждает, что нефти Второго Баку, наиболее обогащенные V_2O_5, обычно более сернистые, имеют бо́льший удельный вес и находятся в более гидрогеологически раскрытых залежах. В районах их распространения вышележащие отложения размыты и нефтесодержащие толщи находятся вблизи от дневной поверхности.

Поведение ванадия в нефтях различного возраста неоднократно обсуждалось в специальной литературе. В работах С. М. Катченкова (1952) и Л. А. Гуляевой (1952) [1] было показано, что отношение V/Ni в нефтях палеоген-неогенового возраста (Кавказ, Азербайджан, Туркмения, Сахалин) равно ~0,5, в нефтях мезозоя (Эмба) оно достигает 1,

[1] Позднее эти вопросы, применительно к нефтям Канады, были разобраны в статьях Ходжсона (Hodgson, 1954), Уизерспуна (Witherspoon, Nagashima, 1957) и других исследователей за рубежом.

а в палеозойских нефтях Урало-Волжской области оно возрастает до 3. Обычно эти данные относят к возрасту нефтей, хотя они в равной мере подчеркивают различие металлогенических провинций. Что касается влияния возраста нефтесодержащих пород, то оно менее четко проявляется в составе нефтей. Так, например, было показано, что отношение V/Ni в нефтях девона Второго Баку колеблется от 1,0 до 5, в нефтях карбона оно равно 2—3, а в нефтях перми возрастает до 4—6. При этом в одном и том же месторождении, содержащем разновозрастные нефти, эти образования всегда отличаются по отношению V/Ni.

Хотя на первых порах исследования этого вопроса и было выдвинуто предложение использовать отношение ванадия к никелю в качестве коррелятива при сопоставлении одновозрастных отложений (Гуляева, 1952; Катченков, 1959), более детальные исследования показали сложность такой корреляции; очевидно, что такое сопоставление возможно только на ограниченных площадях (Деменкова, 1955). Представляется, что здесь также может иметь место подмена вопроса о возрасте нефтесодержащих пород вопросом о степени метаморфизма нефтей. Давно известно, что в процессе метаморфизма в нефтях накапливаются смолисто-асфальтеновые компоненты, что является благоприятной предпосылкой для концентрации ванадия.

Особенно интересная закономерность была получена при сравнении отношения V/Ni в нефтях и одновозрастных с ними твердых битумах Второго Баку. Согласно данным Л. А. Гуляевой (1954) и П. Я. Деменковой (1955), твердые битумы и нефти одних и тех же горизонтов характеризуются близкими коэффициентами V/Ni, что свидетельствует об их генетическом родстве. В ряде работ было показано, что и ванадий и никель в нефтях прочно связаны с органическим веществом нефти и эта связь не разрушается ни 1,5-нормальной соляной кислотой, ни 1-нормальным карбонатом натрия в пределах температур 20—60° С. П. Я. Деменкова (1955) провела определение ванадия и никеля в различных фракциях нефти, причем выделялись масла, нейтрально-эфирные, бензольные и спирто-бензольные смолы и асфальтены. Оказалось, что ванадий и никель главным образом связаны с асфальтенами и в небольшой степени рассеяны среди бензольных и спирто-бензольных смол. Эти данные хорошо согласуются с работами Трейбса (Treibs, 1934), Е. А. Глебовской, М. О. Волькенштейн (1948) и других авторов, которые установили в нефтях ванадиевые порфирины — металлоорганические комплексные соединения, весьма сходные по особенностям своего строения с хлорофиллом растений или гемохромогеном крови[1]. Однако, как выяснилось недавно (Манская, Дроздова, 1964), порфириновые соединения связывают лишь $^1/_{10}$ часть ванадия; остальная его масса в нефти присутствует в виде других металлоорганических соединений (соединения ванадия с фенолами, аминосоединения).

В целом накопление ванадия и никеля в нефтях, по-видимому, теснейшим образом связано с концентрацией в них смолисто-асфальтеновых компонентов. Поэтому и фракционирование, и окисление, и метаморфизм нефтей, т. е. процессы, приводящие к накоплению тяжелых компонентов нефтей, не только определяют переход нефти в твердые битумы, но и обусловливают накопление в них тяжелых металлов.

Влияние процессов окисления на распределение ванадия и никеля в нефтях было отчасти разобрано в работах Л. А. Гуляевой (1954). Позднее П. Я. Деменкова (1956) показала, что нефти месторождения Патос (Албания), окисленные в разной степени, содержат разное коли-

[1] По мнению А. Ф. Добрянского (1948), порфирины образуются из хлорофилла растений путем выделения из них Mg или из красящих веществ крови животных путем потери Fe. Их присутствие в нефти — аргумент в пользу органогенно-растительного происхождения нефти.

чество тяжелых смолистых компонентов и тяжелых металлов. По направлению к водо-нефтяному контакту месторождения или к выходу нефти на поверхность значительно увеличивается количество силикагелевых смол и асфальтенов, а соответственно возрастает концентрация ванадия (от 0,83 до 49,2% на золу) и никеля (от 0,1 до 6,2% на золу). Интересно отметить, что, хотя абсолютное содержание металлов в нефтях возрастает сильно, отношение V/Ni меняется незначительно. О. А. Радченко и Л. С. Шешина (1956), В. А. Успенский и О. А. Радченко (1952) и другие считают, что первоначально нефть в коллекторах содержит мало тяжелых металлов. Лишь в результате биохимического окисления нефти в контакте с водой, при активном влиянии бактерий, нефть обогащается серой, смолисто-асфальтеновыми компонентами и тяжелыми металлами, причем последние образуют порфириновые комплексы. В результате ванадиеносными оказываются высокосернистые нефти. Таким образом, корреляционная связь серы и ванадия в нефтях отражает процесс вторичного привнесения в них ванадия.

Прямая зависимость между содержанием ванадия и серы была обнаружена З. Л. Майминым (1955), применившим статистические методы к решению этого вопроса на материале Урало-Волжской нефтяной провинции. П. Я. Деменкова, Л. Н. Захаренкова и А. П. Курбатская (1958) не обнаружили строгих количественных соотношений между серой, ванадием и порфиринами в нефтях палеозоя тех же районов. Содержание серы в среднем, по данным этих исследователей, растет от нефтей девона (1,04%) к нефтям карбона (2,14%) и перми (2,91%), тогда как количество ванадия вначале растет от 4,02 *мг* на 100 *г* нефти до 8,45 *мг*, а затем уменьшается до 5,66 *мг* в нефтях перми.

Возможно, это связано с тем, что накопление ванадия в нефтях происходит не одним, а несколькими путями.

В схеме поведение ванадия при окислении нефти вблизи от водо-нефтяного контакта разрушающейся нефтяной залежи можно представить себе следующим образом (Карцев, Шугрин, 1964). Мигрирующий в окислительной обстановке в виде аниона $(VO_4)^{-3}$, этот элемент переходит в малоподвижную трехвалентную форму и под воздействием сероводорода образует сернистые соединения типа $MeS(V_2O_5)$ или MeHS.

Первые хорошо растворяются в нефти и образуют со смолистыми и асфальтеновыми компонентами прочные соединения (Катченков, 1959). Что касается гидросульфидов ванадия, то в кислой среде они весьма неустойчивы и устойчивы при $pH>6$ в щелочной среде. Иначе говоря, при значительных парциальных давлениях CO_2 ванадий будет переходить в гидрокарбонатную форму и осаждаться в соответствии с законами карбонатных равновесий.

Так или иначе при окислении нефти содержание ванадия в ней растет.

Несомненное влияние на поведение интересующего нас элемента оказывают процессы фракционирования нефтей. Как показала Л. А. Гуляева (1954), процессы адсорбции при передвижении нефти по пласту ведут к удалению асфальтенов и смол из нефтей; вместе с ними удаляются ванадий и никель.

Любопытно, что, поскольку ванадиевые порфирины по своим свойствам ближе к асфальтенам, а никелевые порфирины более сходны со смолами, в процессе удаления этих металлов имеет место их разделение, а отношение ванадия к никелю искажается в сторону преобладания никеля, так как в первую очередь из нефти удаляются более тяжелые асфальтены.

Наконец, влияние метаморфизма нефтей на накопление в них ванадия изучено очень слабо. Очевидно, оно должно проявляться вместе с

другими факторами, подготавливая возможность для извлечения ванадия из воды.

По вопросу о происхождении зольных элементов нефтей существует две различные гипотезы.

Сингенетическая точка зрения была высказана Хекфордом (Hackford, 1924), Я. В. Самойловым (1929), В. И. Вернадским (1934), А. П. Виноградовым (1936) и поддержана Л. А. Гуляевой (1954) и др. Суть ее сводится к тому, что главная масса элементов-примесей попала в нефть одновременно с накоплением органического вещества, послужившего впоследствии исходным материалом для нефтеобразования. При этом одни исследователи предполагали, что эти элементы поступали в палеобассейн вместе с растительным и животным материалом, а другие утверждали, что они первоначально накапливались в илах и извлекались оттуда морскими организмами-концентраторами.

Эпигенетическая гипотеза обосновывалась В. В. Марковниковым и В. Н. Оглоблиным (1883), Энглером и Гефером (Engler, Höfer, 1912), Ф. Я. Аносовым (1930) и отчасти С. М. Катченковым (1952, 1959). Эти исследователи считали, что основная масса элементов попадает в нефть после ее формирования в ходе образования и разрушения нефтяных залежей. В объяснении этого процесса наблюдались некоторые расхождения. Одни считали, что нефть способна оказывать сильное растворяющее действие на окислы металлов, силикаты и т. д. Таким образом, мигрируя в коллекторах, нефть непрерывно собирает элементы-примеси. Другие основой процесса считали взаимодействие нефтей и пластовых вод, которые способны растворять и переносить соединения малых и редких элементов. Наконец, третьи утверждали, что осаждение элементов в нефтях происходит в результате жизнедеятельности микроорганизмов, которые развиваются вблизи от нефтяных залежей.

В настоящее время вопрос о происхождении зольных элементов в нефтях трудно решить однозначно. В этом отношении требуется еще длительная работа многих коллективов. Тем не менее нам представляется наиболее правильной точка зрения С. М. Катченкова (1952), который утверждает, что ...«накопление малых элементов тяжелых металлов в нефтях происходит как за счет исходного органического вещества, так и за счет вторичных процессов...» (стр. 808).

Несомненно, ванадий мог поступать в «протонефть» вместе с органическими и растительными остатками или извлекаться органикой из глинистых илов «нефтематеринских» пород. Однако наряду с этим можно считать доказанным, что значительное обогащение нефтей этим металлом происходило на протяжении всей последующей истории нефтенакопления и разрушения нефтяных залежей. Процессы фракционирования, окисления и метаморфизма нефтей несомненно ведут к концентрации ванадия, с одной стороны, и к переходу нефтей в мальты и твердые битумы — с другой. Здесь уместно отметить, что ванадий сам по себе является прекрасным катализатором и вполне вероятно, что значительные скопления этого металла в нефти стимулируют ее геохимические превращения (Богомолов, 1955).

Промышленное значение нефтей как возможных источников получения ванадия невелико.

Известно, что на нефтеперегонных заводах США, использующих нефть Венесуэлы, содержащую очень высокие количества V_2O_5, ванадий получают из пэков, остающихся после переработки нефти в нефтепродукты.

Некоторые нефти СССР и в первую очередь нефти Урало-Волжской нефтяной провинции содержат излишне высокие количества ванадия, что ухудшает их качество. Действительно, присутствие ванадия в нефтях вызывает коррозию оборудования (обсадных труб, нефтепроводов, ре-

зервуаров и нефтеперегонных установок), что значительно сокращает срок их службы и удорожает стоимость нефтепродуктов.

Поэтому одна из важных технологических задач заключается в извлечении ванадия из нефти на первых стадиях ее добычи и переработки. Эта задача до сих пор не решена.

КОНЦЕНТРАЦИИ В ТВЕРДЫХ БИТУМАХ

Детальное описание отдельных месторождений твердых битумов, а также их генетическую классификацию можно найти в работах Абрагама (1934), Н. А. Орлова и В. А. Успенского (1936), Н. С. Шатского (1943) и других исследователей.

Согласно представлениям Н. С. Шатского (1943), месторождения твердых или полужидких битумов можно разбить на три естественных группы:

1) пластовые месторождения асфальтов (асфальтовые песчаники и известняки, именуемые некоторыми авторами «битуминозными породами»); 2) поверхностные месторождения асфальтов (асфальтовые озера, кировые натеки, покровы, кировые сопки, асфальтовые пески и др.); 3) жильные месторождения асфальтитов и пиробитумов.

Пластовые месторождения асфальтов чаще всего связаны с песками, песчаниками и известняками; иначе говоря, вмещающими породами этих образований наиболее часто бывают хорошие коллектора. Эти битуминозные скопления представляют собой линзы или пластово-линзовидные тела, приуроченные к определенному стратиграфическому горизонту и вытянутые согласно с вмещающими их породами.

Содержание битумов в породах месторождения колеблется от 10 до 20%, ограничиваясь размерами пористости осадочных пород. Битумы этого типа отличаются весьма невысокой температурой размягчения — от 10—15 до 75—110° С, иногда по простиранию они переходят в мальту или асфальт.

Месторождения пластового типа встречаются в самых разнообразных геологических системах: от очень древних (ордовик, девон, карбон), до молодых (мезозой, кайнозой).

В тектоническом отношении эти образования наиболее часто приурочены к пологим антиклинальным структурам платформ или окраин складчатых зон. Любопытно, что даже в сильно дислоцированных областях месторождения данного типа приурочены к сравнительно слабо дислоцированным участкам.

В качестве примера пластовых залежей асфальтов можно привести Бахиловское и Первомайское месторождения Самарской Луки, асфальты Сюкеево-Улеминского района, асфальты района Шугурова и других районов Поволжья, битуминозные породы р. Печоры, асфальтовые породы района Гагр, пластовые асфальты Оклахомы (США), «смоляные» песчаники Альберта (Канада), асфальты Пешельброна (ФРГ) и Сицилии (Италия) и др.

Основываясь на ряде признаков, многие исследователи считают, что большинство пластово-линзовидных асфальтов представляют реликты нефтяных месторождений, выведенных к земной поверхности и разрушенных интенсивным выветриванием (Калицкий, 1920; Шатский, 1943).

Поверхностные месторождения битумов обычно образуются в результате выветривания нефти и мальты, высачивающихся на поверхность и образующих полужидкие, дегтеобразные и твердые асфальты. Форма залегания подобных образований крайне изменчива — от обширных асфальтовых озер, асфальтовых и кировых натеков и покровов и до кировых песков, образующихся вследствие пропитывания рыхлых осадочных наслоений жидкой нефтью. В качестве примера месторождений

этого типа можно привести асфальтовое озеро о-ва Тринидад (Венесуэла), асфальтовое оз. Охинского района Сахалина, кировые образования Эмбенского района, Керченского полуострова, Тамани и Северного Кавказа, кировые покровы Сибири, Белуджистана, Индии и Бирмы.

Во всех случаях скопления твердых битумов образуются в областях молодой альпийской складчатости, где имеется больше путей для высачивания нефти. Превращение нефти в киры идет за счет дегазации залежи и потери летучих компонентов, а также благодаря воздействию кислорода воздуха, пластовых вод и бактерий.

Жильные месторождения твердых битумов чрезвычайно резко отличаются от пластовых или поверхностных образований. В них, как правило, отсутствуют посторонние включения. Битумы чрезвычайно тугоплавки; температура плавления достигает 100—300° С, причем для многих температура размягчения выше температуры разложения. Наиболее распространенными минералами асфальтитов являются гильсонит, уинтаит, греемит и др. Кроме асфальтитов, в жилах часто встречаются так называемые пиробитумы, представляющие собой сильно метаморфизованные дериваты асфальта. К их числу принадлежат вюрцилит, альбертит, импсонит.

Примерами жильных месторождений могут служить Садкинское и Каировское месторождения асфальтитов, жильные битумы Хатанги (Сибирская платформа), жилы гильсонита, маньяка, альбертита штата Юта (США), альбертиты Нижней Тунгуски, импсониты оз. Широ в Кузнецком Алатау, антраксолиты Крыма и шунгиты в докембрийских породах Карелии.

Как правило, жильные асфальтиты связаны с разломами древних или молодых платформенных областей. Что же касается пиробитумов, то они встречаются в складчатых и платформенных областях в тесной связи с продуктами эффузивной или интрузивной деятельности. Генезис многих из этих образований даже в самых общих чертах не может считаться выясненным. Изучение жильных асфальтитов показывает, что они могли образоваться за счет внедрения в зияющие трещины вязкой массы типа мальты или полужидкого асфальта. На это указывает деформация

Таблица 52

Характеристика основных типов месторождений твердых битумов (Шатский, 1943)

Тип месторождения	Род битумов	Факторы образования битумов	Геологические условия образования месторождений
Поверхностный	Киры	Быстрое окисление нефти кислородом воздуха и другие факторы выветривания	Преимущественно складчатые нефтеносные области альпийского возраста
	Асфальты	а. Быстрое окисление на поверхности б. Полимеризация на глубине	
Пластовый	То же	а. Полимеризация б. Сложные процессы изменения в верхней части зоны выветривания	Преимущественно платформенные области; в складчатых — районы с пологим залеганием осадочных вмещающих отложений
	«Гарь»	а. и б. То же в. Длительное окисление на земной поверхности	
Жильный	Асфальты	а. Сложные процессы изменений (полимеризация) на глубине часто свыше 500—700 *м* б. Давление и длительная полимеризация в жилах в. Окисление на дневной поверхности (часть асфальтитов, возможно, происходит не из нефтей, а из других битумов)	Платформенные области, но чаще складчатые как древние, так и молодые альпийские
	Пиробитумы	Кроме вероятных процессов полимеризации, в большинстве случаев температура магматических очагов	Складчатые области, часто с резким проявлением вулканизма. В платформенных зонах обычно в связи с эффузивными или интрузивными породами

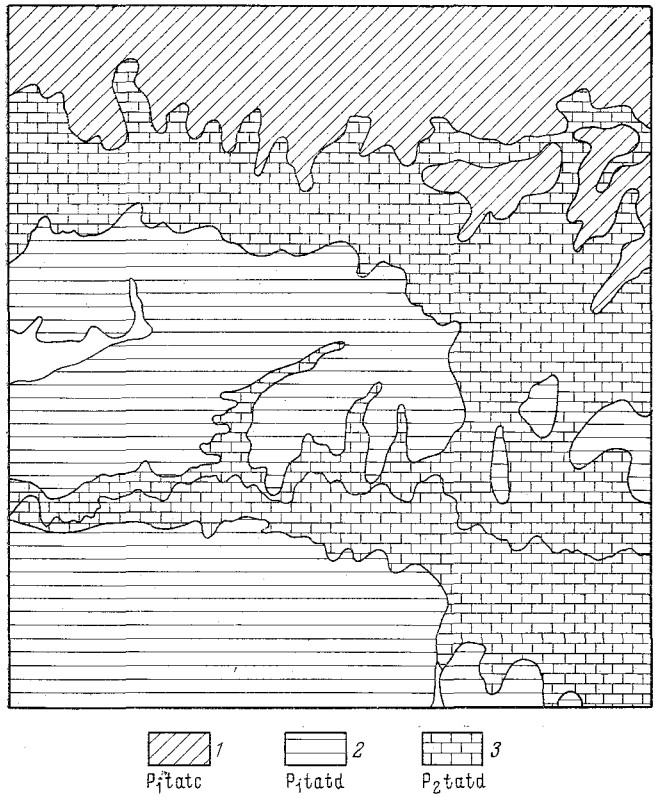


Рис. 50. Схема геологического строения района Садкинского месторождения асфальтитов

1 — пестроокрашенные глины и мергели; *2* — песчано-глинистая толща; *3* — песчано-глинисто-известковая толща

пластов вмещающих пород вблизи от жил, глыбы боковых пород, плавающие в асфальте, слабое пропитывание битумом пористых участков стенок жилы и изменчивость вязкости асфальтитов с глубиной. Внедрению битумов в трещину, несомненно, способствовали огромные давления. Многие пиробитумы тесно связаны с магматическими и эффузивными проявлениями, и это заставляет отводить температуре большую роль в их формировании.

Данные, характеризующие твердые битумы, типы их месторождений и условия образования промышленных залежей, приведены в табл. 52.

Распределение ванадия в твердых битумах различных генетических типов и их золах, по материалам разных исследователей, приводится в табл. 53. Как и следовало ожидать, наиболее высокие содержания ванадия встречены в жильных месторождениях. При этом среди жильных асфальтитовых образований Урала максимальные содержания ванадия установлены в асфальтитах Садкинского, Ижминского и Велиховского месторождений. В подгруппе пиробитумов наиболее высокие содержания V_2O_5 встречены в кискеитах месторождения Минас Рагра (Перу), в рафаэлите Мендозы (Аргентина), в альпийском «угле» Альп (Австрия) и в шунгитах Карелии (СССР).

