

УДК 549.761.6(470.5)

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-4

МИНЕРАЛЬНЫЕ ФОРМЫ ВОЛЬФРАМА НА ПОРОХОВСКОМ И ЮГО-КОНЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ (ЮЖНЫЙ УРАЛ)**Д.А. Рогов¹, Е.В. Белогуб¹, К.А. Новоселов¹, М.А. Рассомахин¹,
Р.Р. Ирмаков², А.Е. Чугаев²**¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; danil.rogov99@mail.ru²ООО «Уральская Геологоразведочная Экспедиция», ул. Вайнера стр. 55а,
г. Екатеринбург, 620014 Россия

Статья поступила в редакцию 22.03.2023 г., принята к печати 18.05.2023 г.

MINERAL FORMS OF TUNGSTEN AT THE POROKHOVSKOE AND YUGO-KONEVSKOE DEPOSITS (SOUTH URALS)**D.A. Rogov¹, E.V. Belogub¹, K.A. Novoselov¹, M.A. Rassomakhin¹,
R.R. Irmakov², A.E. Chugaev²**¹South Ural Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district,
456317 Russia; danil.rogov99@mail.ru²Urals Geological Exploration Expedition LLC, ul. Vaynera 55a, Yekaterinburg, 620014 Russia

Received 22.03.2023, accepted 18.05.2023

Аннотация. Изучены штучные образцы и групповые пробы руд Пороховского и Юго-Коневского месторождений вольфрама грейзеновой формации на Южном Урале. Установлено, что основными минеральными формами вольфрама первичных руд на обоих месторождениях являются гюбнерит и шеелит. Второстепенные и акцессорные минералы – пирит, халькопирит, молибденит, редко – сфалерит, галенит, висмутин, айкинит, не диагностированные точно халькогениды и сульфосоли Вi, а также магнетит, рутил, ильменит, титанит, колумбит. Жилы представлены, преимущественно, кварцем и мусковитом, второстепенными кальцитом, доломитом, флюоритом, редкими хлоритом и амфиболом и акцессорными цирконом, апатитом и уранинитом. Отчетливая зональность в распределении вольфрамита с разным содержанием Fe относительно Юго-Коневского массива гранитов не выявлена, но вольфрамиты Северного участка Пороховского месторождения обогащены железом по сравнению с таковыми Центрального участка и Юго-Коневского месторождения. В окисленных рудах, помимо сквозных жильных вольфрамита и шеелита, присутствуют оксигидроксиды Fe и Mn, малахит, пироморфит, бромаргирит. Вольфрам входит в состав оксигидроксидов Mn и Fe, замещающих вольфрамит и реже – сульфиды. Содержание WO₃ в псевдоморфных оксигидроксидах Mn и Fe по гюбнериту достигает 18 мас. %. Установлены единичные выделения штольцита и русселита. По результатам фазового химического анализа групповых проб количество тунгстита в рудах, определенных визуально как окисленные, незначительно. Это позволяет все руды обоих месторождения отнести к первичному промышленно-технологическому типу.

Ключевые слова: Южный Урал, Пороховское месторождение, Юго-Коневское месторождение, вольфрам, гюбнерит, шеелит, штольцит, примеси.

Abstract. The ore hand specimens and technological ore samples from the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe W greisen deposits in the South Urals are studied. The major W minerals of primary ores at both deposits include hübnerite and scheelite. The secondary and accessory minerals are pyrite, chalcopyrite and molybdenite, rare minerals include sphalerite, galena, bismuthinite, aikinite, unidentified chalcogenides and sulfosalts, magnetite, rutile, ilmenite, titanite and columbite. The veins are mainly composed of quartz and muscovite with subordinate calcite, dolomite and fluorite, rare chlorite and amphibole and accessory zircon, apatite and uraninite. No zonation in the distribution of wolframite with various Fe content is identified relative to the Yugo-Konevsky granite pluton, however, wolframite of the Northern area of the Porokhovskoe deposit is enriched in Fe compared to that of the Central area and Yugo-Konevskoe deposit. In addition to veined wolframite and scheelite, the oxidized ores also contain Fe and Mn oxyhydroxides, malachite, pyromorphite and bromargyrite. Tungsten is part of Mn and Fe oxyhydroxides, which replace wolframite and less often sulfides. The WO_3 content of pseudomorphic Mn and Fe oxyhydroxides after hübnerite reaches 18 wt. %. Single grains of stolzite and russellite are found. According to the results of phase chemical analysis of technological samples, the amount of tungstite in oxidized ores is minor, therefore all ores of both deposits were ascribed to primary type.