Ванадиеносные асфальтиты Садкинского месторождения расположены на Южном Урале, в 29 *км* к юго-западу от Бугуруслана, Оренбургской области, на правом берегу р. Малой Кинели (рис. 50). В районе д. Садка водораздельное пространство сложено татарскими отложениями:

Таблица 53

Ванадий в месторождениях твердых битумов

Тип месторождения по Н. С. Шатскому (1943)	Геолого-минералогическая характеристика месторождения	Зола, %	V_2O_5, %		Автор
			в золе	в породе	
Пластовые месторождения. Образовались главным образом в платформенных, устойчивых областях или в складчатых районах с пологим залеганием вмещающих отложений	Гарь, юрские песчаники, Бахиловское (Поволжье)	30,4	0,15	0,045	Г. Г. Бергман (1940)
	Асфальт, то же	0,12	20	0,03	По данным П. Е. Никулина
	То же	1,68	6,4	0,003	То же
	» »	0,95	5,5	0,008	» »
	Асфальт, пермокарбоновые известняки, доломиты и брекчии, Сызранское (Поволжье)	0,42	(44,6)	(0,18)	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
		3,31	5,1	0,07	По данным П. Е. Никулина
	То же, пермские мергели, известняки, Ярилкинское (Поволжье)	0,89	5,6	—	То же
	То же, пермские доломиты, Сюкеево (Татария)	97,30	(0,007)	—	Л. М. Миропольский (1956)
		50,00	(0,25)	—	То же
		96,40	(0,006)	—	» »
	То же, пермские битуминизированные песчаники, Шугуровское (Татария)	83,9	(0,027)	0,023	Г. Г. Бергман (1940)
	То же, девонские известняки, Новая Земля	84,72	(0,04)		Л. М. Миропольский (1956)
		3,44—4,80	(11,06—8,7)	(0,36—0,6)	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
Поверхностные месторождения. Образуются преимущественно в складчатых нефтеносных областях альпийского возраста	Асфальтит, верхний мел, озера на о. Тринидад (Венесуэла)	36,50	(0,17)	0,017	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
	Асфальт из Кировского покрова г. Кирмаку, район Баку	75,1	0,013	0,0098	Г. Г. Бергман (1940)
Жильные месторождения. Асфальты чаще всего локализуются в складчатых, реже в платформенных областях.	Асфальтит, Садкинское (Оренбургская область)	0,79—1,04	54,18—60,66	0,48—0,57	То же
		1,36	32,81		Л. А. Гуляева (1954)
	То же, Каировское (Оренбургская область)	0,07	(10)	(0,007)	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)

Для пиробитумов характерны проявления вулканизма или интрузивной деятельности в областях складчатости	То же, Ижмы, Ухтинский район	0,0140—0,225	17,85—28,37	0,04	То же
	То же, девон, Новая Земля	2,72	12,79	0,34	По данным К. Белоглазова
		3,44—4,80	(8,7—11,06)	(0,357)	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
	Велиховит, Велиховское, девон (Южный Урал)	0,7—1,9	16,00	—	Н. А. Орлов (1932)
	Асфальтит, юра, Хатанга (импсонит?), Сибирская платформа	10,7	0,36	0,037	Г. Г. Бергман (1940)
	Асфальтит девон, Кузнецкий Алатау (импсонит?)	7,5	0,021	0,0016	То же
	Антраксолит, пермо-карбон, Хакассия	7,04	0,03	0,002	А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
	Гильсонит, Джунгария (КНР)	0,13—0,22	0,15	0,0003	Н. А. Орлов (1932); А. П. Виноградов, Г. Г. Бергман (1935)
	Греемит пермо-карбон, Западная Вирджиния (США)	1,5—2,5	1,9	—	Н. А. Орлов, В. А. Успенский (1933)
	Альбертит силур, Оклахома (США)	1,31	6,15—12,2	—	То же
	Асфальтит эоцен, Сан-Рафаэль, Юта (США)	—	—	0,23—1,17	» »
	Рафаэлит, мезокайнозой, западная часть Мендозы (Аргентина)	0,63	38,2—38,5	~0,24	Кайль (Kyle, 1892): Марло (Mourlot, 1893);
		0,25—0,51	21,43—44,08	0,10—0,11	Фестер, Бертуччи (Fester, Bertuzzi, 1927)
	Кискеит, мел Минас Рагра (Перу)	0,8—3,31	До 65	—	Н. А. Орлов, В. А. Успенский (1933)
	Альпийский «уголь», триас, Южные Альпы (Австралия)	14,83	15,80	2,34	То же
	«Уголь», Рио-Бланко (Мексика)		25	1,25	» »
	То же, кембро-силур (Швеция)		3—5	—	» »
	Шунгит, докембрий, Карелия	0,82	(114,2)	—	По данным К. Белоглазова
	Шунгит, Ятулийская серия, Карелия	29,5—50	0,21—1,15	—	
			0,34		

Примечание. В скобках — содержание V_2O_5, пересчитанное с V.

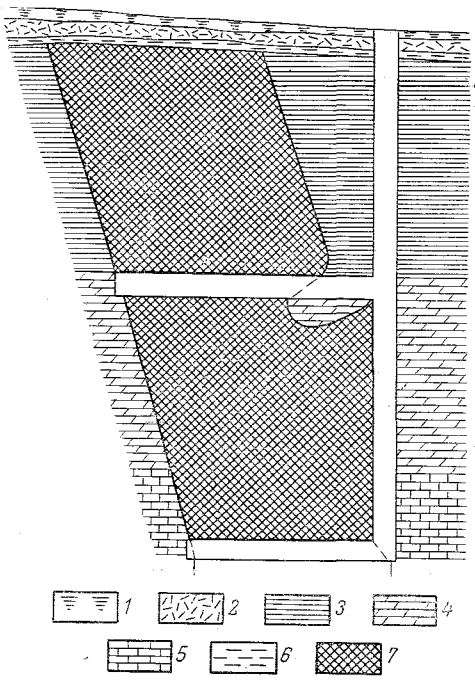


Рис. 51. Схематический геологический разрез Садкинского месторождения асфальтита

1 — растительный слой; *2* — суглинок; *3* — глина со щебнем; *4* — мергель; *5* — известняк; *6* — глина; *7* — асфальтит

красно-бурыми и серыми песчаниками и глинами с линзовидными прослоями известняков. Мощность толщи достигает 45 *м*. На карте она обозначена индексом $P_2^{tat\ d}$

Многочисленные скважины, пробуренные при разведке месторождения, показали, что в южной части района эту толщу подстилает пачка песчано-глинистых отложений, сложенная бурыми глинами и песками мощностью в 16,5 *м*. В северной части района эти отложения фациально замещаются пестроцветами ($P_1^{tat\ d}$ и $P_1^{tat\ c}$).

Все слои залегают почти горизонтально, с легким уклоном к югу, слагая северное крыло Волго-Уральской синеклизы.

В районе деревень Садка и Березнеки наклон пластов более крутой и затем нарушается разрывом почти широтного простирания. Он прослежен на 1 *км* и имеет форму полудуги, выпуклой к северу. Предполагается, что это нарушение представляет сброс с амплитудой порядка нескольких метров. Породы в северном крыле (Садка) опущены по отношению к отложениям южного крыла на 7—8 *м*.

Нарушение на протяжении около 750 *м* выполнено асфальтом; в глубину жила прослежена на 680 *м*, причем повсеместно ее ширина колеблется от 10 до 16 *м*, иногда достигая 20 *м*.

Как отмечает Н. С. Шатский (1943), жилы асфальтита подсечены даже на глубинах 380—385 *м*; это свидетельствует о продолжении залежи на глубине.

Контакты жилы чрезвычайно волнистые; имеется ряд пережимов, благодаря чему некоторые скважины многократно входят в асфальт и выходят из него в боковые породы. Падение жилы (рис. 51) близко к вертикальному. В контакте слои вмещающих пород слегка приподняты. По Абрагаму (1934), асфальт Садкинского месторождения близок к гильсониту или маньяку. Он окрашен в черный цвет с коричневым оттенком, имеет неправильно раковистый излом и полуматовый блеск. Черта черная, твердость, по Моосу, равна 1—2. Зольность колеблется от 0,7 до 1,8%. Состав асфальта, по данным А. К. Русанова и др., следующий: S — 6,7%; H — 7,8; O — 2,0%; C — 81,5%; N — 0,2; зола — 1,7%.

В 25 пробах, отобранных вкрест простирания жилы, содержание V_2O_5 оказалось удивительно постоянным и изменялось от 0,31 до 0,46%. Зольность тех же проб испытывала более значительные колебания. Отсюда А. К. Русанов и Ц. Л. Гольдштейн сделали вывод о том, что ванадий в асфальтите связан с его органической частью.

Генезис месторождения сложен. По А. А. Богданову (1934), трещина несомненно доходит до спириферового горизонта, который является главным нефтеносным горизонтом района. По-видимому, битум заполнил зияющую трещину в процессе ее расширения. Битум в момент об-

разования месторождения представлял вязкую массу, в которой легко подвешивались глыбы боковых пород. Наконец, после затвердения асфальтитовой массы происходило сжатие трещины, приводившее к возникновению зеркал скольжения.

Судя по равномерному распределению ванадия, этот элемент поступал в трещину вместе с вязкой битумной массой, а не был привнесен со стороны.

Поскольку среднее содержание V_2O_5 в асфальтите равно 0,63%, суммарные запасы ориентировочно равны нескольким тысячам тонн пятиокиси ванадия.

Следует иметь в виду, что при сжигании битума получается зола с 43—66% V_2O_5, причем зольность меняется от 0,9 до 1,3%.

Велиховское месторождение твердого битума расположено в южной части Губерлинских гор Южного Урала, между Орском и Актюбинском. Месторождение пространственно связано с сильно дислоцированной, метаморфизованной и прорванной интрузиями палеозойской толщей. К западу от пос. Велиховки в ней распространены кремнистые сланцы желтовато-бурого цвета с прослоями черных кремнисто-углистых сланцев. Сланцы смяты в очень сложную систему складок, разбиты нарушениями и разобраться в их залегании трудно. Возраст условно определяют как среднедевонский.

В 3 *км* от пос. Велиховки, в обрыве р. Аитпай, в толще однородных кремнистых сланцев обнаружены три жилы велиховита. Мощность этих образований колеблется от 10 до 65 *см*. Они то раздуваются до боченкообразных тел, то превращаются в тонкие прожилки. Прослежены эти жилы на 250 *м* по простиранию и на 40 *м* в глубину.

Велиховит представляет собой черный блестящий минерал с раковистым изломом. Черта черная, твердость колеблется в пределах 2—3, удельный вес — 1,16—1,20. При нагревании минерал быстро плавится. Кокс бензольный.

Минерал лишь отчасти растворим в органических растворителях (хлороформе и сероуглероде). Химический состав, по Н. А. Орлову (1932), следующий (%): С 77,34—79,96; Н 7,20—7,71; N 1,84—2,72; S 2,36—2,42; О 7,70—10,59. Зольность его колеблется от 0,7 до 1,9%. Шоколадно-бурая зола содержит до 16% V_2O_5 и около 12% NiO. Запасы месторождения приблизительно оцениваются в 700 *т* битума. Недалеко от пос. Велиховки встречено еще несколько более мелких жил.

По мнению В. В. Аршинова (1931), материнское вещество жил связано с нижележащими битуминозными известняками и было из них выжато под действием давления и жара интрузий.

Рафаэлитовые месторождения провинции Мендоза образуют шесть отдельных групп залежей в районе между 34 и 38° широты, в Андах, на территории Аргентины (Fester, 1937). Наиболее известное месторождение Сан-Рафаэль расположено в западной части провинции Мендоза.

Геологическое строение района довольно несложно. Широко распространены в пределах месторождения меловые пестроцветные песчаники, глины и конгломераты. Они подстилаются юрскими песчаниками, конгломератами, известняками и битуминозными мергелями.

Вся толща осадочных образований прорвана многочисленными интрузиями андезитов. В меловых отложениях встречены также жилы, содержащие рафаэлит.

По Кайлю (Kyle, 1892), рафаэлит — черный, блестящий, хрупкий минерал. Удельный вес его равен 1,15—2. При нагревании он легко размягчается и вспучивается. Зольность 0,25—0,65%. Зола содержит до 44% V_2O_5, причем содержание его пропорционально $C_{орг}$ и неодинаково для различных жил.

Источником битумов являются битуминозные породы юры. Так называемые аммонитовые сланцы, подстилающие меловые отложения, местами имеют мощность до 270 *м*, сильно обогащены органическим веществом и содержат в полостях аммонитовых раковин твердые битумы типа рафаэлитов. Жилы рафаэлита пространственно тесно связаны с интрузиями и это позволяет думать, что внедрение магмы вызывало перемещение органического вещества в трещины.

Кискеит-патронитовое месторождение Минас Ратра расположено в 46 *км* от г. Сьерро-де-Паско в Перу.

Здесь, в Западных Андах, на высоте 3,6—5 *км* над уровнем моря обнажается толща сланцев, песчаников и известняков мелового возраста. Пачка гипсоносных сланцев пересечена жилой, содержащей твердые битумы и ванадиевую минерализацию. Залежь прослежена по простиранию на 90 *м*, имеет мощность 8—10 *м* и протягивается на северо-северо-запад с углом падения 75°.

Вблизи от месторождения вмещающие молодые отложения прорезаны несколькими вулканическими дайками.

Жила имеет отчетливое концентрическое строение и разделяется на три зоны, состоящие из разных минералов: 1) краевая зона мощностью более 2 *м* сложена патронитом — минералом свинцово-серого или зеленоватого цвета, аморфным и углистым на вид; 2) следующая — промежуточная зона мощностью 0,2—0,6 *м* состоит из твердого коксообразного материала; 3) центральная часть жилы сложена кискеитом.

Таким образом, центральная часть залежи как бы окружена двумя концентрическими оболочками.

По данным Хилльбрандта (Hillebrandt, 1907), кискеит — черный, блестящий и очень хрупкий минерал. Твердость его равна 2,5, удельный вес 1,75. Анализ минерала показывает, что он содержит (в %): C — 53,00; H — 1,13; N — 0,58; S — 38,59; O — 6,67. Кроме того, растворители извлекают из него около 15,44% S.

Зольность колеблется от 0,8 до 3,31%, причем зола содержит более 65% V_2O_5 и около 7,5% NiO. Минерал не растворяется в растворителях и не плавится. Горит синеватым пламенем с запахом серы.

В пределах месторождения отчетливо выделяются зона окисления глубиной около 60 *м* и зона смешанных руд. В зоне окисления развиты вторичные ванадаты, окрашенные в красные и коричнево-красные тона, а ниже распространены темно-зеленые, почти черные ванадаты кальция.

Рудник Минас Ратра эксплуатируется с 1907 г. В первое время из него добывались только наиболее окисленные руды со средним содержанием V_2O_5, равным 15—20%, а затем стали добываться сульфидные руды, которые после прокаливания обогащались до 50% V_2O_5. В настоящее время богатые руды почти полностью выработаны. Остаток составляет 175 *т* ванадия. Руда добывается открытым способом.

Генезис месторождения вызывает дискуссии. Согласно господствующей точке зрения, возможность привноса ванадия в залежь после ее образования исключается, так как вмещающие породы и серебросодержащие жилы в них ванадия не содержат. Как отмечают Н. А. Орлов и В. А. Успенский (1936), судя по внешнему виду жилы, можно предположить, что первоначально слагавший ее пластичный или жидкий материал был однородным и лишь позднее, в результате термического воздействия интрузий, претерпел изменения. Патронит — это остаток высокосернистого асфальта, а кискеит является наименее измененной частью жилы, сохранившей свое органическое вещество.

Считается установленным, что связь ванадия с асфальтитом является первичной.

О ВАНАДИЕНОСНЫХ ПРОВИНЦИЯХ МИРА

Описанные выше концентрации ванадия в осадочных породах группируются в отдельные рудные пояса, зоны, провинции и группы провинций. На рис. 52 сделана попытка показать самые общие закономерности пространственного размещения этих образований в различных районах мира. Как и следовало ожидать, наиболее многочисленные рудопроявления ванадия группируются вокруг древних щитов и массивов, определенно тяготея к складчатому их обрамлению.

Осадочные концентрации интересующего нас металла локализуются в определенных регионах или провинциях; последние представляют собой совокупность концентраций нескольких генетических типов.

На основании далеко не полных данных, имеющихся в нашем распоряжении, наиболее обоснованно выделяются Урало-Тяньшаньская, Центрально-Европейская, Скандинаво-Балтийская, Индостанская, Южно-Американская провинции, а также провинция Скалистых гор в Плато Колорадо и провинция Тихоокеанского рудного пояса.

Урало-Тяньшаньская ванадиеносная провинция содержит ванадиеносные россыпи, железные руды, ванадийсодержащие медистые песчаники и волконскоиты, концентрации ванадия в нефтях, твердых битумах, углисто-кремнистых сланцах и углях. Если учесть также, что основные габброидные породы и некоторые эффузивные образования Урала сильно обогащены ванадием, создается впечатление резкой геохимической неоднородности этой области в отношении ванадия.

Центрально-Европейская группа ванадиеносных провинций включает ванадиеносные железные руды Бадена (ФРГ), Лотарингии (Франция) и Керчи (СССР), медно-ванадиевые руды Мансфельда (ГДР), многочисленные рудопроявления ванадиеносных бокситов Югославии, Греции, Италии и полосу рассыпных скоплений ванадиеносных титаномагнетитовых песков Ладисполи (Италия), россыпи Албании, Черноморского и Каспийского побережий в СССР. Коренные породы, содержащие повышенные количества ванадия, известны далеко не всегда; эффузивы Средиземноморья и Кавказа обогащены ванадиеносными титаномагнетитами.

Скандинаво-Балтийская ванадиевая провинция только намечается благодаря скоплениям ванадия в шунгитах Карелии (СССР), в диктионемовых сланцах Прибалтики (СССР), а также в черных сланцах «кульма» Южной Швеции. Следует, однако, подчеркнуть, что в области развития метаморфических пород докембрия, к северу от осадочных рудопроявлений, встречены многочисленные и очень богатые титано-ванадиевые магматические месторождения, связанные с массивами габбро-анортозитов (Таберг, Швеция; Отанмеки, Финляндия).

Индостанская ванадиевая провинция также не отличается разнообразием концентраций интересующего нас металла. Здесь известны только прибрежно-морские россыпи ванадиеносных титаномагнетитов и ванадийсодержащие бокситы. Магматические титаномагнетитовые месторождения Индии, залегающие в толще архейских гранито-гнейсов, прорванных габброидами, содержат до 2—3% V.

Южно-Американская провинция включает ванадиеносные асфальтиты Перу и Аргентины, нефти Венесуэлы и ванадийсодержащие россыпи Британской Колумбии.

Ванадиевая провинция Скалистых гор и Плато Колорадо характеризуются широким распространением урано-ванадиевых руд, связанных с пестроцветными толщами роскоэлитовых концентраций в песчаниках, а также скоплениями металла в черных углистых и углисто-кремнистых сланцах, фосфоритах и графитах.

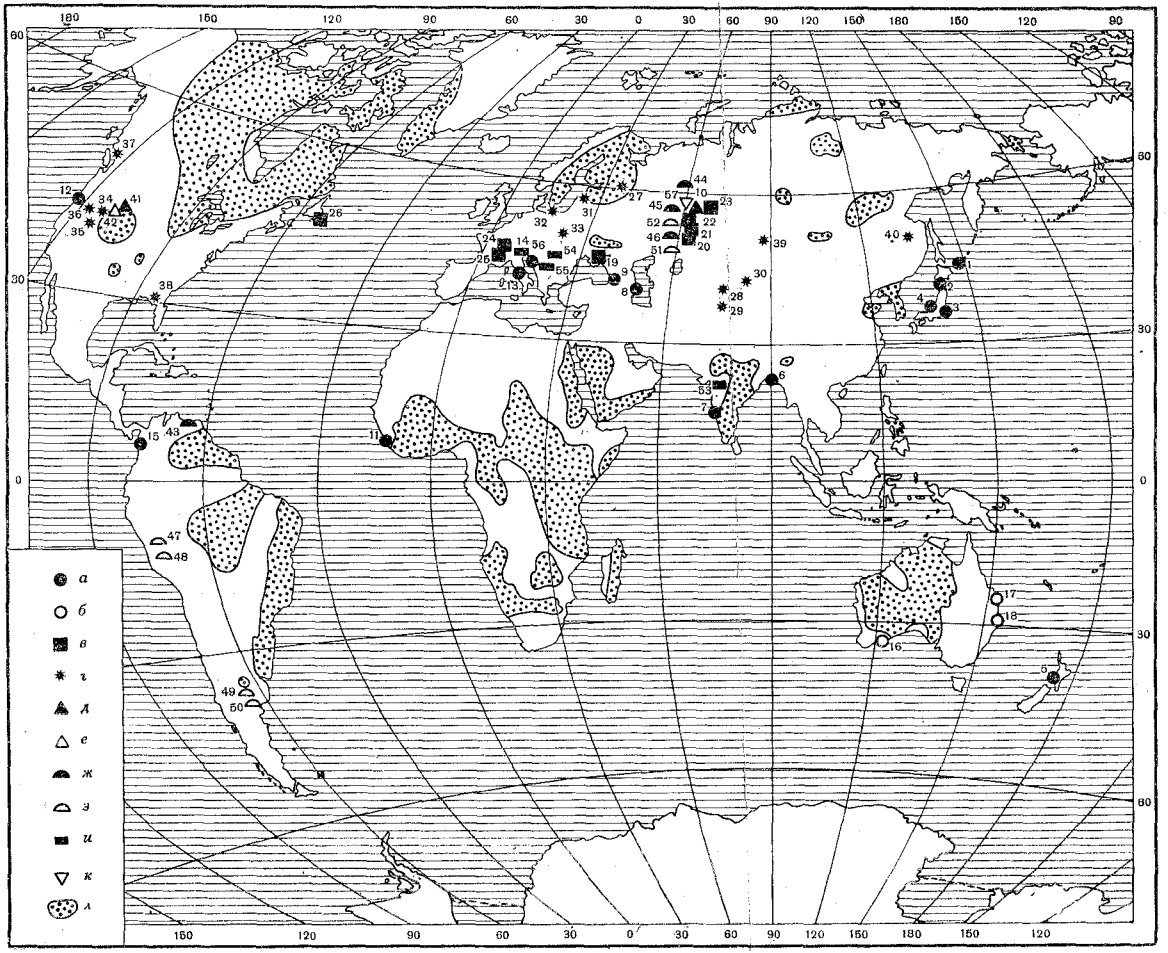


Рис. 52. Карта распределения осадочных концентраций ванадия в различных странах мира

а — россыпи ванадийсодержащих титаномагнетитов: *1* — остров Итуруп и Кунашир (СССР), *2* — района Кавасаки — Кудзе (Япония), *3* — района Камиката-Самокита, *4* — района Кумура-Конон (Япония), *5* — о-ва Таранаки (Новая Зеландия), *6* — района Висакхапатнам (Индия), *7* — района Бомбей (Индия), *8* — Ленкорани (СССР), *9* — Урека (СССР), *10* — Сатки (Урал, СССР), *11* — Сьерра Леоне, *12* — Орегона (США): *13* — Ладисполи (Италия), *14* — Албании, *15* — Британской Колумбии; *б* — россыпи ванадийсодержащих ильменитов: *16* — Западной Австралии, *17* — Квинсленда (Австралия), *18* — россыпи Нового Южного Уэлса (Австралия); *в* — ванадийсодержащие железные руды месторождений: *19* — Керченского (СССР), *20* — Аятского (СССР), *21* — Лисаковского (СССР), *22* — Халиловского (СССР), *23* — Колпашевского и Бакчарского (СССР), *24* — Бадеи (ФРГ), *25* — Лотарингия (Франция), *26* — Уобан (Ньюфаундленд); *г* — ванадиеносные углисто-кремнистые сланцы, шунгиты и пластовые фосфориты: *27* — Шунгское месторождение (СССР), *28* — Баласаускандык, Курумсак, Джебаглы (СССР), *29* — сланцы южного Тянь-Шаня (СССР), *30* — Сары-Джаз (СССР), *31* — диктионемовые сланцы Прибалтики (СССР), *32* — сланцы «кульма» Швеции, *33* — Мансфельд (ГДР), *34* — сланцы Айдахо (США), *35* — сланцы Юты (США), *36* — фосфориты Айдахо (США), *37* — сланцы Британской Колумбии (Канада), *38* — графитовые сланцы Алабамы (США), *39* — сланцы Алтая и Горной Шории (СССР), *40* — сланцы Приморья (СССР); *д* — роскоэлитовые песчаники: *41* — Райфл, Плейсервиль и Гарфильд, Плато Колорадо (США); *е* — урано-ванадиевые руды, *42* — рудники Плато Колорадо (США); *ж* — нефти, содержащие ванадий: *43* — Венесуэллы, *44, 45, 46* — Второго Баку (СССР); *з* — ванадийсодержащие асфальтиты: *47* — Минас Рагра (Перу), *48* — другие районы Перу, *49, 50* — Мендозы (Аргентина), *51* — Садка (СССР), *52* — Велиховка (СССР); *и* — ванадиеносные бокситы: *53* — Индии, *54* — Венгрии, *55* — Югославии, *56* — Италии; *к* — ванадиеносные медистые песчаники: *57* — медные руды Приуралья (СССР); *л* — области с поверхностным залеганием докембрийского складчатого фундамента — щиты, массивы и антиклинальных зонах палеозойских складчатых областей

В состав отложений провинции Тихоокеанского рудного пояса, по-видимому, входят многочисленные месторождения прибрежно-морских ванадийсодержащих железистых песков Японии, Новой Зеландии, Австралии, Орегона и Калифорнии, образующихся за счет разрушения основных эффузивов.

Хотя происхождение выделенных нами провинций и групп провинций трудно объяснимо на данном этапе развития геологии, само их существование не вызывает сомнения и может быть использовано при постановке поисковых и разведочных работ на ванадий. Так, например, в южной части Урало-Таньшаньской зоны известны лишь концентрации интересующего нас металла в углисто-кремнистых сланцах и не известно скоплений других типов. Это обстоятельство может служить основанием для организации широких поисков ванадиеносных россыпей, железных руд, бокситов, роскоэлитовых скоплений в песчаниках и ванадиевых асфальтитов в этом районе.

Глава VIII

НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ВАНАДИЯ

Нами рассмотрены вопросы геохимии и минералогии ванадия в осадочном процессе. Более подробно охарактерзованы 12 типов концентраций этого элемента в осадочных породах. Показано их промышленное значение как у нас в СССР, так и за рубежом.

Среди скоплений ванадия осадочного происхождения отчетливо выделяются две группы различных по генезису образований: сингенетические и эпигенетические концентрации.

Сингенетические концентрации, к числу которых принадлежат ванадийсодержащие россыпи, железные руды, бокситы, угли, фосфориты и отчасти ванадиеносные кремнисто-углистые и горючие сланцы залегают согласно с вмещающими их породами, изменяются в соответствии с их фациальными переходами и, в основном, сформированы на первых этапах седиментационного процесса, в стадию седиментации и, возможно, диагенеза. Поэтому при поисках, прогнозировании и оценке подобных месторождений следует прежде всего хорошо знать палеогеографическую обстановку рудообразования, которая может быть восстановлена лишь посредством литолого-фациальных исследований. Возможный источник сноса, палеоклимат, направление течения и конфигурация русел рек, наконец, взаимное расположение различных фациальных зон в палеобассейне — вот те главные особенности обстановки, которые позволяют предсказать появление месторождений данного типа.

Поиски ванадиеносных россыпей титаномагнетитов следует в первую очередь проводить в районах широкого распространения вулканических пород основного состава. Не вызывает сомнения, что районы развития современного и древнего вулканизма «тихоокеанского типа» являлись важным поставщиком ванадийсодержащих титаномагнетитов. Скопления их могли иметь место на прилегающем морском побережье; поэтому реконструкция положения береговой линии в древних отложениях может привести к открытию погребенных россыпей.

Важными показателями образования россыпей титаномагнетита является также широкое распространение кор выветривания, связанных с основными и ультраосновными породами в районе, служащем источником питания для данного бассейна седиментации. Следовательно, гумидный климат является чрезвычайно благоприятным фактором при поисках ванадиеносных россыпей (Страхов, 1960).

Промышленная оценка концентраций ванадия, связанных с осадочными железными рудами, требует в первую очередь детального геохимического опробования уже выявленных морских оолитовых окисных

железных руд, к которым обычно приурочены наиболее высокие и однородные содержания этого металла. Поиски новых железорудных месторождений, содержащих ванадий, следует также направить на обследование морских отложений, как наиболее благоприятных для накопления этого металла. Главным объектом поисков должна быть «окислительная» геохимическая фация, описанная в работах Л. В. Пустовалова (1940), Г. И. Теодоровича (1958) и других авторов.

Находки ванадиеносных отложений типа кремнисто-углистых сланцев наиболее вероятны в палеозойских или нижнепалеозойских толщах, следующих в разрезе непосредственно вслед за эпохой интенсивного проявления основного вулканизма. В них наибольший интерес должны представлять фации неглубоких морских водоемов типа проливов.

Эпигенетические концентрации ванадия обычно пространственно не гармонируют с первичными фациальными изменениями рудосодержащих отложений, но хорошо увязываются с эпигенетической зональностью этих образований. В отличие от сингенетичесих скоплений, они были образованы на более поздних стадиях осадочного процесса (катагенез, выветривание, метаморфизм), в уже сформировавшихся осадочных породах. К их числу относятся роскоэлитовые скопления в песчаниках, а также уранованадиевые, волконскоитовые, нефтяные и асфальтовые ванадиеносные залежи.

Пространственное положение оруденения в них в значительной степени зависит от гидродинамической и гидрохимической обстановки в пластах, от геолого-тектонической истории развития района и от эволюции климата и тектоники в эпохи, следующие за эпохой осадкообразования.

Огромное значение при прогнозировании эпигенетических месторождений в региональном плане имеет формационный анализ, структурный анализ и металлогенические построения.

Появление генетически самых разнообразных осадочных месторождений в той или иной провинции часто связано между собой и определяется спецификой гипергенных процессов. Так, например, в пределах Урала и прилегающих к нему территорий распространены четвертичные россыпи ванадийсодержащих титаномагнетитов, месторождения юрских ванадиеносных углей, многочисленные рудопроявления пермских медистых песчаников с фольбортитом, месторождения ванадийсодержащих асфальтитов и, наконец, девонские и каменноугольные нефти, содержащие повышенные количества ванадия. Все эти концентрации в пространстве и времени хорошо увязываются с полосой основных магматических пород, содержащих ванадийсодержащие титаномагнетиты и обнажающихся в приосевой части Уральских горных цепей; возможно, что именно эти образования служили поставщиком металла при формировании перечисленных месторождений.

Любопытно, что металлогеническую специфику провинции отражают и сингенетические и эпигенетические месторождения. Следовательно, при прогнозировании районов возможного проявления эпигенетических скоплений следует учитывать состав руд сингенетических месторождений, территориально с ними сопряженных.

Известно также, что некоторые концентрации, эпигенетические по отношению к определенным фациям, являются, с другой стороны, сингенетическими по отношению к формациям[1]. Так, например, Н. С. Шатский (1955а) показал, что месторождения медистых песчаников (и, по-видимому, роскоэлитов, ванадийсодержащих волконскоитов, фольбортитов и связанных с медью элементов) постоянно связаны с красно-

[1] В этой работе мы принимаем определение понятия «формация», данное Н. П. Херасковым (1952) и Н. С. Шатским (1955а, б).

цветными или пестроцветными формациями, внутри которых они образуют заведомо эпигенетические залежи. Такая парагенетическая приуроченность оруденения к определенным формациям может быть использована для поисков соответствующих месторождений, поскольку, согласно представлениям Н. С. Шатского (1955б), Л. Б. Рухина (1953), Н. П. Хераскова (1952, 1958) и других исследователей, формации, в свою очередь, образуют парагенетические сообщества, тесно связанные с определенными структурами первого порядка.

Наконец, нельзя не отметить, что некоторые эпигенетические месторождения (например, месторождения ванадийсодержащих нефтей) парагенетически связаны с определенными структурами. Общепринято эмпирическое правило, что «нефть придерживается антиклиналей», хотя механизм подобной связи все еще неясен в деталях. Такие эмпирические закономерности необходимо наиболее полно использовать для поисков интересующих нас вторичных концентраций.

При прогнозировании эпигенетических руд в более узком плане следует опираться на эпигенетическую зональность. Последняя представляет систему геохимических зон, закономерно сменяющих друг друга в пространстве и связанных между собой общим происхождением; она включает редкометальное оруденение и сечет первичный фациальный план рудовмещающих отклонений. Эпигенетическая зональность урано-ванадиевых месторождений в нефтеносных карбонатных породах включает явления отбеливания, кальцитизацию, пиритизацию, окремнение, концентрацию битумов и развитие стилолитовых текстур; все эти вторичные признаки хорошо согласуются в пространстве с залеганием уранового и ванадиевого оруденения.

Сходные явления (образование вторичных кальцитовых конкреций, окремнение, отбеливание) отмечаются на месторождениях волконскоитов, а также в медистых и роскоэлитовых песчаниках. К сожалению, эти наложенные околорудные изменения все еще слабо изучены, а их применение в качестве поисковых признаков геологически недостаточно обосновано.

Как это было показано ранее (Холодов, 1967а), все многообразие типов концентраций ванадия в осадочных породах и рудах может быть сведено к нескольким простым геохимическим парагенезам, определяющим поведение этого элемента в зоне гипергенеза. К их числу относятся: 1) парагенез ванадия (V^{3+}) с титаном и железом, особенно типичный для магматических процессов (ванадиеносные титаномагнетиты), но благодаря устойчивости гипогенных минералов (россыпи) наследующийся в условиях поверхности; 2) парагенез ванадия (V^{5+}) с гидроокислами железа, обусловленный, по всей вероятности, процессами сорбции, хемосорбции и способности образовывать химические соединения типа ферванита (ванадат железа); 3) парагенез ванадия (V^{3+}) с органическим веществом, который обычно объясняется способностью этого элемента образовывать комплексные металлоорганические соединения типа порфиринов; 4) парагенез ванадия (V^{5+} или V^{3+}) с кремнием, по-видимому, основанный на общих химических условиях осаждения; 5) парагенез ванадия с алюминием, по всей вероятности, обусловленный как кристаллохимической близостью этих элементов, так и способностью глинистых минералов сорбировать ванадий из воды; 6) парагенез ванадия (V^{3+}) с хромом, имеющий место вследствие близости их химических и кристаллохимических свойств.

В различных комбинациях эти шесть парагенетических ассоциаций прослеживаются во всех типах скоплений ванадия. В одних случаях один или два геохимических парагенеза являются ведущими и определяют все особенности строения месторождения, а в других — встречается несколько примерно равноценных парагенезов, что существенно услож-

няет картину в целом. Так, например, в углисто-кремнистых сланцах (Разумная, 1957) ванадий ассоциируется с органикой, глинистыми минералами, кремнеземом и, кроме того, иногда образует самостоятельные минеральные выделения.

Среди выделенных нами парагенетических ассоциаций ванадия в рудных процессах, бесспорно, наибольшее значение имеют парагенезы этого металла с гидроокислами железа, с кремнием и органическим веществом.

При образовании ванадийсодержащих железных руд, а также железо-марганцевых руд и бокситов на первый план выступает постоянная ассоциация ванадия с трехвалентным железом.

Морские оолитовые гидроокисные руды «керченского» типа (см. гл. VIII) содержат чрезвычайно выдержанные и довольно высокие содержания ванадия, колеблющиеся от 0,05 до 0,10%. В отличие от них (гл. IX) морские марганцевые руды, залегающие в древних толщах, обычно характеризуются весьма незначительной примесью V_2O_5 (не более 0,02%), причем в процессах их гипергенного окисления и разделения железа и марганца ванадий накапливается вместе с железом. В других типах железо-марганцевых руд (озерно-болотные руды, океанические железо-марганцевые конкреции) между железом и ванадием четко проявляется корреляционная зависимость, близкая к прямой. При рассмотрении поведения ванадия в бокситах (гл. X) оказывается, что максимальные количества этого металла (до 0,20%) также содержатся в железистых разновидностях, а между содержанием гидроокислов железа и ванадием в ряде месторождений устанавливается связь.

В целом поведение ванадия в накоплениях гумидной триады металлов (Fe, Mn, Al) преимущественно определяется поведением гидроокислов железа, а не марганца или алюминия.

Причина четкой парагенетической связи ванадия с гидроокислами железа, по всей вероятности, лежит в процессах сорбции. Общеизвестно, что ванадий способен образовывать отрицательно заряженные коллоиды, а железо — положительные. Уместно также напомнить об опытах Краускопфа (1963), который адсорбировал четырех- и пятивалентный ванадий из разбавленных растворов (состав последних близок к составу обычной морской воды) с помощью различных сорбентов. Оказалось, что около 80—95% V извлекают из раствора гидроокислы железа и только 28—40% гидроокислы марганца и алюминия. Кроме того, В. В. Щербина (1956а) считает, что ванадатный ион, сорбированный на буром железняке, посредством хемосорбции способен образовать ванадат окиси железа — ферванит.

При образовании эпигенетических урано-ванадиевых месторождений в карбонатных породах (гл. XVII), роскоэлитовых скоплений в песчаниках (гл. XIV), а также концентраций ванадия в углисто-кремнистых сланцах (гл. XII) довольно определенно проявляется парагенез ванадия с кремнием. Так, при инфильтрации кислородсодержащих сульфатных вод в глубь карбонатных толщ и в процессах анаэробного окисления органического вещества краевой части нефтяной залежи создается избыток CO_2, способствующий растворению карбоната кальция и отложению кремнекислоты. Кремнезем и ванадаты замещают отдельные части пласта, накапливаясь в виде конкреционных тел и, таким образом, занимают свое определенное место в эпигенетической зональности месторождения. Характерно, что повышенные содержания ванадия отличаются только в пределах окремнелых частей пласта. В углисто-кремнистых сланцах наиболее высокие содержания ванадия также устанавливаются в кремнистой части разреза; кроме того, в них часто встречаются прожилки, выполненные кварцем, роскоэлитом и ванадийсодержащим антраксолитом.

Тесная парагенетическая связь пятивалентного ванадия с кремнеземом трудно объяснима. Возможно, здесь играет роль то, что радиусы ионов V^{5+} (0,40 Å) и Si^{4+} (0,39 Å) по размерам почти совпадают; возможно также, что существенную роль при этом играют коллоидные процессы, столь характерные для обоих элементов.

Ассоциации ванадия с органическим веществом было посвящено много работ предшественников. Именно вследствие резко выраженной биофильности ванадий накапливается в горючих и углисто-кремнистых сланцах (гл. XII), в некоторых пластовых фосфоритах (гл. XIII), в углях (гл. XI), но главным образом в нефтях (XVIII) и твердых битумах (XIX). Особенно характерно, что интересующий нас элемент явно предпочитает концентрироваться в биолитах нефтяного ряда и значительно реже и в меньших количествах встречается в угольной органике.

Изучение ванадиеносности нефтей и твердых битумов показывает, что ванадий в них находится в трехвалентной форме и его содержание обычно коррелируется с содержанием в них смолисто-асфальтеновых компонентов. С химической точки зрения ванадий, по-видимому, образует комплексы с порфиринами, фенолами, аминосоединениями и другими сложными органическими образованиями. В пределах нефтяной провинции ванадий распределяется неравномерно: одни нефтяные месторождения — обогащены этим металлом, другие — резко обеднены. В стратиграфическом разрезе ванадий обычно концентрируется в более глубоких горизонтах, содержащих более тяжелую нефть. Процессы фракционирования, окисления и метаморфизма нефтей, сдвигающие соотношения между маслами, асфальтенами, смолами и карбоидами в сторону асфальтенов и смол, способствуют концентрации этого металла. В полном соответствии с этим производные от нефтей жильные асфальтиты и пиробитумы обычно содержат повышенные количества ванадия, достигающие 60% металла на золу.

Происхождение скоплений ванадия в нефтях и твердых битумах очень спорно. Одни исследователи считают, что этот металл прижизненно накапливается морскими организмами и попадает в нефть вместе с исходным органическим веществом. Другие утверждают, что он накапливается уже сформировавшейся нефтью из подземных вод и нефтесодержащих пород. По-видимому, в природе имеет место и то и другое; ванадий частично концентрируется за счет сингенетических нефтеобразующих процессов, а частично привносится в готовую нефть извне. Позднее вторичные преобразования нефти в асфальт сопровождаются пропорциональной концентрацией смолисто-асфальтеновой составляющей и связанного с ней ванадия; таким образом, в месторождениях типа Садки или Минас Рагра асфальт содержал высокие количества металла изначально, при возникновении рудной жилы.

С геохимической точки зрения парагенез ванадия с органическим веществом объясняется его способностью легко образовывать комплексные металлоорганические соединения, а также его каталитическими свойствами.