Keywords: South Urals, Porokhovskoe deposit, Yugo-Konevskoe deposit, tungsten, hübnerite, scheelite, stolzite, trace elements.

Введение

Коренные проявления вольфрама известны на Урале с конца XVIII в., однако систематическая разведка и эксплуатация данных объектов не проводилась. Только в 1915 г. после оценочных работ было введено в эксплуатацию Боевское месторождение, к тому времени уже пострадавшее от хищнической добычи. На 20-е и 30-е годы прошлого века пришелся пик геологоразведочных экспедиций, по результатам которых было открыто более 60 месторождений и проявлений вольфрама (Филатов, 2005). Тем не менее, отработка этих месторождений не стала систематической и сопровождалась их периодической консервацией, техногенными авариями, повторной разведкой и восстановлением рудников. Большинство месторождений Южного Урала, обладая сравнительно небольшими запасами и сложной конфигурацией рудных тел, находились на грани рентабельности, из-за чего работы на них носили эпизодический характер (Покровский, 1950; Рунквист и др., 1964; Левин и др., 1993ф). В последнее десятилетие, ввиду истощения известных вольфрамовых объектов и необходимости воспроизводства минерально-сырьевой базы вольфрама в РФ, интерес к мелким месторождениям вырос. Актуальность изучения таких объектов на Урале подтверждается появлением ряда публикаций (Золоев и др., 2004;

Морозова, 2006; Елохин, 2009; Касаткин и др., 2022; Новоселов и др., 2022), а также возобновлением геологоразведочных работ с начала 2000-х гг.

Целью данной работы является характеристика минеральных форм вольфрама на Пороховском и Юго-Конеvском месторождениях на Южном Урале, выполненная в рамках геологоразведочных работ, проведенных здесь в 2021–2022 гг. ООО «УГЭ», инициатором которых является Кировоградский завод твердых сплавов.

Геологическое строение района

Пороховское и Южно-Конеvское месторождения располагаются в Челябинской области и локализируются в пределах Конеvско-Карасьевского рудного узла, который является частью Боевско-Биктимировской редкометалльной зоны и вмещает несколько месторождений и проявлений вольфрама. Рудный узел протяженностью около 40 км имеет субмеридиональное простираие (рис. 1) и локализован в Тагило-Магнитогорской мегазоне (Puchkov, 2017).

Стратифицированные образования в районе представлены межевской (S_{1m}), колюткинской (S_{1k}), карбонатной (D_{1c}), базальт-дацитовыми толщами (D_{2bd}), белекнищевской (C_{1bk}) и исетской (C_{1is}) свитами (Коровко и др., 2015).

Для цитирования: Рогов Д.А., Белогуб Е.В., Новоселов К.А., Рассомахин М.А., Ирмаков Р.Р., Чугаев А.Е. Минеральные формы вольфрама на Пороховском и Юго-Конеvском месторождениях (Южный Урал). Минералогия, 9(2), 41–59. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-4

For citation: Rogov D.A., Belogub E.V., Novoselov K.A., Rassomakhin M.A., Irmakov R.R., Chugaev A.E. Mineral forms of tungsten at the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits (South Urals). Mineralogy, 9(2), 41–59. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-2-4.