Рассматривая поведение ванадия в современном гипергенном цикле, можно утверждать, что ванадий принадлежит к числу плохо мигрирующих элементов. Действительно, кларк его в земной коре равен $1{,}5 \cdot 10^{-3}$% (Виноградов, 1962), а среднее содержание в речных водах равно $1 \cdot 10^{-7}$%. Следовательно, для него характерен очень низкий коэффициент водной миграции, приближающий его к таким плохим мигрантам, как бериллий.

В водах современных рек основная масса ванадия мигрирует во взвеси. По данным Г. С. Коновалова (Коновалов и др., 1967), в 30 наиболее крупных реках Советского Союза около 87% V перемещается во взвеси и только 13% мигрирует в виде истинного раствора.

Дальнейшая судьба терригенного ванадия была рассмотрена в работах Н. М. Страхова (1960), М. А. Глаголевой (1961), В. П. Петелина и Э. А. Остроумова (1961) и др. Было показано, что основная масса этого металла осаждается на дне современных морей по законам терригенного осадконакопления, связана с глинистыми тонкими илами и образует, таким образом, «кларковый фон».

Что касается ванадия, растворенного в водах морей и океанов (0,001—0,003 *мг/л*) и накапливающегося за счет тех 13%, что мигрируют в водах рек в виде растворов, то его дальнейшая история была разобрана Краускопфом (1963). Расчеты этого исследователя показывают, что растворенный в морской воде ванадий непрерывно осаждается из нее гидроокислами железа и органическим веществом. Если эти концентраторы интересующего нас металла проходят сквозь морскую воду в небольших количествах, то они захватывают ванадий и вместе с ним рассеиваются в терригенных ванадиеносных илах, смешиваясь с «кларковым фоном». Однако можно предполагать, что когда эти компоненты накапливались на дне палеобассейнов в больших количествах, то образовывались рудные скопления, содержащие повышенные количества ванадия. Разнообразные сочетания скоплений гидроокислов железа, марганца, алюминия, а также органического вещества, кремнезема, фосфоритов, глин и терригенного материала, прошедших к тому же сложный путь вторичных преобразований, давали всю сложную гамму описанных нами выше ванадиевых руд.

Относительное промышленное значение различных осадочных концентраций ванадия можно оценить только в самом общем виде, так как запасы отдельных месторождений и размеры добычи полезного компонента известны далеко не всегда. Учитывая все косвенные данные, опубликованные по ванадиеносным россыпям, железным рудам, черным углисто-кремнистым сланцам, шунгитам и фосфоритам, роскоэлитовым песчаникам, урано-ванадиевым рудам и асфальтитам в СССР и за рубежом, соотношения их промышленных запасов в мире следует представить себе следующим образом:

Россыпи ванадиеносных титаномагнетитов	~1000 тыс. *т*
Ванадийсодержащие железные руды	1 050 000 »
Ванадиеносные углисто-кремнистые сланцы + шунгиты + фосфориты	800 »
Роскоэлитовые песчаники	5 »
Урано-ванадиевые руды	60 »
Ванадиеносные асфальтиты	3 »

Иначе говоря, железные руды осадочного генезиса, россыпи титаномагнетитов и углисто-кремнистые сланцы содержат наиболее крупные запасы ванадия.

Существенно отличается добыча ванадия из его осадочных руд. До 1940 г. наибольшее количество ванадия в мире (около 1200 *т* в год) добывалось из асфальтитовых руд Перу, однако в настоящее время залежи этого металла здесь почти полностью выработаны. С 1943 г. ведущее место по добыче ванадия заняли США, где главными поставщиками являются роскоэлитовые и урано-ванадиевые руды Плато Колорадо. В этом районе добывалось около 1900 из 2534 *т* суммарной добычи США в 1943 г. и 868 из 961 *т* в 1947 г.; в настоящее время в добыче ванадия в США он также играет ведущую роль.

Следовательно, наибольшее промышленное значение по запасам ванадия имеют его сингенетические концентрации (железные руды, россыпи и углисто-кремнистые сланцы), а по добыче — эпигенетические (роскоэлитовые, урано-ванадиевые руды, асфальтиты). Это и понятно, так как последние отличаются весьма высокими содержаниями

ванадия, достигающими 1,5—5% V_2O_5 на массу руды, и это определяет выгоду их эксплуатации.

Отсюда можно сделать вывод о том, что при расширении потребления ванадия в СССР также следует в первую очередь организовать поиски и разведку именно эпигенетических месторождений ванадия типа ванадиеносных асфальтитов.

В табл. 54 показано распределение во времени запасов ванадия, связанных с осадочными породами и рудами различных типов. Из нее следует, что все известные промышленные россыпи ванадиеносных титаномагнетитов ассоциируются с современными и четвертичными отложениями, все месторождения роскоэлитовых и урано-ванадиевых руд приурочены к мезозойским толщам, а ванадиеносные асфальтиты встречаются главным образом в верхнем палеозое-мезозое.

Особенно интересно поведение в разрезе тех концентраций ванадия, что связаны с углисто-кремнистыми сланцами, шунгитами и фосфоритами, с одной стороны, и с железными рудами — с другой (Холодов, 1967б). Как это хорошо видно из таблицы, основная масса концентраций ванадия типа «углисто-кремнистых сланцев» определенно тяготеет к архейским и палеозойским отложениям. Любопытно, что более молодые углистые и горючие сланцы, являющиеся до некоторой степени мезозойскими и кайнозойскими аналогами этих образований, обычно довольно бедны ванадием (гл. XII).

Наоборот, подавляющее большинство окисных оолитовых морских железных руд «керченского типа», содержащее повышенные количества ванадия, встречено в мезо-кайнозое, а их древние аналоги — сильно метаморфизованные железистые кварциты (джеспилиты) и гематит-магнетитовые вулканогенные неслоистые руды типа «Кируна» — обычно содержат незначительные количества этого металла. Последнее хорошо видно из табл. 55, куда сведены данные, характеризующие ванадиеносность архейских, протерозойских и нижнепалеозойских железных руд и заимствованные преимущественно из работ Н. М. Страхова (1947), Д. П. Сердюченко (1960) и Л. Н. Формозовой (1965). Очевидно, что в этих образованиях количество ванадия обычно резко превышает сотые доли процента и с промышленной точки зрения они вряд ли представляют существенный интерес.

Таким образом, главными носителями промышленных содержаний ванадия в докембрийскую и палеозойскую эпохи являются углисто-кремнистые породы, а в мезо-кайнозойскую — оолитовые железные руды. Иначе говоря, на границе верхнего палеозоя, по-видимому, имела место резкая смена геохимической обстановки и ванадий, ранее накапливавшийся в результате биохимических и химико-сорбционных реакций с органическим веществом и кремнеземом, позднее стал интенсивно сорбироваться железом.

Причины этого явления следует искать в общей схеме эволюции осадочного породообразования на протяжении геологической истории Земли; они охарактеризованы в работах В. И. Вернадского (1927), Н. М. Страхова (1947), А. П. Виноградова (1959), А. Б. Ронова (1964) и др.

В течение наиболее древних этапов развития планеты широким развитием пользовались основные эффузивы типа андезито-базальтов. Именно основные излившиеся породы содержат наиболее высокие количества ванадия; можно поэтому предполагать, что этот металл в избытке содержался в разрушавшихся породах докембрия.

Повышенное содержание углекислоты в древней атмосфере Земли, а также острый дефицит кислорода должны были способствовать извлечению ванадия из основных пород и переводу его в истинно растворенное состояние. По-видимому, в воды древних морей интересующий

Таблица 54

Распределение запасов ванадия (V_2O_5) в осадочных породах и рудах по стратиграфическому разрезу

Период	Россыпи ванадий содержащих титано-магнетитов	Ванадиеносные		Роскоэлитовые песчаники	Урано-ванадиевые руды в красноцветах	Ванадиевые асфальтиты
		железные руды	углисто-кремнистые сланцы			
Четвертичный (Q)	Россыпи СССР, Японии, Новой Зеландии, Индии (1 млн *т*)					
Неоген (N)		До 200 млн. *т* СССР				
Палеоген (Pg)		Много млн. *т* СССР				
Меловой (Cr)						Минас Раграа (175 *т*), Сан-Рафаэль
Юрский (J)		Лотарингия (800 000 тыс. *т*) Баден (325 тыс. *т*)		Райфл, Плейсервиль (6 тыс. *т*)	Плато Колорадо (65 тыс. *т*)	
Триас (T)			Мансфельд (?)			СССР
Пермь (P)			Сланцы Айдахо (200 тыс. *т*) фосфориты Фосфориа (180 тыс. *т*)			
Карбон (C)						
Девон (D)			Доманик Урала (?) Чаттануга (США) (?)			СССР (700 *т*)
Силур (S)			Туркестано-Алайские сланцы (?)			
Ордовик (O)		Уобан (Ньюфаунленд) (500 000 тыс. *т*)	Диктионемовые сланцы Прибалтики (?) СССР (500—700 тыс. *т*)			
Кембрий (Cm)						
Докембрий			(5—9 тыс. *т*)			

Таблица 55

Распределение ванадия в джеспилитах и гематит-магнетитовых рудах древних отложений

Месторождение	Содержание V, %	Автор
Железистые кварциты КМА (протерозой)	Нет	Н. М. Страхов (1947)
То же, Индии (докембрий)	»	То же
То же, Нама-Трансвааль (архей)	0,00—0,14	Вагнер (Wagner, 1928)
Гидрогематит-гетит-хлоритовые руды Лан-Дилль (девон)	Следы 0,08	Ланге (Lange, 1957)
Магнетит, Кирунавара (докембрий)	0,06	Магнуссон (Magnusson, 1953)
Гематит, Мальмбергет и Кирунавара (докембрий)	0,02	Олснер (Oelsner, 1961)
Магнетит, Браунзумпф (докембрий)	0,001—0,1	Дейв (Dave, 1963)

нас металл в истинно растворенной форме попадал в несколько большем количестве, чем это имеет место в настоящее время.

Относительное пространственное положение железорудных и органогенно-сланцевых фаций в фациальном профиле водоемов не всегда оставалось постоянным, но существенным образом изменялось на протяжении крупных отрезков геологического времени.

Как это выяснил Н. М. Страхов (1947), докембрийские железные руды типа «джеспилитов» в основной своей массе являются образованием пелагической области. С другой стороны, на протяжении докембрия органический мир был ограничен по массе и осадки, обогащенные органикой, отчетливо тяготели к приустьевым и мелководным участкам древних водоемов. Следовательно, ванадий, в растворенном виде поступавший в палеозойские палеобассейны, в это время неизбежно улавливался биогенным «фильтром» и осаждался с органическим веществом сланцев.

Повышение солености вод океана, непрерывно происходившее в докембрии и палеозое, привело к тому, что садка железа стала все больше оттесняться из пелагических частей бассейнов к их периферическим, мелководным частям; гидроокисное железо в морях мезозоя осаждалось, по-видимому, непосредственно в приустьевых участках водоемов. И, несмотря на то что в формах миграции ванадия в это время уже начали решительно преобладать взвеси, гидроокись трехвалентного железа легко извлекала истинно растворенный ванадий из вод побережья.

Расселение морских организмов и, в меньшей степени, водорослей по всей площади водоемов привело к тому, что в мезо-кайнозое органическое вещество и гидроокислы железа как бы поменялись местами в общем фациальном профиле. На смену биогенному «фильтру» древних морей пришел гидроокисно-железистый «фильтр» мезо-кайнозойских водоемов; это обстоятельство в основном и определило эволюцию типов концентраций ванадия.

Решающими факторами в этом процессе следует, по-видимому, считать повышение общей солености вод мирового океана и развитие органической жизни в древних морях.

Вполне вероятно, что некоторую роль в эволюции типов рудных скоплений ванадия играл газовый режим атмосферы.

Известно, что недостаток кислорода в атмосфере докембрийского времени приводил к тому, что на самых древних этапах развития Земли значительная часть железа мигрировала и осаждалась в двухвалентной форме. Поэтому оно не могло выступить в качестве осадителя ванадия.

Развитие жизни на протяжении протерозоя и палеозоя существенно меняло окислительно-восстановительную обстановку зоны осадкообразования. Возникновение фотосинтеза и нарастающее распространение свободного кислорода в атмосфере обусловили такую среду, в которой железо стало мигрировать и осаждаться в окисной форме и, следовательно, оно получило возможность сорбционно извлекать из вод все большие и большие массы ванадия. В результате образовывались месторождения ванадиеносных окисных железных руд, столь типичные для мезо-кайнозоя.

Следует, однако, подчеркнуть, что, по мнению большинства исследователей (Страхов, 1947; Ронов, 1964), смена газового режима атмосферы Земли в основном имела место в конце протерозоя и, следовательно, не может считаться главной причиной эволюции рудных скоплений ванадия во времени. Скорее всего этот процесс следует рассматривать как фон, на котором развернулись описанные выше литолого-геохимические явления.

Следует подчеркнуть, что ванадий в ряде случаев очень тонко реагирует на изменения физико-химической обстановки седиментации. Изменения величин pH, Eh, размеров биомассы, газового состава вод, их солености и солевого состава легко вызывают миграцию и концентрацию этого элемента. А если учесть, кроме того, его довольно широкую распространенность в осадочных породах, то станет очевидным, что он несомненно может и должен быть использован в качестве чувствительного геохимического индикатора различных стадий и типов осадочного процесса. Накопление наших знаний в отношении поведения этого элемента несомненно поможет использовать геохимию ванадия в качестве инструмента для раскрытия тайн прошлого.

ЛИТЕРАТУРА

Абрагам Г. Асфальтиты и другие битумы. ОНТИ, 1934.

Абрамович И. И., Высокоостровская Е. Б. Титан в магматических формациях Алтае-Саянской складчатой области.— В сб. «Химия земной коры».— Труды геохим. конф., посвящ. памяти акад. В. И. Вернадского, 1963, т. 1.

Адышев М. М. О стратиграфическом положении ванадиеносной углисто-кремнисто-сланцевой формации Тянь-Шаня.— Докл. АН СССР, 1964, т. 156, № 3.

Адышев М. М., Шабалин В. В., Калмурзаев К. Е. Рассеянные элементы в кембрийских отложениях хр. Джетым-Тоо (Центральный Тянь-Шань).— Докл. АН СССР, 1963, т. 151, № 2.

Александров В. В., Игнатьева Н. А., Кобяк Г. Г. Волконскоит Прикамья.— Учен. зап. Молотовск. гос. ун-та им. Горького, 1940, т. IV, вып. 3.

Альтгаузен М. Н. Причины возникновения эпохи накопления редких металлов и фосфора в морских осадках нижнего палезоя. Госгеолтехиздат, 1956.

Андрусов Н. И. Геотектоника Керченского полуострова.— Материалы для геологии России, т. XVI. СПб., 1893.

Анкинович Е. А. Штейгерит в битуминозных сланцах Каратау.— Труды Каз. горно-металл. ин-та, 1956, т. 13.

Анкинович Е. А. Диадохит из ванадиеносных сланцев Северо-Западного Каратау.— Изв. АН Каз. ССР, серия геол., 1958, вып. 3 (32).

Анкинович Е. А. Новый минерал — гуцевичит.— В сб. научн. трудов Каз. горно-металл. ин-та, 1959, № 18.

Анкинович Е. А. Новые ванадиевые минералы — сатпаевит и альванит.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1959б, ч. 88, вып. 2.

Анкинович Е. А. Новый ванадиевый минерал — русаковит.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1960, ч. 89, вып. 4.

Анкинович Е. А., Анкинович С. Г. Вещественный состав ванадиеносного горизонта в Каратау.— В сб. научн. трудов Каз. горно-металл. ин-та, 1959, № 18.

Анкинович Е. А., Вилешина Т. Л., Гефт И. И. Фольбортит из ванадиеносных сланцев среднего кембрия Казахстана.— Вестн. АН СССР, 1963, № 5.

Анкинович С. Г. К вопросу о палеогеографических условиях в нижнем палеозое в северо-западном Каратау.— В сб. научн. трудов Каз. горно-металл. ин-та. Геология, горное дело, металлургия, 1954, № 9.

Анкинович С. Г. К стратиграфии нижнего палеозоя Джебаглы — Кара-Тау — Улутауской зоны.— Труды совещ. по унификации стратигр. схем нижнего палеозоя.— Изд-во АН Каз. ССР, 1959.

Анкинович С. Г. Казахстан — новая сырьевая база ванадия.— В кн. «Осн. идеи Н. Г. Кассина в геологии Казахстана». Алма-Ата, 1960.

Анкинович С. Г. Нижний палеозой ванадиеносного бассейна Северного Тянь-Шаня и западной окраины Центрального Казахстана. Алма-Ата, 1961.

Анкинович С. Г., Анкинович Е. А. Некоторые особенности накопления ванадиеносных сланцев Южного Казахстана.— Труды Каз. горно-металл. ин-та, 1935, т. 10.

Аносов Ф. Я. Ванадий в некоторых осадочных породах. Отдельные вопросы его геохимии. Л., Изд-во АН СССР, 1930.

Аносов Ф. Я., Гинзбург И. И. Очерки по геохимии марганца и некоторых рассеянных элементов в Чиатурских марганцевых рудах и о проблеме генезиса этих руд.— Труды Ломонос. ин-та АН СССР, 1938, вып. 9.

Аносов Ф. Я., Чухров Ф. В. О ванадатах в зоне окисления месторождения Центрального Казахстана.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1948, т. 77.

Аншелес О. М. Микроскопическое исследование глин, песков и бокситов Череповецкой губернии.— Изв. геолкома, 1927, т. 46, № 2.

Арустамов А. А. О верхнесилурийских кремнистых породах Нуратау.— Изв. АН Узб. ССР, серия геол., 1956, № 3.

Архангельский А. Д. Петрографические и химические типы русских фосфоритов.— В кн. «Фосфориты СССР». Л., изд. Геолком, 1927а.

Архангельский А. Д. Условия образования нефти на Северном Кавказе. М.— Л., Совет. нефт. пром., 1927б.

Архангельский А. Д. К вопросу о происхождении некоторых осадочных кремнистых пород СССР.— В кн. «Акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности», т. 2. Изд-во АН СССР, 1936.

Архангельский А. Д. Типы бокситов СССР и их генезис.— В кн. «Труды конф. по генезису руд железа, марганца и алюминия», 1937. Изд-во АН СССР.
Архангельский А. Д., Рожкова Е. В. Об условиях накопления меди в осадочных породах.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1932, т. 10, № 2.
Архангельский А. Д., Копченова Е. В. К познанию химического состава железных руд СССР, ОНТИ, 1935.
Архангельский А. Д., Блохин А. А., Меннер В. В., Осипов С. С., Соколов М. И., Чепиков К. Р. Краткий очерк геологического строения и нефтяных месторождений Керченского полуострова.— Труды Главн. геолого-развед. управл. ВСНХ, 1930, вып. 13.
Аршинов В. В. Алюминиевые руды и возможности их нахождения в России. Пг., 1916.
Аршинов В. В. Асфальтиты и асфальтовые пиробитумы.— В кн. «Минеральное сырье», 1931, № 2.
Бадалов С. Т. О ванадиевых разновидностях турмалина и граната.— Зап. Всес. мин. об-ва, 1951, т. 80, вторая серия, вып. 3.
Бакун Н. Н., Володин Р. П., Кренделев Ф. И. Основные особенности геологического строения Удоканского месторождения медистых песчаников и направление его дальнейшей разведки. Изв. вузов, серия Геология и разведка, 1958, № 5.
Балашов Н. И. Уфертит — новый минерал из группы давидита.— Бюлл. НТИ МГ и ОН СССР, № 2, 1961.
Баранов Ю. Е. Редкие элементы в пестроцветных формациях.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 3. Изд-во «Наука», 1966.
Бардоши Д. Геология бокситовых месторождений Венгрии.— Изв. АН СССР, серия геол., 1957, № 9.
Батулин С. Г., Головин Е. А., Зеленова О. И., Каширцева М. Ф., Комарова Г. В., Кондратьева И. А., Лисицын А. К., Перельман А. И., Сидельникова В. Д., Черников А. А., Шмариович Е. М. Экзогенные эпигенетические месторождения урана. М., «Атомиздат», 1965.
Батурин В. П. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. Изд-во АН СССР, 1947.
Бацанов С. С. Структурная рефрактометрия. Изд. МГУ, 1959.
Безруков П. Л. Геологическое строение фосфоритоносного бассейна Каратау и основные результаты геологопоисковых работ. В кн. «Фосфориты Каратау». Изд-во КазАН ССР. Алма-Ата, 1954.
Белов Н. В. Структурная кристаллография. Изд-во АН СССР, 1951.
Белоусов А. К. Геологическое строение и условия залегания железных руд Муромского и Выксунского районов Нижегородского края.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1933, № 3.
Бенеславский С. И. Минералогия бокситов (Критерии оценки качества и технол. свойств бокситовых руд по их веществ. составу). Госгеолтехиздат, 1963.
Берг Г. Геохимия месторождений полезных ископаемых. ОНТИ, 1937.
Бергман Г. Г. Ванадий в нефтепродуктах и битуминозных породах.— Докл. АН СССР, 1940, т. XXIX, № 2.
Берлинг Н. И. Получение ванадия из ванадийсодержащих железных руд.— Горный журнал, 1925, № 3.
Бетехтин А. Г. О генетических типах марганцевых месторождений.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 4.
Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. Изд-во АН СССР, 1946.
Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
Билибин Ю. А. Основы геологии россыпей. Изд-во АН СССР, 1955.
Богданов А. А. Основы геологического строения Каировского нефтяного месторождения.— Нефтяное хозяйство, 1934, № 2.
Богданович К. И. Рудные месторождения. СПб., 1912—1913, т. I—II.
Богданович К. И., Ненадкевич К. А. Ванадий. КЕПС. СПб., 1919, т. IV, вып. 14.
Богомолов А. И. Катализ и его значение в генезисе нефти и битумов.— В сб. «Происхождение нефти». Гостоптехиздат, 1955.
Бок И. И. О генетической классификации месторождений полезных ископаемых поверхностного происхождения.— В сб. научн. трудов Каз. горно-металл. ин-та. Алма-Ата, 1959, № 18.
Бокий Г. Б., Белов Н. В. Рентгенографическое исследование структуры соли Жерара.— Изв. сектора платины и других благородных металлов, 1947, вып. 20.
Бондаренко Н. Г. Некоторые вопросы геологии россыпей. Магадан, 1957.
Борисенко Л. Ф., Борисенко Е. И. Волконскоит из красноцветов Прикамья.— Труды мин. музея им. А. Е. Ферсмана. Изд-во АН СССР, 1962, вып. 13.
Борисенко Л. Ф., Сердобова Л. И. О распределении титана, ванадия, хрома и никеля в гипербазитах платиноносного пояса (Урал).— Геохимия, 1965, № 3.
Борисенко Л. Ф., Щербина В. В. Закономерности распределения скандия и ванадия в изверженных горных породах и слагающих их минералов.— В кн. «Геохимия редких элементов». М., 1959.
Боровиков Л. И. Нижний палеозой Джезказган-Улутауского района западной части Центрального Казахстана. ГОНТИ, 1955.

Боушка В., Гопек И. О концентрации элементов-примесей в твердых каустобиолитах угольного ряда некоторых областей Чехословакии.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1962, № 16.
Брод И. О., Еременко Н. А. Основы геологии нефти и газа. Гостоптехиздат, 1957.
Бродская Н. Г., Холодов В. Н. О возможности рифогенного происхождения доломитов фосфоритоносной толщи Малого Каратау.— Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 6.
Бушинский Г. И. Петрография и некоторые вопросы генезиса актюбинских фосфоритов.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1938, т. 16, № 4.
Бушинский Г. И. О генетических типах бокситов.— В сб. «Бокситы, их минералогия и генезис». Изд-во АН СССР, 1958а.
Бушинский Г. И. Об условиях образования бокситов и о закономерностях размещения бокситовых месторождений.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», ч. 1. Изд-во АН СССР, 1958б.
Бушинский Г. И. О стилолитах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 8.
Бушинский Г. И. Древние фосфориты Азии и их генезис.— ИГН АН СССР, вып. 149. Изд-во «Наука», 1966.
Вагер Л. Р., Митчелл Р. Л. Предварительные данные о распределении редких элементов в породах интрузии Скаергаард, Гренландия.— В кн. «Редкие элементы в изверженных горных породах и минералах». ИЛ, 1952.
Ван Тайл Ф. М., Паркер Б. Г., Скитерс Х. У. Миграция и аккумуляция нефти и природного газа. Перев. с англ. ИЛ, 1948.
Варенцов И. М., Формозова Л. Н. Осадочные руды железа и марганца (Опыт геохим. и формационного исследования). Изд-во АН СССР, 1962.
Варенцов И. М., Базилевская Е. С., Белова И. В., Семенова Е. Г. Особенности распределения Ni, Co, Cu, V, Cr в рудах и вмещающих отложениях Южно-Украинского марганцерудного бассейна.— В сб. «Марганцевые рудные месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
Вахрушев Г. В. К поискам редких элементов в Башкирии.— Учен. зап. СГУ, т. XV, вып. 1.
Вебер В. В. Вопросы нефтеобразования по данным изучения современных морских осадков. Изд-во АН УССР, 1955.
Ведеполь К. Г. Геохимическое и петрографическое исследование «медистого сланца» в северо-западной Германии.—В сб. «Химия земной коры», 1964, т. II.
Вернадский В. И. Очерки геохимии. Госиздат, 1927.
Вернадский В. И. Очерки геохимии. Госиздат, 1934.
Вернадский В. И. Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги. Из лекций В. И. Вернадского в Моск. ун-те, изд. 4, перер. С. М. Курбатовым и В. И. Вернадским. ОНТИ, 1937.
Виноградов А. П. Исследование о нахождении ванадия.— Труды Биогеохим. лабор. АН СССР. М.-Л., 1932.
Виноградов А. П. О происхождении ванадия в нефтях и твердых битумах.— В кн. «Акад. В. И. Вернадскому к 50-летию научной и педагогической деятельности». т. 1. Изд-во АН СССР, 1936.
Виноградов А. П. Химический состав планктона.— Труды Биогеохимической лабор. АН СССР, 1939, т. 5, 47.
Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды.— Успехи химии, 1944, т. 13, вып. 1.
Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре.— Геохимия, 1956, № 1.
Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. Изд-во АН СССР, 1957.
Виноградов А. П. Химическая эволюция Земли. Изд-во АН СССР, 1959.
Виноградов А. П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры.— Геохимия, 1962, № 7.
Виноградов А. П., Бергман Г. Г. Ванадий в нефтях и битумах СССР.— Докл. АН СССР, 1935, т. IV, № 8—9.
Вишняков С. Г. Кремнистые образования в карбонатных породах нижнего и среднего карбона северо-западного крыла Подмосковного бассейна.— Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 4.
Волков А. Н. О латеритном выветривании некоторых верхнедевонских пород в Тихвинском районе.— Труды Всес. геол.-развед. объед., 1934, вып. 351.
Володченкова А. И., Мелентьев Б. Н. Фазовый анализ и его применение к изучению апатито-нефелиновых пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1941, вып. 1.
Воробьев А. Л. Ванадий и никель в верхнесилурийских углях Алайского и Туркестанского хребтов.— Докл. АН СССР, 1940, т. XXVIII, № 3.
Гамалеев И. Е., Хамрабаев И. Х. Ванадий и молибден в силурийских отложениях гор Мальгузар, Нуратау и Тамды.— Узб. геол. ж., 1958, № 2.
Германов А. И. Геохимические и гидродинамические условия возникновения эпигенетической урановой минерализации в нефтеводоносных горизонтах.— Геохимия, 1961, № 2.

Германов А. И. Уран в природных водах.— В кн. «Основные черты геохимии урана». Изд-во АН СССР, 1963.
Германов А. И., Батулин С. Г., Волков Г. А. и др. Некоторые закономерности распределения урана в подземных водах.— В кн. «Ядерное горючее и реакторные металлы». М., «Атомиздат», 1959.
Гиммельфарб Б. М. К вопросу о возрасте фосфоритов Каратау.— Докл. АН СССР, 1950, т. 72, № 2.
Гиммельфарб Б. М. Краткая характеристика фосфоритных месторождений Кок-Су и Ак-Сай.— В кн. «Фосфориты Каратау». Алма-Ата. Изд-во АН Каз. ССР, 1954.
Гиммельфарб Б. М. Закономерности тектонического размещения фосфоритовых месторождений в СССР.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. 1. Изд-во АН СССР, 1958.
Гинзбург И. И. Опыт разработки теоретических основ геохимических методов поисков руд цветных и редких металлов. ГОНТИ, 1957.
Гинзбург И. И., Рукавишникова И. А. Минералы коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
Глаголева М. А. Закономерности распределения элементов в современных осадках Черного моря.— Докл. АН СССР, 1961, № 1.
Глебовская Е. А., Волькенштейн М. О. Спектры порфиринов в нефтях и битумах.— Журн. общей химии, 1948, т. 18, вып. 8.
Годлевский М. Н. Материалы по минералогии бурых железняков Хоперского района.— Труды Всес. геол.-развед. объед., 1932, вып. 199.
Головин Е. А. О двух группах экзогенных процессов в урановых месторождениях.— Литология и полезные ископаемые, 1965, № 2.
Гольдшмидт В. М. Сборник статей по геохимии редких элементов. ГОНТИ, 1938.
Горецкий Ю. К. Закономерности размещения и условия образования основных типов бокситовых месторождений.— Труды ВНИИМС, новая серия, 1960, вып. 5.
Горецкий Ю. К., Терентьева К. Ф., Пасова Ф. Г. О бокситах некоторых месторождений Гвинейской республики.— Мин. сырье, 1963, вып. 7.
Горецкий Ю. К., Терентьева К. Ф., Орлова П. В., Пасова Ф. Г., Яковлева М. Н. Условия образования и закономерности размещения бокситовых месторождений.— В сб. «Научно-технич. информация Мин-ва геол. и охр. недр СССР». Госгеолиздат, 1956.
Горшкова Т. И. Химико-минералогическое исследование Баренцова и Белого морей.— Труды ГОИН, 1931, № 1—3.
Готман Я. Д. Петрография и минералогия Агалыкского урано-ванадиевого месторождения (Средняя Азия).— Изв. АН СССР, серия геол., 1937, № 2.
Громов Ю. Я., Суханов Р. И. Ванадий в кембрийских породах Южного Приморья.— Бюлл. ин-та информ. Мин-ва геол. и охр. недр СССР, 1958, № 1.
Губкин И. М. Учение о нефти. ОНТИ, 1937.
Гуляева Л. А. Ванадий и никель в нефтях девона.— Труды Ин-та нефти АН СССР, 1952, т. 73, № 2.
Гуляева Л. А. Микроэлементы нефтей и битумов перми и карбона Урало-Поволжья.— Труды Ин-та нефти АН СССР, 1954, т. 8.
Гуляева Л. А., Иткина Е. С. Галогены и ванадий, медь и никель в углях.— Геохимия, 1962, № 4.
Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л. Выделение генетических типов отложений как основа литогенетических исследований угленосных толщ.— Труды Ин-та геол. наук АН СССР, 1947, вып. 90, учебная серия № 2.
Давыдова Т. Н., Гольдштейн Ц. Л. Генезис осадков и палеогеография начала ордовика северной части Советской Прибалтики. Межд. геол. конгр., XXI сессия, докл. сов. ученых. Госгеолтехиздат, 1960.
Данчев В. И., Ольха В. В. Некоторые вопросы генезиса уранового оруденения в связи с изучением эффективной пористости рудосодержащих карбонатных пород.— Изв. АН СССР, серия геол., 1959, № 7.
Деменкова П. Я. К вопросу о связи ванадия и никеля с нефтями девонских отложений Волго-Уральской области.— Труды ВНИГРИ, 1955, вып. 82.
Деменкова П. Я. Связь ванадия и никеля с компонентами нефтей из третичных отложений Албании.— Труды ВНИГРИ, геол. сб., 1956, т. 95, № 2.
Деменкова П. Я., Захаренкова Л. Н., Курбатская А. П. О связи ванадия и никеля с компонентами нефтей Волго-Уральской области.— Труды ВНИГРИ, 1958, вып. 117.
Добрянский А. Ф. Геохимия нефти. Гостоптехиздат, 1948.
Дричек С. В., Черноусов К. В. Получение ванадиевых шлаков на Керченском метзаводе им. Войкова. ЛИТ первой конференции по ферросплавам, 1933, вып. XIX.
Дудкин О. Б., Козырева Л. В., Померанцева Н. Г. Минералогия апатитовых месторождений Хибинских тундр Кольск. фил. АН СССР. Изд-во «Наука», 1964.
Дудыкина А. С. Парагенетические ассоциации элементов-примесей в касситеритах различных типов оловорудных месторождений.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28.
Енцов Г. И., Игнатьева Н. А., Старков И. П. К геолого-петрографической характеристике волконскоитовых месторождений Прикамья.— Зап. Всес. мин. об-ва, вторая серия. 1952, ч. 81, вып. 3.

Епифанов Б. П. Железные руды.— В сб. «Материалы по геол. и полезн. ископ. центр. районов Европ. части СССР», 1961, т. IV.
Ершов В. М. Редкоземельные элементы в углях Кизеловского каменноугольного бассейна.— Геохимия, 1961, № 3.
Ефимов И. А., Косинцева Л. Г. Материалы по минералогии и геохимии в породах эклогитовой формации рифея Кокчетавского антиклинория (Северный Казахстан).— Труды Каз. НИИ мин. сырья, 1962, № 7.
Ефремов Н. Е. К генезису железорудных месторождений Керченского и Таманского полуостровов.— Сов. геология, 1938, № 5.
Жемчужников Ю. А. Общая геология ископаемых углей. Углетехиздат, 1948.
Жердева А. Н., Абдулевич В. К. Минералогия титановых россыпей.— Труды ВИМС. Изд-во «Недра», 1964, вып. 11.
Залесский М. Д. Угли и основания их классификации по их строению и генезису.— Изв. Сапрон-комитета, 1928, вып. 4.
Залманзон Э. С. Малые элементы в разрезах Воронежской области.— В кн. «Вопросы литологии и стратиграфии СССР». М.— Л., Изд-во АН СССР, 1951.
Захаров Е. Е. К вопросу о классификации месторождений полезных ископаемых.— Изв. АН СССР, 1953, № 5.
Зеленов К. К. Вынос растворенного алюминия термальными водами Курильской гряды и некоторые вопросы образования геосинклинальных месторождений бокситов.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 3.
Зеленов К. К. Подводный вулканизм и его роль в образовании осадочных пород.— Труды ИГН АН СССР, 1963, вып. 81.
Зеленов К. К. Некоторые особенности подводного вулканизма на примере вулкана Бану-Вуху (Индонезия).— В сб. «Вулканогенно-осадочные формации и полезные ископаемые». Изд-во «Наука», 1965.
Земятченский П. А. Железные руды центральной части Европейской России.— Труды СПб. об-ва естеств. Отд. геол. и минерал., 1889, т. 20.
Зильберминц В. А. Урано-ванадиевые месторождения близ Самарканда. (Тадж.-Памирск. эксп. 1934 г.). М.— Л., 1935а.
Зильберминц В. А. К вопросу о нахождении ванадия в ископаемых углях.— Докл. АН СССР, 1935б, т. 3, № 3.
Зильберминц В. А., Безруков П. Л. О распространении ванадия в мезозойских угленосных отложениях Южного Урала.— Изв. АН СССР, отд. математ. и естеств. наук, 1936.
Зильберминц В. А., Кострыкин В. М. и др. О распространении ванадия в ископаемых углях.— Труды ВНИИМС. ОНТИ, 1936, вып. 87. М.— Л.
Зильберминц В. А., Рожкова Е. В. Распространение V, As и Mn в керченских железных рудах.— Мин. сырье, 1928, № 5.
Золотарев Б. П. Акцессорные минералы некоторых массивов ультраосновных щелочных пород Кольского полуострова.— Труды ИМГРЭ, 1963, вып. 15.
Зульфугарлы Д. И. Распространение микроэлементов в каустобиолитах, организмах, осадочных породах и пластовых водах. Изд. Азерб. ун-та. Баку, 1960.
Иванова В. П. Физико-химическое исследование волконскоита (предварит. сообщ.).— Труды II совещ. по экспер. минер. и петр. Изд-во АН СССР, 1937.
Ипполито Ф. Современное состояние разведки урана в Италии. Материалы 1-й Межд. конф. по мирному исп. атомн. энергии, т. 6. Госгеолтехиздат, 1958.
Ирдли А. Структурная геология Северной Америки. ИЛ, 1954.
Каген Э., Уоттон В. О. Минералогия редких металлов. ОНТИ, НКТП, 1933.
Казаков А. В. Химическая природа фосфатного вещества фосфоритов и их генезис. 1. Система CaO_5—P_2O_5—H_2O в полях низких концентраций.— Труды НИИ Уд. и Инсектофунгисидов, вып. 139, 1937.
Казаков А. В. Фосфоритные фации. Происхождение фосфоритов. Л.— М., ГОНТИ, 1939.
Казанский Ю. П. Верхнемеловая оолитовая железорудная формация Центрального Приобья.— Труды 21-го Межд. геол. конгресса, 1960.
Калиненко В. В., Шумихина И. В., Гусарева А. И. Марганценосные отложения Лабинского месторождения и распределение в них ванадия, хрома, никеля, кобальта, меди.— В сб. «Марганцовые рудные месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
Калицкий К. П. Нефтяные месторождения Казанской, Уфимской и Самарской губернии.— Изв. Геолкома, 1920, т. 39, № 3—6.
Карцев А. А., Шугрин В. П. Геохимические методы исследований при поисках нефти и газа. Изд-во «Недра», 1964.
Кассин Н. Г. Вулканизм и явления метаморфизма.— В сб. «Геология СССР», Вост. Казахстан. ГИГЛ, 1941, т. XX, ч. 1.
Катушенок И. И. О месторождениях ванадистых титаномагнетитов на Курильских островах.— Сообщ. Сахал. компл. НИИ, 1959, вып. 7.
Катченков С. М. О некоторых общих закономерностях накопления минеральных элементов в нефти и каменном угле.— Докл. АН СССР, 1952, т. 6, вып. 2.
Катченков С. М. Опыт корреляции геологических разрезов по данным спектрального анализа. Гостоптехиздат, 1953.

Катченков С. М. Малые элементы в осадочных породах и нефтях. Гостоптехиздат, 1959.
Катченков С. М., Флегонтова Е. И. Малые элементы в девонских отложениях Волго-Уральской области по данным спектрального анализа.— Труды ВНИГРИ, 1955, № 83.
Каширцева М. Ф. Распространение малых элементов в медных песчаниках Западного Приуралья.— Сов. геология, 1962, № 7.
Келлер Б. М., Королев В. Г., Крылов И. Н. К расчленению верхнего протерозоя Тянь-Шаня.— Изв. АН СССР, серия геол., 1965_1, т. 4.
Келлер Б. М., Королев В. Г., Крылов И. Н. К расчленению верхнего протерозоя Тянь-Шаня.— Изв. АН СССР. 1965_2, № 4.
Келли. Распределение урана на плато Колорадо.— В сб. «Материалы Межд. конф. по мирному использ. атомной энергии», т. 6. Изд-во ООН, 1955.
Кинг Д. В. Лигниты с высоким содержанием урана в округе Хартинг Южная Дакота.— В сб. «Материалы Межд. конф. по мирному использ. атомной энергии», т. 6. Женева, 1958.
Кириллов Е. М. О содержании в золе углей Кизеловского бассейна элементов-примесей и некоторых закономерностях их распространения.— Инф. бюлл. Уральск. геол. упр., 1958, № 5—6.
Киселев Г. Н. Новые данные по Аккермановскому месторождению природно-легированных железных руд.— В кн. «Кора выветривания», 1963, вып. 5.
Кленова М. В. Геология моря. Учпедгиз, 1948.
Книппер А. Л. О стратиграфии нижнепалеозойских отложений Южного Улутау (Центр. Казахстан).— Сов. геология, 1959, № 10.
Князев В. А. Об увязке угольных пластов Богословского и Веселовского месторождения по данным спектральных анализов.— Труды Свердл. горн. ин-та им. Вахрушина, 1960, т. 37.
Коновалов Г. С., Иванова А. А., Колесникова Т. Х. Рассеянные и редкие элементы, растворенные в воде и содержащиеся во взвешенных веществах главнейших рек СССР.— В сб. «Геохимия осадочных пород и руд». Труды VII Всес. литол. совещ. АН СССР. Изд-во «Наука», 1967.
Константов С. В., Кечек Г. А., Белорусов В. В., Красильников Л. В. Керченские железорудные месторождения.— Труды Всес. геол.-развед. объед., 1933, вып. 325.
Копченова Е. В. Озерные и болотные руды Кончеозерского и Сегозерского районов.— Труды Ин-та геол. и минер., 1934, вып. 3.
Коршунов Б. Г. Ванадий.— В сб. «Химия редких и рассеянных элементов», т. 1. Изд-во «Высшая школа», 1965.
Котляр В. Н., Кристальный Б. В. Месторождения тория в капиталистических странах. Госгеолтехиздат, 1958.
Краускопф К. Осадочные месторождения редких металлов. ИЛ, 1958.
Краускопф К. Факторы, контролирующие концентрацию тринадцати редких металлов в морской воде.— В сб. «Геохимия литогенеза». ИЛ, 1963.
Крашенинников Г. Ф. Условия накопления угленосных формаций СССР. Изд. МГУ, 1957.
Крейтер В. М., Красиков В. И. Геология месторождений цветных металлов.— В сб. «Цветная металлургия Центральной и Восточной Германии», 1947.
Кропоткин П. Н. Проблема происхождения нефти.— Сов. геология, 1955, № 47.
Кротов Б. П. Классификация, номенклатура и признаки экзогенных месторождений.— Труды конф. по генезису руд, железа, марганца и алюминия. Изд-во АН СССР, 1937.
Кротов Б. П. Генетическая классификация гипергенных рудных месторождений.— Докл. АН СССР, 1953, т. 93, № 2.
Кротов Б. П., Теодорович Г. И., Калганов М. И. и др. Халиловские месторождения комплексных железных руд. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1942.
Кротова В. А. Роль гидрологических факторов в образовании, сохранности и разрушении нефтяных залежей. Гостоптехиздат, 1957.
Крыжановский В. И. Месторождения волконскоита Вятской и Пермской губернии.— Труды Ин-та прикл. мин., 1928, вып. 36.
Крыжановский В. И. Геохимия месторождений шунгита.— Минеральное сырье, 1931, № 10—11.
Кудрявцев П. А. Глубинные разломы и нефтяные месторождения. Гостоптехиздат, 1963.
Кузнецов И. Г. Месторождения битуминозных известняков Балкарии.— Изв. Геолкома, 1928, № 8, 47.
Кухаренко А. А. Моноклинные пироксены щелочно-ультраосновных пород Кольского полуострова.— Учебн. зап. Ленигр. гос. ун-та, серия геол., 1962, вып. 13, № 312.
Лабунцов А. Н. Коллоидные минералы из Северного Каратау.— Труды мин. музея АН СССР, 1950, вып. 2.
Лазаренко А. А. Распределение малых элементов в осадках Днепра, Припяти, Десны и Оки.— Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5.
Ларсен Е., Берман Г. Определение прозрачных минералов под микроскопом. Изд-во «Недра», 1965.