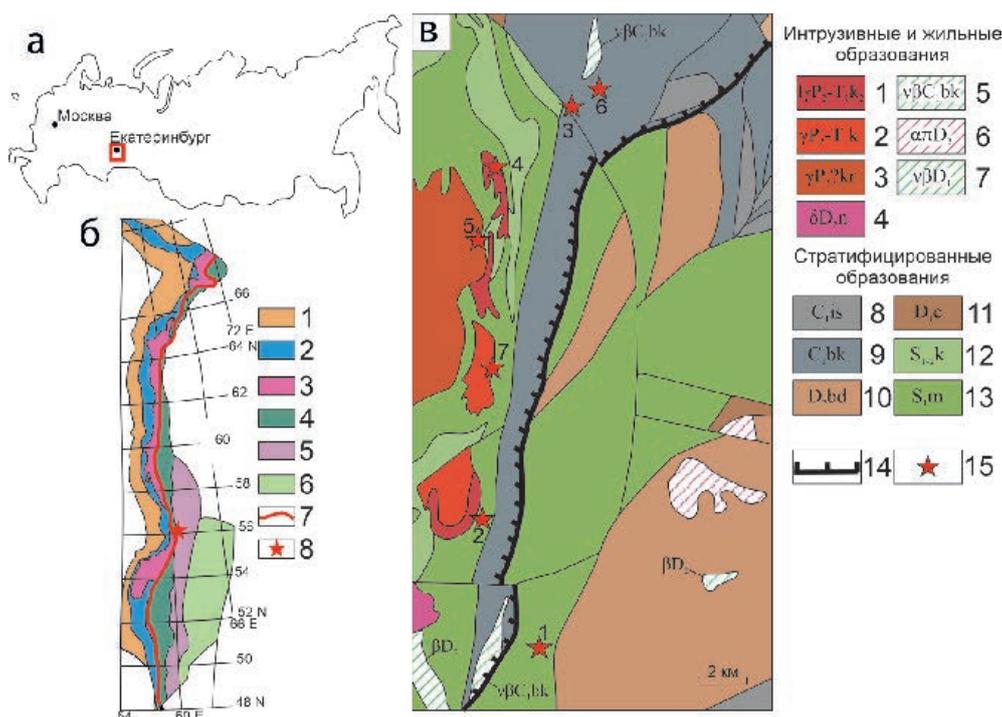


Рис. 1. Положение месторождений Коневско-Карасьевского рудного узла на географической схеме (а), схеме тектоно-магматического районирования Урала (Puchkov, 2017) (б) и схеме рудного узла (Коровко и др., 2015) (в).

Рис. 1б: 1 – Предуральский краевой прогиб; 2 – Западно-Уральская зона; 3 – Центрально-Уральская зона; 4 – Тагило-Магнитогорская зона; 5 – Восточно-Уральская зона; 6 – Зауральская зона; 7 – Главный уральский разлом; 8 – Коневско-Карасьевский рудный узел.

Рис. 1в: 1, 2 – Юго-Коневской гранит-лейкогранитовый комплекс: 1 – лейкограниты второй фазы; 2 – граниты и гранодиориты первой фазы; 3 – граниты карасьевского комплекса; 4 – известняки исетской свиты; 5, 6 – белекнищевская свита: 5 – вулканогенно-осадочные породы, 6 – дайки габбродолеритов; 7 – габбро, диориты и кварцевые диориты некрасовского комплекса; 8 – базальт-дацитовая толща; 9 – дайки диоритовых порфириров; 10 – дайки долеритов; 11 – известняки и мраморы карбонатной толщи; 12 – слюдяно-кварцевые сланцы колюткинской толщи; 13 – вулканогенно-осадочные породы межевской толщи; 14 – Кодинский надвиг; 15 – Mo-W-Be месторождения: 1 – Пороховское, 2 – Юго-Коневское, 3 – Ново-Боевское, 4 – Пьянковское, 5 – Карасьевское, 6 – Боевское, 7 – Игишское.

Fig. 1. Position of deposits of the Konevsko-Karas'evskiy ore cluster on geographical map (a), scheme of tectonic-magmatic zoning (Puchkov, 2017) (b) and scheme of the ore cluster (Korovko et al., 2015) (v).

Fig. 1b: 1 – Preuralian Foredeep; 2 – West Uralian Zone; 3 – Central Uralian Zone; 4 – Tagil-Magnitogorsk Zone; 5 – East Uralian Zone; 6 – Transuralian Zone; 7 – Main Uralian Fault; 8 – Konevsko-Karas'evskiy ore cluster.

Рис. 1в: 1, 2 – Юго-Коневской гранит-лейкогранитовый комплекс: 1 – лейкограниты второй фазы; 2 – граниты и гранодиориты первой фазы; 3 – граниты карасьевского комплекса; 4 – известняки исетской свиты; 5, 6 – Белекнищевская свита: 5 – вулканогенно-осадочные породы; 6 – дайки габбродолеритов; 7 – габбро, диориты и кварцевые диориты некрасовского комплекса; 8 – базальт-дацитовая толща; 9 – дайки диоритовых порфириров; 10 – дайки долеритов; 11 – известняки и мраморы карбонатной толщи; 12 – слюдяно-кварцевые сланцы колюткинской толщи; 13 – вулканогенно-осадочные породы межевской толщи; 14 – Кодинский надвиг; 15 – Mo-W-Be месторождения: 1 – Пороховское, 2 – Юго-Коневское, 3 – Ново-Боевское, 4 – Пьянковское, 5 – Карасьевское, 6 – Боевское, 7 – Игишское.