Латыш И. К., Фоминых В. Г. Минеральный состав и условия локализации титано-магнетитовых руд Висимского месторождения на Среднем Урале.— Труды горно-геол. ин-та АН СССР, Уральск. фил. АН СССР, вып. 50. Свердловск, 1960.
Левина С. Д. К вопросу о минералогии Новокиевского железорудного месторождения Халиловского района.— Труды МГРИ, 1939, т. 15.
Леворсен А. И. Геология нефти. Гостоптехиздат, 1958.
Летников Ф. А. и др. К геохимии редких элементов в эффузивных породах.— Труды лаб. палеовулканологии, Каз. ИМС, 1964, вып. 3.
Линдгрен В. Минеральные месторождения. ОНТИ, 1934.
Литвинов В. Л., Соломин Ю. С. Классификация и корреляция гранитных пород по редким и рассеянным элементам, входящим в состав породообразующих минералов.— Геол. и геофиз. Сибирск. отд., 1962, № 6.
Литвиненко А. У. До генезису кімерійських залізистих відкладів.— Геол. ж. АН УССР, 1953, т. 13, вып. 2.
Литвиненко А. У. К минералогии биоморфоз в связи с генезисом железных руд Приазовского бассейна.— Труды Львовск. гос. ун-та. Вопросы минер. осадкообр., 1956, кн. 3—4.
Лукашев К. И. Ресурсы минерального сырья в капиталистических странах (топливно-энергетическое сырье и металлические полезные ископаемые). Внешторгиздат, 1953.
Лукашев К. И. Редкие металлы и их использование в промышленности.— Изд-во АН БССР, 1956.
Лурье А. М. Меденосность осадочного чехла Русской платформы.— В сб. «Рудоносность Русской платформы», 1965.
Лурье И., Дричек С. Извлечение ванадия из керченского чугуна.— Материалы I всес. конф. по ферросплавам, 1933, вып. XIX.
Лучицкий В. И. Керченский железорудный район.— Труды ЦУПР, 1922, вып. 1.
Людоговский Г. И. Ванадий.— В сб. «Требования промышленности к качеству мин. сырья». Госгеолтехиздат, 1960, вып. 63.
Маймин З. Л. Некоторые результаты работ по изучению условий образования нефти.— В сб. «Об условиях образования нефти». Гостехиздат, 1955.
Макарычев Г. И. Стратиграфия протерозойских и нижнепалеозойских отложений Большого Каратау.— Бюлл. МОИП, отд. геол., 1957, т. 32, вып. 4.
Мак-Кельви, Карсуэлл. Уран в формации «Фосфориа».— В сб. «Мирное использ. атомной энергии», т. 6. Материалы Межд. конф. в Женеве, 1955.
Мак-Кельви В., Эверхарт Д., Гаррельс Р. Происхождение урановых месторождений. В сб. «Проблемы рудных месторождений». ИЛ, 1958.
Мак-Клейн Л., Балвинкель Е., Хьюггингс Дж. Химия карбонатных соединений урана.— В кн. «Химия ядерного горючего». Госхимиздат, 1956.
Малаховский В. Ф. Геохимия и основные вопросы генезиса гипергенных керченских железных руд.— Труды Львовск. гос. ун-та, 1956, кн. 3—4.
Малиновский М. Ф. О сульфидоносных фосфоритах Подолии.— Зап. всес. мин. об-ва, 1955, ч. 94, вып. 1.
Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. Госгеолтехиздат, 1957.
Малявкин С. Ф. Боксит.— В кн. «Курс нерудных месторождений», ч. 1. Месторождения минерального сырья. ОНТИ, Новосибирск, 1934.
Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. Изд-во «Наука», 1964.
Марковников В. В., Оглоблин В. Н. Исследование кавказской нефти. ЖРФХО, 1883, т. 14, № 4.
Мархинин Е. К., Сапожникова А. М. О содержании Ni, Co, Cr, V и Cu в вулканических породах Камчатки и Курильских островов.— Геохимия, 1962, № 4.
Миллер В. Я. Обогащение хромсодержащих бурых железняков Серовского района. Комплексное использование бурохромовых руд Серовского месторождения. Сводка совнархоза, 1959.
Миропольский Л. М. О распределении ванадия в каустобиолитах Татарии.— Изв. АН СССР, 1939, № 3.
Миропольский Л. М. О классификации экзогенных месторождений металлических и неметаллических полезных ископаемых.— Учен. зап. Казан. гос. ун-та им. Ульянова—Ленина, 1941, т. 101, кн. 1.
Миропольский Л. М. Топогеохимическое исследование пермских отложений в Татарии. Изд-во АН СССР, 1956.
Миропольский Л. М. Медные руды в пермских отложениях Татарской АССР и их генезис.— Учен. зап. Казан. гос. ун-та. им. Ульянова—Ленина, 1960, т. 98, кн. 1.
Михайлов В. В., Шаврин С. В. Об использовании курильских титаномагнетитовых песков в черной металлургии.— Сообщ. Сахалинск. компл. НИИ, 1959, вып. 7.
Москевич М. М. Ванадий.— В сб. «Минеральные ресурсы капиталистических стран». Госгеолтехиздат, 1959.
Муратов М. В. Тектоника и история развития альпийской геосинклинальной области юга Европейской части СССР и сопредельных стран. Тектоника СССР, т. II. Изд-во АН СССР, 1949.

Нагорский М. П. Западно-Сибирский железорудный бассейн.— Сов. геология, 1958, № 9.
Назаренко В. А. Содержание ванадия, бериллия и бора в золах ископаемых каменных углей.— Труды Биохим. лабор. АН СССР, 1937, т. IV.
Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Калориметрическое определение ванадия при помощи каталитической реакции.— Журн. аналит. химии, 1955, т. 10, № 1.
Некрасов Б. В. Курс общей химии. Для химических специальностей вузов. Изд. 11. Госхимиздат, 1954.
Нечаев А. Верхне-пермские отложения. Геология России, т. II, ч. V. Л. изд. Госгеолкома, 1921.
Нечаев Ю. А. Пермские медистые песчаники как комплексные руды.— Бюлл. НТИ МГиОН СССР, 1960, № 4 (28).
Обручев В. А. Принципы классификации рудных месторождений.— Вестн. моск. гор. акад., 1922, т. 1, № 1.
Обручев В. А. Рудные месторождения, НКТП, 1935.
Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Госгеолтехиздат, 1955.
Ожиганова О. И. О петрографо-минералогическом изучении углевмещающих пород буроугольных месторождений Предуральской депрессии.— Сов. геология, 1955, сб. 46.
Орлов Н. А. О велиховите.— В кн. «Химия твердого топлива». 3, 5, 1932.
Орлов Н. А., Успенский В. А. Ванадий в битумах.— Природа, 1933, № 7.
Орлов Н. А., Успенский В. А. Минералогия каустобиолитов. Изд-во АН СССР, 1963.
Орлова Е. В. Фосфоритоносные бассейны зарубежных стран. Минер. ресурсы заруб. стран.— ГИГЛ, 1951, вып. 19.
Остроумов Э. А., Волков И. И. К вопросу о взаимосвязи фосфора, ванадия и органического вещества в отложениях Черного моря.— Геохимия, 1957, № 6.
Остроумов Э. А., Силина О. М. О некоторых закономерностях распределения ванадия в современных морских отложениях.— Докл. АН СССР, 1952, т. XXXVI, № 2.
Пейве А. В. Тектоника североуральского бокситового пояса. Изд. Моск. об-ва испыт. природы, 1947.
Передериев В. А. Некоторые вопросы геологии верхнепермских отложений Среднего Прикамья.— Докл. АН СССР, новая серия, 1945, т. XX, № 3.
Перельман А. И. Очерки геохимии ландшафта. Географиздат, 1955.
Перельман А. И. Геохимия эпигенетических процессов. Изд-во «Недра», 1965.
Перельман А. И., Борисенко Е. Н. Очерки геохимии меди в зоне гипергенеза.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1962, вып. 70.
Петелин В. П., Остроумов Э. А. Геохимия донных осадков Охотского моря.— В сб. «Современные осадки морей и океанов», 1961.
Петров В. М., Шестакова Г. Г. Об осадочной концентрации молибдена в терригенных отложениях палеозоя верховьев р. Коксу (Пскемский хребет).— В кн. «Геология и полезные ископаемые Узбекистана». Ташкент, 1964.
Поляков А. Ю. Основы металлургии ванадия. Металлургиздат, 1959.
Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород, т. 1. Изд-во АН СССР, 1951.
Пономарев А. И., Рабина Л. Л. Калориметрический ферродипиридиновый метод определения ванадия в железных рудах.— Заводская лаборатория, 1955, т. XXI, № 8.
Порфирьев В. Б. Проблема нефте-газонакопления в свете современных данных. Гостоптехиздат, 1941.
Потемкин К. В., Спицын А. Н. Редкие элементы в россыпях зарубежных стран. Изд-во АН СССР, 1963.
Преображенский И. А. Определение пористости несыпучих пород.— Азерб. нефт. хоз-во, 1938, № 1 (109).
Прошляков Б. К. Ванадий в нефтеносных карбонатных породах палеогена Северной Ферганы.— Докл. АН СССР, 1958, т. 119.
Пустовалов Л. В. Волконскоит.— Труды Ин-та прикл. мин., 1928, вып. 36.
Пустовалов Л. В. Петрография осадочных пород, т. 1—2. Гостоптехиздат, 1940.
Пустовалов Л. В. Краткая характеристика главнейших типов осадочных железных руд.— В сб. «Железорудная база черной металлургии СССР». Изд-во АН СССР, 1957.
Пустовалов Л. В. Изученность и геологические перспективы рудоносности осадочного чехла Русской платформы.— В сб. «Рудоносность Русской платформы», 1965.
Пустовалов Л. В. и др. Генезис липецких и тульских руд.— Труды Всес. геол.-разв. об-ва, 1933, вып. 285.
Пустовалов Л. В., Холодов В. Н. Хром.— В сб. «Металлы в осадочных толщах». Изд-во «Наука», 1964.
Пушкина З. В. К геохимии Усинского марганцевого месторождения.— Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 1.
Пятницкий П. П. Ванадий и законы его распределения в минеральных и горных породах. Укр. отделение ВИМС. Киев, 1936.
Радченко О. А., Шешина Л. С. О первичном типе нефти в период формирования нефтяной залежи.— Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 3.

Разумная Е. Г. Изучение распределения молибдена и ванадия в углисто-кремнистых сланцах методом центрифугирования.— В сб. «Современные методы минералогического исследования горных пород». Госгеолиздат, 1957.
Рассел У. Л. Основы нефтяной геологии. Гостоптехиздат, 1958.
Рожков И. С. Морфологические и генетические типы россыпей четвертичного возраста и их сравнительная ценность.— В сб. «Материалы по геологии цветных, редких и благородных металлов». ЦНИГРИ, 1953, вып. 2.
Ромм И. И. О содержании ванадия в твердых битуминозных породах Урала.— Докл. АН СССР, 1946а, т. 51.
Ромм И. И. О содержании ванадия в твердых битумах и битуминозных породах Урало-Поволжья.— Докл. АН СССР, 1946б, т. 51, № 1.
Ронов А. Б. Общие тенденции в эволюции состава земной коры, океана и атмосферы.— Геохимия, 1964, № 8.
Рухин Л. Б. Основы литологии. Гостоптехиздат, 1953.
Самарин А. М., Поляков А. Ю., Сухоруков А. И. Производство феррованадия в Германии.— Бюлл. Центр. ин-та информации МГМ СССР, 1946, № 15.
Самойлов Я. В. К минералогии фосфоритных месторождений.— Труды Комм. моск. с.-х. ин-та, серия 1, 1911—1915, т. 3—7.
Самойлов Я. В. Биолиты. НХТИ ВСНХ, 1929.
Сапожников Д. Г. О стадиях осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955, № 2.
Сатпаева Т. А. Минералогические особенности месторождений типа илистых песчаников. Изд-во АН Каз. ССР, 1958.
Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1951.
Седякин Ф. И. Геолого-петрографическая характеристика берегов р. Камы между гг. Осой и Сарапулом.— Учен. зап. Пермск. ун-та (к XVII сесс. геол. конгр.), 1937, ч. 1.
Сердюченко Д. П. Хромовые нонтроиты и их генетические отношения к змеевикам.— Зап. Всес. мин. об-ва, вторая серия, 1933, ч. 62.
Сердюченко Д. П. Минералы коры выветривания на змеевиках реки Малки.— В сб. «Кора выветривания». Изд-во АН СССР, 1952, вып. 1.
Сердюченко Д. П. Генетические типы осадочно-метаморфических железных руд в докембрийских толщах Земли. В кн. «Прикладная геология. Вопросы металлогении».— Госгеолтехиздат, 1960.
Сердюченко Д. П., Глебов А. В. Железо.— В кн.: «Металлы в осадочных породах», т. 1. Изд-во «Наука», 1964.
Скорнякова Н. С. Донные отложения северо-восточной части Тихого океана.— Труды ин-та океанол. АН СССР, 1961, т. 45.
Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф., Фомина Л. С. Химический состав конкреций Тихого океана.— Океанология, 1962, № 2.
Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана.— Литология и полезные ископаемые, 1964, № 5.
Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
Смольянинов Н. А. Практическое руководство по минералогии. Госгеолиздат, 1948.
Соколов В. А. Ванадиеносные кембрийские отложения в Казахстане.— Вестн. АН Каз. ССР, 1946, № 11.
Соколов В. А. Кембрийское ванадиевое море.— Докл. АН СССР, серия геол., 1947, т. VI, № 1.
Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. Изд-во АН СССР, 1937.
Степанов П. И., Миронов С. И. Геология месторождений каустобиолитов. ОНТИ, 1937.
Стеффенс Ф. М., Макдональд Р. Д. Карбонатное выщелачивание урановых руд.— В кн. «Химия ядерного горючего», Госхимиздат, 1956.
Страхов Н. М. К геохимии V, P и Cu в морских битуминозных породах.— Труды МГРИ им. Орджоникидзе, ОНТИ, 1937, т. VII.
Страхов Н. М. Железорудные фации и их аналогии в истории земли.— Труды ИГН АН СССР, серия геол., 1947, вып. 73, № 22.
Страхов Н. М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования.— Изв. АН СССР, серия геол., 1953, № 5.
Страхов Н. М. Основные черты питания современных внутриконтинентальных водоемов осадочным материалом.— В сб. «Образование осадков в современных водоемах». Изд-во АН СССР, 1954.
Страхов Н. М. Климат и фосфатонакопление.— Геол. рудн. месторожд., 1960, № 1.
Страхов Н. М. Основы теории литогенеза, т. I—III. Изд-во АН СССР, 1960—1963.
Страхов Н. М. Типы накопления марганца в современных водоемах.— Литология и полезные ископаемые, 1965, № 4.
Страхов Н. М. Предисловие. В сб. «Геохимия осадочных пород и руд».— Труды VII Всес. литол. совещания, 1966.
Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа.— Труды ГИН АН СССР, 1959, вып. 23.
Страхов Н. М., Родионова К. Ф., Залманзон Э. Е. К геохимии нефтеносных отложений.— Труды ИГН АН СССР, серия геол., 1955, вып. 155, № 66.

Суслов А. Т. Марганец.— В кн. «Металлы в осадочных породах», т. 1. Изд-во «Наука», 1964.
Суонсон В. Е. Уран в морских черных сланцах США.— В сб. «Мирное использование атомн. энергии», 1958, т. 6.
Сухарина А. Н., Сажин А. Н., Спандершвили Г. И. Горношорский фосфоритоносный район.— Разв. и охрана недр, 1961, № 2.
Танатар И. И. Радиоактивность медистых песчаников Бахмутской котловины и происхождение медных руд.— Южный инженер, 1915, № 10—11.
Теодорович Г. И. Геохимические фации и нефтепроизводящие породы девона Урало-Волжской области.— В кн. «Нефтегазоносность Урало-Волжской области.— Труды совещ. по пробл. нефтегазоносности Урало-Поволжья (10—15 мая 1954 г.). Изд-во АН СССР, 1956.
Теодорович Г. И. Учение об осадочных породах. Гостоптехиздат, 1958.
Теодорович Г. И. и др. Минералого-геохимические фации и условия образования нефтепроводящих терригенных отложений девона Зап. Башкирии и Вост. Татарии. Изд-во АН СССР, 1960.
Терентьева К. Ф. Редкие элементы в бокситах. Геология месторождений редких элементов.— Труды ВИМС, 1959, вып. 6.
Тихомирова Е. С., Черкасова Е. В. О распределении малых элементов в рудах Мангышлакского месторождения марганца.— В сб. «Марганцевые рудные месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
Точилин М. С. Реликтово-метасоматические микроструктуры бурых железняков и их геохимическое значение.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1950, № 4.
Точилин М. С. О карстовом происхождении песчано-глинистых осадков в рудном горизонте Липецкого месторождения и практическое значение вопроса.— Труды Воронежск. гос. ун-та, 1951.
Туаев Н. П. Проблема связи нефтеносности и рудоносности со сланцево-углеродистыми формациями.— Труды ВНИГРИ, геол. сб. 7, вып. 290, 1962.
Тюрин Б. А. Каратауское месторождение урано-ванадиевых руд.— Изв. АН СССР, серия геол., 1944, № 2.
Удодов П. А., Парилов Ю. С. Некоторые закономерности миграции металлов в природных водах.— Геохимия, 1961, № 8.
Уклонский А. С. Парагенезис серы и нефти. Ташкент, 1940.
Успенский В. А. О природе стилолитовых образований в кембрийских известняках Приангарья.— Геохим. сб., 1949, № 1.
Успенский В. А., Радченко О. А. Геохимия битумов.— В кн. «Спутник полевого геолога-нефтяника». Гостоптехиздат, 1952.
Успенская Н. Ю. Некоторые закономерности нефтегазонакопления на платформах. Гостоптехиздат, 1952.
Ферсман А. Е. Геохимия России.— Научное хим.-техн. изд-во, 1922.
Ферсман А. Е. Геохимия, т. I—IV. Госхимтехиздат, 1933—1939.
Ферсман А. Е. Геохимия. Избр. труды. Изд-во АН СССР, 1955, т. III.
Ферсман А. Е. Пегматиты. Избранные труды, т. IV. Изд-во АН СССР, 1960.
Финько В. И. Первичная редкометальная минерализация в продуктах новейшего вулканизма Тихоокеанского пояса.— Проблемы вулканизма, 1964.
Фиолетова А. Ф. О содержании титана, ванадия и циркония в глинах.— Мин. сырье, 1927, № 12.
Фишер Р. П. Ванадиевые месторождения Колорадо и Юта.— В сб. «Карнотитовые месторождения Западных Штатов США». Госгеолиздат, 1946.
Фишер Р. Урано-ванадиево-медные месторождения в районе плато Колорадо — В сб. «Материалы Межд. конф. по мирному использ. атомной энергии», т. 6. Женева, 1958.
Фоминых В. Г., Свяжин Н. В. О составе акцессорных магнетитов и титаномагнетитов щелочных пород Среднего Урала.— Докл. АН СССР, серия геол., 1964, т. 155, № 5.
Формозова Л. Н. Железные руды Северного Приаралья.— Труды ГИН АН СССР, 1959, вып. 20.
Формозова Л. Н. Генезис и формационный характер докембрийских железных руд Северной Швеции.— Труды ГИН АН СССР, 1965, вып. 141.
Фролова Е. К. Литология карбонатных продуктивных горизонтов нижнего и среднего карбона Куйбышевской области.— В кн. «Проблемы нефтеносности карбонатных коллекторов Урало-Поволжья», вып. 2. 1963.
Хейнрих Э. У. Минералогия и геология радиоактивного минерального сырья. Перев. с англ. ИЛ, 1962.
Херасков Н. П. Геология и генезис Восточно-Башкирских марганцевых месторождений.— В сб. «Памяти акад. А. Д. Архангельского». Изд-во АН СССР, 1951.
Херасков Н. П. Геологические формации (опыт определения).— Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. геол., 1952, вып. 5.
Херасков Н. П. Роль тектоники в изучении закономерностей размещения полезных ископаемых в земной коре.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых», т. 1. Изд-во АН СССР, 1958.