Разрез межевской толщи представлен вулканогенными и вулканогенно-осадочными породами от основного до кислого составов с горизонтами алевролитов, пелитов, известняков. Нижняя часть разреза сложена ритмично-слоистыми туфами, переходящими в верхах ритмов в туффиты, алевропелиты и глинисто-кремнистые породы. Породы со-

держат примесь карбонатного материала вплоть до образования известняков, переслаивающихся с вулканогенно-осадочными породами. Породы толщи метаморфизованы в условиях эпидот-амфиболитовой фации. В обрамлении Юго-Коневского массива породы межевской толщи ороговикованы.

Породы коллювтинской толщи согласно залегают на вулканитах межевской толщи и представлены кварцитами и слюдисто-кварцевыми сланцами, мраморами. Породы толщи повсеместно дислоцированы.

Карбонатная толща почти целиком сложена мраморизованными известняками и мраморами. В ее основании залегают углеродисто-карбонатно-глинистые породы с граптолитами.

Вулканогенно-осадочная толща представлена эффузивными, пирокластическими, осадочно-пирокластическими образованиями непрерывной базальт-андезит-дацитово-формации и осадочными породами. Толща прорвана силлами и штоками комагматичных долеритов и диоритовых порфиритов.

Бекленищевская свита характеризуется резкой фациальной изменчивостью и интенсивно тектонически нарушена. Толща представляет собой переослаивание песчаников, алевролитов и аргиллитов с вулканитами и туфами от базальтового до риодацитового состава. Встречаются отдельные прослои туффитов и известняков. Вулканогенные породы свиты и комагматичный им бекленищевский габбро-долерит-риолитовый субвулканический комплекс образуют одноименную вулканическую ассоциацию. Породы метаморфизованы в условиях фации зеленых сланцев.

Исетская свита с размывом залегает на ниже лежащих породах и сложена известняками.

Все породы стратифицированной толщи прорваны гранитами карасьевского и юго-коневого комплексов, условно отнесенных к нижнетриасовому возрасту (Коровко и др., 2015). Карасьевский комплекс формирует одноименный массив мелко- и среднезернистых биотитовых и мусковит-биотитовых гранитов. В пределах массива встречены жилы кварц-полевошпатовых пегматитов с небольшим количеством биотита, мусковита и единичными зернами граната. Юго-Конево-ский гранит-лейкогранитовый комплекс включает в себя три небольших гранитных массива: Пьянковский, Игишанский и Юго-Конево-ский, а также два «слепых» тела, расположенных на небольшом удалении к северу от Пьянковского массива: Мыльниковское и Боевское. Комплекс представлен двумя фазами внедрения. Первая фаза представлена порфировидными гранитами, ко второй относятся лейкократовые и аляскитовые граниты, образующие многочисленные жилы и апофизы. Контакты между породами разных фаз сопровождаются метасоматическими изменениями, затушевывающими границы между петрографическими разновидностями.

Тектоническая структура района определяется субширотным Кодинским надвигом и локальными тектоническими нарушениями сбросо-сдвигового характера ССЗ и ССВ простираний, связанными с внедрением интрузий юго-конево-ского комплекса.

Вольфрамовое оруденение Коневско-Карасьевского рудного узла локализовано в зоне развития малых интрузий и даек гранитоидов юго-конево-ского комплекса в породах межевской и бекленищевской свит, и в прорывающих их интрузиях гранитоидов юго-конево-ского комплекса (P₂-T_{1jk}). Рудные тела контролируются системами разрывных нарушений Кодинского разлома.

По литературным данным и авторским полевым наблюдениям Пороховское месторождение представляет собой серию жил северо-западного простирания. Вмещающими породами являются метаморфически измененные плагиоклазовые и пироксен-плагиоклазовые андезитовые порфириты и их туфы межевской толщи (рис. 2). Ориентировка жильных тел дискордантна Кодинскому надвигу. Вмещающие андезиты преобразованы в мелкозернистый серицит-актинолит-эпидот-хлоритовый агрегат с сохранением первичных порфировых структур. В северной части месторождения скважинами вскрыты мелкозернистые мрамора, на контакте с которыми развиваются скарноиды, представленные эпидот-пироксеновыми и эпидот-хлоритовыми скарнами и эпидозитами. Глинистая кора выветривания развивается на глубину 2–4 м, иногда до 10 м. На месторождении выделяется два генетических типа вольфрамовых руд: грейзеновый кварцево-жильный в метавулканитах и скарновый.