Херасков Н. П., Потемкин К. В., Спицын А. Н. Некоторые закономерности образования и размещения россыпных месторождений редких металлов.— В кн. «Закономерности размещения полезных ископаемых. Россыпи», т. 4. Изд-во АН СССР, 1960.
Хесс Ф. Л. Осадочные месторождения урана, ванадия, радия, золота, серебра и молибдена.— В сб. «Геология рудных месторождений западных штатов США». Изд-во ОНТИ, 1937.
Холодов В. Н. К вопросу о происхождении сутуро-стилолитовых швов.— Изв. АН СССР, 1955, серия геол., № 2.
Холодов В. Н. О некоторых критериях первичности или вторичности битумов.— Изв. АН СССР, 1960, серия геол., № 4.
Холодов В. Н. О редких и радиоактивных элементах в фосфоритах.— Труды ИМГРЭ АН СССР, 1963, вып. 17.
Холодов В. Н. Редкие элементы в фосфоритах.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 3. Изд-во «Наука», 1966а.
Холодов В. Н. Редкие элементы в нефтях.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов». т. 3. Изд-во «Наука», 1966.
Холодов В. Н. Урано-селено-ванадиево-рениевые месторождения.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 3. Изд-во «Наука», 1966.
Холодов В. Н. Типы концентраций ванадия в осадочных породах и некоторые вопросы его геохимии.— Геол. рудн. местор., 1967а, т. IX, № 3.
Холодов В. Н. Об эволюции типов концентраций ванадия во времени.— Докл. АН СССР, 1967б, т. 151, № 3.
Холодов В. Н., Корякин А. С. К вопросу о происхождении фосфатных конгломерато-брекчий Малого Кара-Тау.— Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 2.
Холодов В. Н., Корякин А. С. Редкие элементы в бокситах.— В кн. «Геохимия, минералогия и генетические типы месторождений редких элементов», т. 3. Изд-во «Наука», 1966б.
Холодов В. Н., Комарова Г. В., Кондратьева И. А. О влиянии конседиментационной складчатости на процесс карбонатообразования, ст. 1.— Изв. АН СССР, 1956, серия геол., № 4.
Холодов В. Н., Комарова Г. В., Кондратьева И. А. О влиянии седиментационной складчатости на процессе карбонатообразования, ст. 2.— Изв. АН СССР, 1957, серия геол., № 11.
Холодов В. Н., Лисицын А. Н., Комарова Г. В., Кондратьева И. А. Об эпигенетической зональности урановых месторождений в карбонатных породах.— Изв. АН СССР, серия геол., 1961, № 11.
Холодов В. Н., Баранов Ю. Е., Бойко Т. Ф., Бурков В. В., Потемкин К. В. Генетические типы осадочных месторождений редких элементов и климатическая зональность. Сб. «Геохимия осадочных пород и руд», Изд-во «Наука», 1968.
Ченцов И. Г. Вопросы минералогии и геохимии некоторых осадочных урановых рудопроявлений.— В сб. «Вопросы геохимии».— Труды ИГЕМ АН СССР, 1959, вып. 28.
Чердынцев В. В. Распространенность химических элементов. Гостехиздат, 1956.
Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
Шабалин В. В. Строение и состав кембрийского ванадиеносного горизонта хребта Джетым-Тоо.— Зап. Кирг. отд. Всес. мин. об-ва АН Кирг. ССР, вып. 5, Фрунзе. 1965.
Шабалин В. В., Сагындыков К. О ванадиеносных углисто-кремнистых отложениях хребтов. Джетым-Тоо и Кок-Ийрим-Тоо (Тянь-Шань).— Изв. Кирг. ССР, серия естеств. и техн. наук. Фрунзе, 1960, т. 2, вып. 6.
Шатский Н. С. Месторождения твердых битумов (асфальты, асфальтиты, пиробитумы) и геологические условия их образования.— В кн. «Неметаллические ископаемые СССР», т. 2, 1943.
Шатский Н. С. Фосфоритоносные формации и классификация фосфоритовых залежей.— В кн. «Совещание по осад. пор., АН СССР, 1955а, вып. 2.
Шатский Н. С. О фосфоритоносном кульме Карагандинского бассейна.— Изв. АН СССР, серия геол., 1955б, № 3.
Шатский Н. С. Парагенезы осадочных и вулканогенных пород и формаций.— Изв. АН СССР, серия геол., 1960, № 5.
Швецов М. С. К вопросу о номенклатуре, терминологии и классификации осадочных пород.— В сб. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3—4, 1956.
Швецов М. С. Петрография осадочных пород. Госгеолтехиздат, 1958.
Шнюков Е. Ф., Науменко П. И. Марганцево-железные руды Керченского бассейна. Крымиздат, 1961.
Шнюков Е. Ф., Науменко П. И. Киммерийские железные руды вдавленных синклиналей Керченского полуострова. Крымиздат, 1964.
Шоу Д. Р. Значения рудных залежей «ролл» в генезисе урано-ванадиевых месторождений на плато Колорадо.— В сб. «Материалы Межд. конф. по мирному использ. атомной энергии», т. VI. ГОНТИ, 1955.
Штеренберг Л. Е., Нестерова И. Л., Карасева Г. И., Черкасова Е. В. Особенности распределения Ni, Co, Cu, Cr и V в марганцевых рудах и рудовмещающих породах

Чиатурского месторождения.— В кн. «Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. О составе титаномагнетитов Урала.— Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 6.
Штурм Л. Д. Роль сульфатвосстанавливающих бактерий в жизни и истории нефтяных месторождений.— В сб. «Памяти акад. И. М. Губкина». Изд-во АН СССР, 1951.
Шубин В. А. Об открытии ванадия в рудах и продуктах Пермских заводов.— Горн. журнал, 1939, № 7.
Щербаков Д. И. К геохимии Алайского хребта.— Труды Памирской экспедиции, 1931, вып. VII.
Щербина В. В. Об исследовании геохимического распространения ванадия в Хибинском сырье.— Редкие металлы, 1938а, № 4.
Щербина В. В. Отчет о заграничной командировке.— Труды Лом. ин-та геох. кристал. и минер., 1938б, вып. 9.
Щербина В. В. Окислительно-восстановительный потенциал в применении к учению о парагенезисе минералов.— Докл. АН СССР, 1939, т. XXII, № 3.
Щербина В. В. Концентрация и рассеяние химических элементов в земной коре в результате окислительных и восстановительных процессов.— Докл. АН СССР, 1949, № 3.
Щербина В. В. Химия процессов минералообразования в осадочных породах.— В кн. «Вопросы минералогии осадочных образований», кн. 3—4. вып. 74, т. 345, 1956а.
Щербина В. В. Геохимия редких элементов, ч. 1. Госгеолиздат, 1956б.
Эз В. В. Тектоника северо-западной части центрального Кара-Тау.— Советская геология, 1954, № 41.
Эммонс В. Введение в учение о рудных месторождениях. Госиздат, 1925.
Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ, 1935.
Юдович Э. Я. О самостоятельном генетическом типе концентраций редких элементов.— Литология и полезные ископаемые, 1963, № 3.
Юдович Я. Э. О распределении зольности в углях.— Вестн. МГУ, серия геол., 1964, вып. 4, № 3.
Яговкин И. С. Медистые песчаники и сланцы.— Труды Всес. геол.-развед. объед., 1932, вып. 186.
Яковлев Н. Н. К вопросу о происхождении медных руд толщи медистых песчаников Донбасса.— Зап. Всерос. мин. об-ва, серия 2, 1940, ч. 69, вып. 4.
Яницкий А. Л. Олигоценовые оолитовые руды Тургая и их генезис.— Труды ИГЕМ АН СССР, 1960, вып. 37.
Яншин А. А. Геология Северного Приаралья. Изд. Моск. об-ва испыт. природы, 1953.
Яцимирский К. Б. Термохимия комплексных соединений. Киев, 1951.
Almássy Y., Nady Z. A vanadium (V) kalorimetrás micromegaghatározasa aktivalt reakcióval.— Magyar Kemial folyoiral, 1954, 60, N 4.
Argall G. O. The occurence and production of vanadium.— Qiart. Colo. School Mines, 1943, v. 38, N 4, 56 p.
Arrenius G. Pelagis sediments.— University of California, Sfripps Institution of Oceanography. Contrib. Seripp. Inst. Oceanography, New series, 1961.
Aubrey K. V. Le germanium dans le charbon dans quelques uns de ses produits résiduels. Rev. L'Ind. minerale, 1958, num. spéc., v. 16, 51.
Bamba T., Jgarashi T. Titaniferous iron sand deposits of the Muroran mine, Hokkaido.— Bull. Geol. Surv. Japan, 1956, v. 7, N 12.
Barbosa O. Evolution du géosynclinal espinhaço.— Comptes rendus de la XIX session Alger 1952 (Congrés geol. international), fasc. 14, 1954.
Barbosa O. Manganese at Urucum, state of Mato Crosso, Brazil.— In: Symposium sobre yacimientos de manganeso, v. 3, Mexico, 1956.
Bastin E. S. The chalcosite and native copper types of ore deposits.— Econ. Geol., 1933, N 5.
Beath O. A., Gilbert C. S., Eppson H. F. Selenium in soil and vegetation associated with rocks of Permian and Triassic age.— Amer. Bot., 1937, v. 24, N 2.
Bertrand D. The biogeochemistry of vanadium.— Bull. Amer. Museum. Natur. History, 1950, v. 94, N 7.
Beyschlag F., Krusch P., Vogt L. Die Lagerstätten der nutzbaren Mineralien und Gesteine. 2. Aufl., Stuttgart, 1921.
Black W. A. P., Mitchell R. L. Trace elements in the common brown algae and in s water.— J. Marine Biol. Assoc. O. K., 1952, v. 30.
Blacke D. B., Roy Ch. J. Vnusual stylotites.— Amer. J. Sci., 1949, v. 247, N 11.
Blum L. Stahl und Eisen, 1900, 20.
Blumer M. Porphyrin dyes and porphyrin-metal complexes in Swiss bitumens.— Helv chim. acta, 1950, v. 36.
Bonatti E., Nayndu Y. R. The origin of manganese nodules of the ocean floor.— Amer. J. Sci., 1965, v. 263, N 1.
Botinelly T., Fischer R. Mineralogy and geology of the Rifle and Garfield mines, Garfield County, Colorado. Geochemistry and Mineralogy of the Colorado Plateau uranium ores.— U. S. Geol. Surv. Profess. Papers, 1959, p. 320.
Bray J. M. Distribution of minor chemical elements in tertiary dike rocks of the Front Range, Colorado.— Amer. Mining J., 1942, v. 27, N 6, p. 425—440.

Breger I. A., Schopf L. M. Germanium and uranium in coalfield wood from Upper Devonian black shale.— Geochim. et cosmochim. acta, 1955, v. 7, N 5—6, p. 287—293.
Butler B. S. Ore deposits of Utah.— U. S. Geol. Surv. Profess. Paper, 1920, III.
Burwell B. Mining methods and costs at the vanadium mine of the U. S. Vanadium Corporation Rifle, Colo.— U. S. Bur. Mines Inform. Circ., 1932, 6662, fig. 2.
Cayeux L. Études des gîtes minéraux de la France. Paris, 1922.
Cayeux L. Etudes de gites minéraux de la France; les phosphates de chaux sedimentaires de France (metropolotaine et d'outre-mer), v. I. Paris, Serv, Carte géol. France, 1939.
Gissarz A. Die durchschnitliche Zusammensetzung des Mansfelder Kupferschiefers.— Metall and Erz, 1930, H. 12.
Classen G. C. Spectroscopic analysis of certain galens, sphalerites and pirites.— Amer. Mineralogist, 1934, v. 19, N 2.
Clark F. W. The data of geochemistry.— U. S. Geol. Surv. Bull., Washington, 1924, p. 770.
Coffin R. C. Radium, uranium and vanadium deposits of south-western Colorado.— Colorado Geol. Surv. Bull., 1921, 16.
Coll J. The interbasaltic rocks of North East Ireland.— Mem. Geol. Surv. Ireland, 1912.
Coleman N. T. Decomposition of clays and the fate of aluminium.— Econ. Geol., 1962, v. 57, N 8.
Coleman R. G., Delaevaux M. Occurrence of selenium in sulfides from the some sedimentary rocks of Western United States.— Econ. Geol., 1957, v. 52, N 5, p. 499—527.
Cooper W. G. G. The bauxite deposits of the Gold Coast.— Gold Coast Geol. Surv. Bull., 1936, N 7.
Dave A. S. Paragenetischer und geochemischer Aufbau des Eisenerzlagersätte Braun Sumpf bei Hüttenrode im Harz.— Freiberger Forschungsh., c. 146, 1963.
Davidson D. F. Selenium in some oxidized sandstone — type uranium deposits.— Bull. Geol. Surv., 1962, 1162-C.
Davidson D. F., Lakin H. W. Metal content of some black shales of the Western United States.— Geol. Surv. Profess. Papers, 1961, N 424-C, p. 329—331.
Deans T. Vanadium in iron ores consumed by the British iron and steel industry.— Bull. Imperial Inst., 1948, v. 46, N 1.
De Launey. Traité de metallogénies. Cîtes minéraux et metalliferes, t. 1—3. Paris — Liége, 1913.
Denson N. M., Bachman G. O., Zeller H. L. Uranium-bearing lignite and its relation to the White River and Arikaree formations in Northwestern South Dacota and adjacent states.— U. S. Geol. Surv., 1954, TE 1—467.
Deul M., Annel C. S. The occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado.— Bull. Geol. Survey, 1956, 1036-H, p. IV, 155—172.
Dietz R. S. Manganese deposits on the northeast Pacific sea floor Calif.— J.— Mineral and Geol., 1955, v. 51, N 3.
Dölter C. Handbuch der Mineralchemie. Dresden — Leipzig, 1912—1931.
Ducrét L. P. Contribution a l'étude des ions des valences quatre et cinq du vanadium.— Ann. chim., 1951, t. 6.
Dunn H. E., Edlund D. L., Griffin T. G. Vanadium.— In: «Rare metals handbook», N. Y., 1954.
Dunnington H. V. Stylolite development post-dates rock induration.— J. Sediment. Petrol., 1954, v. 24, N 1.
Dunstan A. E. The crude oil of Maidan-i-Naftun.— J. Inct., Petrol., Technol., 192, v. 10, p. 51—82.
Durum W. H., Haffty J. Implication of the minor element content of some major streams of the world.— Geochim. et cosmochim. acta, 1963, v. 27.
Engler C., Höfer H. Die Chemie und Physik des Erdöls.— I. Aschen. Bestandteile des Erdöls. 1912, S. 487.
Ernst Th., Höermann H. Bestimmung von Vanadium, Nickel and Molybdän in meerwasser. Göttingen, 1936.
Eyles V. A., Bannister F. A., Brindley G. W., Geodyear J. The composition and origin of the Antrim laterites and bauxites.— Belfast, Govt Northern Ireland, Mem. Geol. Surv., 1952.
Fermor L. L. The manganese ore deposits of India.— Mem. Geol. Surv. India, 1909, v. 37, p. 1294.
Fermor L. L. The work of Professor Lacroix on the laterites of French Guinea.— Geol. Mag., 1915, v. 2, N 1 (N 607).
Fester G. A. Geochemistry of vanadium.— Univ. nac. literal santa te Argentina, 1937, v. 6, p. 56—71.
Fester G. A., Bertuzzi F. Elvanatio en los rafaelitas.— Acad. Nat. de Gientias en Gardoba Bol., 1927, v. 30, 340, 120.
Finch I. The Wanganni-Wangachu Ironsands.— N. Z. J. Sci. and Technol., 1947, v. 29.
Fischer R. P. Sedimentary deposits of copper, vanadium-uranium and silver in South Western United States.— Econ. Geol., 1937, v. 32, N 7.
Fischer R. P. Vanadium deposits of Colorado and Utah.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1942, 936-P.

Fleisher M. Minor elements in some sulfide mineral.— Econ. Geol., 1955, 50 Annivers. volume, 1905—1955, p. 970—1024.
Foshag W. F. The ore deposits of Los Lamentos, Chihuahua, Mexico.— Econ. Geol., 1934, N 4, p. 29.
Foote F., Jette E. R. X-ray study of the solid solubility of lead, bismuth and gold in magnesium.— Metall. Technol., 1948, v. 7, N 8, p. 1—8, Pub. 1248.
Fox C. S. The bauxite and aluminous laterite occurrences India.— Geol. Surv. India Mem., 1923, v. 49.
Frantovic D. Dalmatia leads Yugoslavia's growing bauxite industry.— Engng. and Mining J., 1955, v. 156, N 12.
Freise T. W. Untersuchung von Minerallen auf Abnutzbarkeit bei Verfractung in Wasser.— Mineral und petrogr. Mitt., 1931, Abt. 13, Bd. 41.
Ganguli S. C., Das-Gupta I. Indian bauxite. I. Chromium and vanadium.— J. Indian Chem. Soc., 1938, v. 15.
Gardiner D. E. Black sand heavy-mineral deposites of Eastern Australia.— Commonwealth Austral. Bull., 1955, N 28.
Garrels R. M. Mineral equilibria at low temperature and pressure. N. Y., 1960.
Gedeon T. Adatok a bauxit vanadium tarte brnahan földvegytanahaz. Kohasz. lapok, 1955, köt 10, N 5.
Gillson I. F. Industrial minerals and rocks.— Amer. Inst. Mining and Metall Engrs, 1949.
Gillson I. F. Deposits of heavy minerals on the Brazillian Coast.— Mining Engng, 1950, p. 187.
Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. N 48. Vanadium. Weinheim, 1951.
Goldberg D. E., Marine geochemistry.— Annual Rev. Phys. Chem., 1961, v. 12.
Goldschmidt V. M. Geochemistry. Oxford, Univ. Press, 1954.
Gordon M., Tracey J. T., Ellis M. W. Geology of the Arkansas Bauxite Region. Washington, 1958.
Green J. Geochemical table of the element for 1953.— Bull. Geol. Soc. America, 1953, v. 64, N 9.
Green J. Geochemical table of the elements for 1959.— Bull. Geol. Soc. America, 1959, v. 70, N 9, p. 1127—1184.
Groddeck V. A. Die Lehre von den Lagerstätten der Erze. Leipzig, 1879.
Gruner J. W. Concentration of uranium in sediments by multiple migration-accretion.— Econ. Geol., 1956, v. 51, N 6.
Grutt E. W. Jr. Uranium deposits in Tertiary clastics in Wyoming and Northern Colorado.— Internat. Conf. Peaceful Uses, Atom. Energy, 1956, Proc. 6.
Guldbrandsen R. A. Minor elements in phosphorites of the Phosphoria formation.— Econ. Geol., 1960a, v. 55, N 6.
Guldbrandsen R. A. Petrology of the meade peak phosphatic shall member of the Phosphoria formation at Coal Canyon Wyoming.— Geol. Surv. Bull., 1960b.
Gurnig H. C., Carlisle D. V on the west coast of British Columbia.— Trans. Canad. Inst. Mining and metallurgy, 1944, v. 47, N 2917, p. 415—423.
Hackford I. E. Elements occurring in petroleum other than carbon and hydrogen.— Oil and Cas, 1924, v. 23, N 17-a.
Hallimona A. F. Bedded iron-ores of Englaa and Wales.— Mem Geol. Surv. Great Britain, 1925, v. 29.
Hammer A. 4. Occurrences of vanadium in clays.— 5. Adsorbtion of vanadium anions by hydrous oxides.— 6. Insoluble vanadates.— 7. Insoluble sulfides.— 8. Complex organic compounds.— Ceramic Age, 1955, v. 66, N 3—5.
Harauczyk K. C., Rubinowski Z. Pyromorphite from görki Szcukowasko near Rielce.— Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. géol. géogr., 1964, v. 12, N 1.
Harder H. Beitrag zur Petrographie und Genese der Hämatiterze des Lahn-Dill-Gebietes, Heidelberg.— Beitr. Mineral. und Petrogr., 1956, v. 4, N 1—2.
Harrison J. H. The katamorfism of igneous rocks under humid tropical conditions. London, 1933.
Hartmann M. Einige geochemische Untersuchungen an Sandsteinen arider Sedimentationsgebiete. Dissert. Göttingen, 1962.
Hawley J. E. Spectrographic studies of pyrite in some Eastern Canadian gold mines.— Econ. Geol., 1952, v. 47.
Hayes A. O. On the wide distribution of vanadium and its association with phosphorus in many rocks.— Proc. Amer. Akad. Arts and Sci., U. S., Boston, 1875, v. 2, p. 294.
Hayes A. O. Structural geology of the Conception Bay Region and of the Wabana iron ore deposits of Newfoundland.— Econ. Geol., 1931, v. 26, N 1.
Heaton R. L. Late Paleozoic and Mesozoic history of Colorado and adjacent areas.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1950, v. 34, N 8.
Hess F. L. A hypothesis for the origin of the carnotites of Colorado and Utah.— Econ. Geol., 1914, v. 9.
Higazy R. A. The distribution and significance of the trace elements in the Braefoot outes sill, Fafe.— Edinbourgh Geol. Soc., 1952, v. 15, p. 150—186.
Hillebrand W. F. Distribution and quantitative occurrence of V in rocks of the United States.— Amer. J. Sci., 1898, v. 6.

Hillebrand W. F. Distribution and quantitative occurrence of vanadium and molybdenum in rocks of the United States.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1900, 167, p. 49—55.
Hillebrand W. F. The vanadium sulphide, patronite and its mineral association from Minasragra, Peru.— Amer. J. Sci., 1907.
Hodgson G. W. Vanadium, nickel and iron trace metals in Crude Oils of Western Canada.— Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists, 1954, v. 38, N 12.
Huber K. Chemische geologische Untersuchungen des devonischen Kalksteins und seuner Umwandlungsprodukte aus der Umgebung von Gießen.— Ann. Chem. Pharm., 1864, 130.
Indian minerals. Vanadium from bauxite. 1955, v. 9, N 3.
Ivekovic H., Tezak S., Mavin T. Distribution of metals in baxites oolites.— Bull. internat. Akad. yougosl. sci., 1954, N 12.
Ishibashi M., Shigematsu T., Nakagawa Y. The quantitative determination of vanadium in sea-water.— Bull. Inst. Chem. Res. Ryofo Univ., 1951, v. 24.
Jacob K. D., Hill W. L., Marschall H. L., Reynolds D. S. The composition and distribution of phosphate rocks with special reference to the United States.— U. S. Dept. Agric. Techn., Bull., 1933, N 364.
Jander G., Jahr K. F. Formation and decomposition of high molecular weight components in solution as illustrated by vanadic acid, polyvanadates and vanadate salts.— Z. anorg. Chem., 1933, Bd. 212, p. 1—20.
Joung H. Vanadium-containing muscovite from Schmidefeld. Chem. Erde, 1937, Bd. II, S. 38—44.
Kautsch E. Untersuchungsergebnisse über die Metallverteilung im Kupferschiefer.— Arch. Lagerstätt., 1942, H. 74.
Keller W. D. The clays of Missouri in the Geology of Missouri.— Univ. Miss. Studies, 1944, v. 19, N 3.
Kersen I. F. Bauxite deposits in Surinama and Demerare (British Guiana).— Leidse geol. Meded. Deel 21, 1956.
Krusch P. Die Verteilung der Metallgehalte (Cu, Ag, Mo, V) im Richeldorfen Kupferschiefer.— Z. prakt. Geol., 1919, v. 27.
Krusch P. Die metallischen Ronstoffe, ihre Lagerungsverhältnisse und ihre wirtschaftliche Bedeutung. H. I. Vanadium, Uran, Radium. Stuttgart, 1937.
Kyle I. I. On the vanadiferous Lignite found in the Argentine Republic, with analysis of the ash.— Chem. News, 1892, v. 66.
Landergreen St. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks.— A study on iron-ore formation. Stockholm, 1948.
Lange H. Geochemische Untersuchungen ab oxydischen Te — Mineralien aus dem Elbingeröder Komplex.— Geologie, 1957, H. 6/7.
oughlin C. F. Comments on the origin and major structural control of igneous rocks and related mineral deposits.— Econ. Geol., 1941, v. 36, N 7.
apparent A. F. Position et age des bauxites du pays de Tenouillet (Pyrenées Orientale).— C. r. Acad. sci., Paris, 1949, t. 229.
Leith C. K., Mead W. I. Metamorphic geology. N. Y., 1935.
Lewis F., Rader J., Hill W. Occurrence of selenium in natural Phosphates, Superphosphates and Phosphoria acid (Key N E—65).— J. Agric. Res., 1935, v. 51, N 12.
Leutwein F. Geochemie und Vorkommen des Vanadium.— Ber. Freiberger geol. Ges., 1941, 18.
Leutwein F., Rösler H. I. Geochemische Untersuchungen in paläozoischen und mesozoischen Köhlen Mittel- und Ostdeutschland.— Freiburger Förschungsh., 1956, № 19.
Ljundggren P. Geochemistry and radioactivity of some Mn and Fe log ores.— Geol. fören i Stockholm förhandl., 1955, bd 77, N 1.
Long I. V. P., Vuorelainen, Yrjö, Kouvo Olavi. Korelianite a new vanadium mineral.— Amer. Mineralogist, 1963, v. 48, N 1—2, p. 33—41.
Love J. D. Vanadium and associated element in the Phosphoria formation in the Afton area Western Wyoming.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1961, N 424-C.
Magnusson N. H. Malmgeologi. Stockholm, 1953.
Mahadevan C., Rao N. B. Black sand concentrates of Vizagapatam.— Const. Current Sci., 1950, v. 19, p. 48—49.
Making J. Iron from beach sand Japan.— Engng and Mining J., 1927, N 5.
Mansfield G. R. Phosphate in the United States. Les reserves mondiales en phosphates. Inform. Bur. XIV Congr. Geol. Internat. esp., 1928.
Mansfield G. R. Phosphate deposits of the world with special reference to those of the United States.— Industr. and Engng Chem., 1942, v. 34, N 1.
Mason B. The utilization of New Zealand ironsands as a source of iron, titanium and vanadium.— N. Z. J. Sci. and Technol., 1945, v. 26.
Mason B. Principles of geochemistry, London — N. Y., Chapman and Hall, 1952, 276 p.
McKelvey W. E., Swanson T. W., Sheldon R. P. The Permian phosphorite deposite of Western United States. Compt. rend. Congr. geol. Intaernat., 19 session, Alger, 1953.
McKelvey W. E., Williams I. S., Sheldon R. P., Cressman E. R., Cheney T. M., Swanson R. W. The Phosphoria, Park City and Shedhorn formations in the Western phosphate field.— Geol. Surv. Profess. Papers, 1959, 313-A.

McConnell D. Volkhonskoite, clays and clay minerals. Nat. Acad. Sci.— Nat. Res. Council, 1954, Publ. 327, Washington.
Mead W. I. Occurrence and origin of the bauxite deposits of Arkansas.— Econ. Geol., 1915, v. 10.
Mero J. D. Minerals on the ocean floor.— Scient. Amer., 1960, N 6.
Mero J. D. Ocean floor mangane nodules.— Econ. Geol., 1962, v. 57.
Messer E. Kupferschiefer, Sanderz und Kobaltrücken im Richeldorfen Gebirge (Hessen).— Hessen Lagerstättenarchiv, Wiesbaden, 1955.
Miyamoto H., Maruyama S. Report titaniferous iron ores deposits at Unjö district, Iwate Prefecture.— Bull. Geol. Surv. Japan, 1959, v. 10, N 10.
Miyamoto H., Tokitsu T., Fujimoto B., Nagaoka T. Iron sand ore beds of Tonoirisawa, Yamanashi Prefecture.— Bull. Geol. Surv. Japan, 1956, v. 7, N 10.
Moench R. H. Vanadium-rich garnet from Laguna New Mexico.— Geol. Surv. Profess. Papaer, 1962, N 450-B, p. 67—69.
Moorhouse W. W. Some titaniferous magnetites of the San Gabriel Mountains, Los Angelos Co, California.— Econ. Geol., 1938, v. 33, N 7.
Mourlot A. Analyse d'une Houille vanadifére.— Compt. Rendus Acad. Sci., 1893, v. 117, 546.
Murray J., Renard A. Deep-sea deposits. Rept on the Scient. Results of the Voyage of Challenger. London, 1891.
Nakazawa Z., Maruyama S. On the titaniferous iron sand ores deposits at the Kunisaki Peninsula, Ooita Prefecture.— Bull. Geol. Surv. Japan, 1957, v. 8, N 5.
Neeb G. A. Composition and distribution of samples the Snellius expedition.— Geological results, 1943, seect. 1.
Nickel E. H. The distribution of major and minor elements among some co-existing ferromagnesian silicates.— Amer. Mineralogist, 1954, v. 39, N 5/6.
Nickolas R. L. Petrology of the arenaceous beds in the Conococheague formation (Late Cambrian) in the Northern Appalachian Valley of Virginia.— J. Sediment. Petrol., 1956, v. 26, N 1.
Nicolini P. Recherches bibliographiques sur la géologie du vanadium.— Chronique mines outre-mer, 1960, 28, N 291.
Nicholson D. S., Fyfe H. E. Borehole survey of North Island Ironsand from New Plymouth to Kaipara Harbour.— Geol. and Geophys., 1958, v. 1, N 4.
Nicholson D. C., Cornes J. J. S. Ilmenite deposits in New Zealand.— Geol. Geophys., 1958, v. 1, N 4.
Nockols S. R., Allen R. The geochemistry of some igneous rock series. Pt. I. Calc-alcalic rocks.— Geochim. et cosmochim. acta, 1953, v. 4, N 3.
Nockolds S. R., Mitchell R. L. The geochemistry of same Caledonian plutonic rocks. A study in the relationship between the major trace elements of igneous Rocks and Mineral.— Trans. Roy. Soc. Edinburgh, 1948, v. 61, N 20.
Noddak J., Noddak W. Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren.— Arkiv zool., 1939, 32A, N 1, Art. 4.
Oelsner O. Zur Gnese der Nord und mittelschwedischen Eisenerlagerstätten.— Geologie, 1961, Bd. 10, H. 6.
Oftedal I. Vanadium in dem Apatitvorkommen von Odegärden in Bamble.— Norsk geol. tidsskr., 1959, bd 19. Hl. 4, p. 340—4.
Otte M. U. Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen.— Chem. Erde, 1953, S. 237—294.
Pearson T. G. The chemical background of the aluminium industry.— Lect. Monogr. and Repts. of Roy. Inst. Chem., 1955, N 3.
Pecho J. Novy výskyt sedimtárnych Fe rud pri Rudňnanoch.— Rudy, 1955, 3, N 4.
Prasad S., Upadhyaya K. N. Chemistry of vanadium. I. Amino derivatives of vanadium trichloride.— J. Proc. Inst. Chem. India, 1960, v. 32.
Ramage H. Gallium in flue dust.— Nature, 1927, v. 119.
Rankama K. Isotope Geology. London, 1954.
Rankama K., Sahama T. Preliminary notes on the geochemical properties of the Maarianvaara granite.— Bull. Commiss. geol. Finlande, 1939, N 125.
Rankama K., Sahama T. Geochemistry, Chicago, 1950.
Rankama K., Sahama T. Geochemistry, Chicago, 1954.
Reder L. F., Grimaldi F. S. Chemical analyses for selected minor elements in Rierre Shale.— Geol. Surv. Profess. Paper, 1961, 391-A.
Rentzsch I., Langer M. Fazielle Probleme des Kupferschiefers von Spremberg.— Z. angew. Geol., 1963, Bd. 9, N 10.
Reynolds F. M. Occurrence of vanadium, chromium and other unusual elements in certain coals.— J. Soc. Chem. Industry, 1948, v. 67, N 9.
Richter G. Geologische Gesetzmäßigkeiten in der Metallführung des Kupferschiefers.— Arch. Lagerstätt, 1941, N 73.
Rigby I. K. Some transverse stylolites.— J. Sediment. Petrol., 1953, v. 23, N 4.
Robinson W. O. The presence and determination of molybdenum and rare earth in phosphate rock.— Soil Sci., 1948, N 66.
Roscoe H. E., Schorlemmer C. Treatise on chemistry. London, 1913.

Rosenzweig A., Gross E. B. Goldichite, a new hydrous potassium ferric sulphate from the San Rafael Swell, Utah.— Amer. Mineralogist, 1955, v. 40.
Rösler H. J. Eine Vererzung vom Kupferschiefertypen in Rotliegendenden Thüringens.— Ber. Geol. Ges., 1954, Bd. 9, N 2.
Routhier P. Les gisements metallifères géologie et principes de recherches. 2 vols. Paris, Masson, 1963.
Rubey W. W. Vanadiferous shale in the Phosphoria formation, Wyoming and Idaho.— Econ. Geol., 1943, v. 38, N 1.
Sahama T. G. Spurenelemente der Gesteine in südlichen Finnish-Lappland.— Bull. Comiss. geol. Finlande, 1945, N 135, 83.
Sakač K. Geološka grada i boksitne pojave područja Novigrad — Obrovac u sjeverozapadnoj Dalmaciji.— Geol. Vjesnik, 1961, sv. 14. c. 323—344.
Satory U., Matsumura A. Titaniferous iron sand deposit at Hobetsu, Jburi Provinc and Shibun, Mombetsu City, Hokkaido.— Bull. Geol. Surv, Japan, 1957, v. 8, N 2.
Savul M., Botez C. Geochimia vanadiului in republica populară Romănă. 3. Vanadiul in bauxite. 4. Vanadiul in minercurile de fer.— Comun. Acad. RPR, 1951, t. I.
Schüller A. Die Metallisation in Kupferschiefer und Dolomit des Unteren Zechsteins in den Bohrungen Spremberg 13E/57 und 3/54.— Geologie, 1958a, Jahrg. 7, H. 3—6.
Schüller A. Die Metallisation und Genese des Kupferschiefers von Mansfeld.— Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Chem., 1958b, N 6.
Schneiderhöhn H. Chalkographische Untersuchung des Mansfelder Kupferschiefers.— Neues Jahrb. Mineral. und Paleontol., 1923, Bd. 47.
Shaw D. M. A vanadium — calcium spectral bine coincidance at 3185 Å and its effect on vanadium abundance date.— Geochim. et cosmochim. acta, 1958, v. 15, N 112.
Shimazaki Y., Isoho K. Mineralogy of some laterite ores from Sebuki Island, Indonesia.— Geol. Surv. Japan, 1964, v. 15, N 8.
Shirey W. B. Metallic constituents of crude petroleum.— Industr. and Engng Chem., 1931, v. 23, N 10, 1151.
Silvestro F. The search for uranium in Italy. Atom. Ind., 1957, N 6.
Stadnichenko T., Murata K. J., Axelrod I. M. Germaniferous lignite from district of Columbia and vicinity.— Science, 1950, v. 112, N 109.
Stetter A., Exler H. Eine Schelmethode zur Anreicherung von Schwermetallspuren mittels Na-pirrolidin-dithiocarbamat (Na-t-carbat).— Naturwissenschaften, 1955, Bd. 42, N 2.
Stieff L. R., Stern T. W., Milkey R. G. A preliminary determination of the age of some
Szabó E. Lagerungsverhälttnisse und Genese des Ungarischen Bauxits.— Z. angew. Geol., Survey, Circ., 271, 1953.
Stos G. W. Geologic map of North America prepared under the direction of a Committee of the Geological Society of America.— N. Y., 1946.
Strunz H. Mineralogische Tabellen.— Leipzig, Akad. Verl., 1957.
Sugawara K., Naito H., Jamada S. Geochemistry of vanadium in natural waters.— J. Earth. Sci. Nagoya Univ., 1956, v. 4, N 1.
Sugawara K., Tanaka M., Naito H. New colorimetric microdetermination of vanadium in natural waters.— Bull. Chem. Soc., Japan, 1953, v. 26, N 8.
Sverdrup H. U., Johnston M. W., Fleming P. H. The Oceans, their physics, chemistry and general biology. N. Y., 1950.
Szabó E. Lagerungsverhälttnisse und Genese des Ungarischen Bauxits.— Z. angew. Geol., 1962, Bd. 8, N 4.
Sürü J. Rare constituents of petroleum, especially of Hungarian oils.— Technikal Kurir, 1935, 6, N 1, p. 4—6.
Taylor Y. H. The lead-zinc-vanadium deposits at Broken Hill, Northern Rhodesia.— Colonial Geological and Mining Resources, v. 4. London, 1954.
Teixeira E. A. Notes sobre a bauxita en Pocos de Caldas.— Mineracao e Metallurgia, 1942, v. 6, N 34.
Thompson M. E. Distribution of uranium in rich phosphate beds of the Phosphoria formation.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1953, N 998-D.
Thompson M. E. Further studies of the distribution of uranium in rich phosphate beds of the Phosphoria formation.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1954, N 1009-D.
Treibs A. Über das Vorkommen von Chlorophyllderivation in einen Ölschiefer aus der Oberen Trias.— Liebigs Ann., 1934, Bd. 509, S. 103.
Van Tongeren W. V. Contribution to the knowledge of the chemical composition of the Earth's crust in East Indian Archipelago, N 2. Amsterdam, 1938.
Vickers R. C. Alteration of sandstone as a guide to uranium deposits and their origin, Northern Black Hills, South Dacota.— Econ. Geol., 1957, v. 52, N 6.
Wager L. R., Mitchell R. L. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma — a further study of the Skaergaard intrusion East Greenland.— Geochim. et cosmochim. acta, 1951, v. 1, N 3.
Walther I. Laterite in West Australien.— Z. Dtsch. geol. Ges., 1913, Bd. 67.
Weisse I. G. Les bauxites du l'Europe Central.— Mem. Soc. Vaudoise sci. natur., 1948, v. 9, N 58.
Wagemann K. Einige Grundlager und wesentliche Gesichtspunkte zur Frage einer

günstigren Verarbeitung Mansfeldscher Minern unter besonderer Berücksichtigung eines Aufbereitungsprozesses.— Metall und Erz, 1926, Bd. 24.
Wagner B. The iron deposits of the Union of South Africa.— S. Africa Geol. Surv. Mem., 1928, 26.
Wedepohl K. Spurenanlitische Untersuchungen an Tiefseetonen aus dem Atlantike.— Geochim. et cosmochim. acta, 1960, v. 18, N 3.
Weterell E. W. Laterite in Mysore. Mysore Geol. Dept. Mem., 1906, v. 3, pt. 1.
Witherspoon P. A., Nagaschima K. Use of frace metals of Identify illinois crude oils.— Illinois Geol. Surv., Circ, 1957, N 239.
Willis J. P., Ahrens L. H. Some investigations on the composition of manganese nodules with particular reference to certain trace elements.— Geochim. et cosmochim. acta, 1962, v. 26.
Whrighton F. M. Determination of trace of iron, nickel and vanadium in petroleum oil.— Analyt. Chem., 1949, v. 21, N 12.
Wright H. D. Mineralogy of a uraninite deposit at Caribou, Colorado.— Econ. Geol., 1954, v. 49.
Zubovic P., Stadnichenko T., Sheffey N. Distribution of minor elements in coal beds of the Eastern Interior Region.— Geol. Surv. Bull., 1964, 1117-B.
Vost K. Über den Vanadiumgehalt der Sedimenthesteine und sedimentären Lagerstätten.— Chem. Erde, 1932, Bd. 7.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава I. Экономическое значение ванадия. Литературные сведения и организация исследований 5

Глава II. Физико-химические свойства ванадия и методы его определения . 9

Глава III. Минералогия ванадия 15

Глава IV. Поведение ванадия в различных геохимических процессах . . . 35

Глава V. Классификация концентраций ванадия 53

Глава VI. Сингенетические концентрации ванадия 60

Глава VII. Эпигенетические концентрации ванадия 151

Глава VIII. Некоторые общие закономерности формирования и распределения концентраций ванадия 218

Литература 228