Кварцевые жилы субвертикальные, по направлению простирания их можно разделить на 2 системы: 240–260° и 225–240°. Протяженность жил первой системы достигает 1.5 км, вторая представляет собой скопление жил длиной не более 200 м. Мощность всех жил колеблется от первых сантиметров до 0.5 м. На глубину жилы прослеживаются на несколько сотен метров без существенных изменений в характере минерализации (Покровский, 1950). Жилы имеют кварц-мусковитовый состав с второстепенными карбонатами, флюоритом, реже – альбитом. Рудная минерализация представлена вольфрамитом, шеелитом, пиритом, халькопиритом и более редкими молибденитом и халькогенидами Vi. Жилы иногда окружены каймами осветления и серицитизации. Скарновые руды развиты локально в связи с мраморами. Рудная минерализация представлена, преимущественно, пиритом, шеелитом, молибденитом.

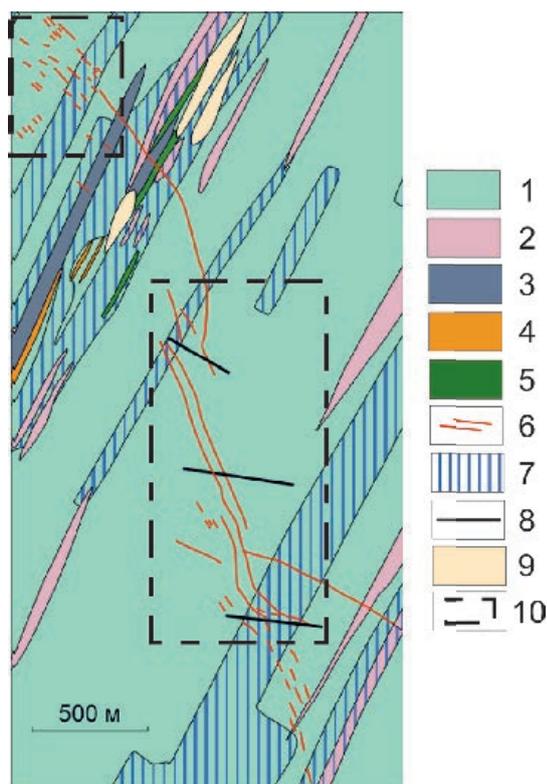


Рис. 2. План Пороховского месторождения по материалам Пороховской партии УГСЭ (Золоев и др., 2004).

1 – туфы порфиритов; 2 – пироксен-плагиоклазовые порфириты; 3 – мраморы; 4 – эпидозиты, эпидот-хлоритовые и эпидот-актинолитовые породы; 5 – скарны; 6 – вольфрамоносные кварцевые и кварц-мусковитовые жилы; 7 – зоны эпидотизации и актинолитизации; 8 – тектонические нарушения; 9 – карстовые полости; 10 – границы участков.

Fig. 2. Plan of the Porokhovskoe deposit after materials of the Porokhovskaya Party of UGSE (Zoloev et al., 2004).

1 – porphyrite tuff; 2 – pyroxene-plagioclase porphyrite; 3 – marble; 4 – epidosite, epidote-chlorite and epidote-actinolite rocks; 5 – skarn; 6 – W-bearing quartz and quartz-muscovite veins; 7 – zones of epidotization and actinolitization; 8 – faults; 9 – karst cavities; 10 – boundaries of areas.

Юго-Конеvское месторождение приурочено к восточной периферии одноименного массива гранитов (Золоев и др., 2004). В отличие от Пороховского месторождения, оно целиком находится в пределах рудогенерирующей интрузии (рис. 3). Рудные жилы имеют аз. пр. 300–310°, ССВ падение под углами 65–80°. Мощность жил достигает 1.5 м, средняя мощность – 15–20 см. На глубину жилы прослеживаются до 200 м, по простиранию – до 400 м. Около рудных жил обычно развиты каймы метасоматически измененных пород мощностью от 5 до 60 см.

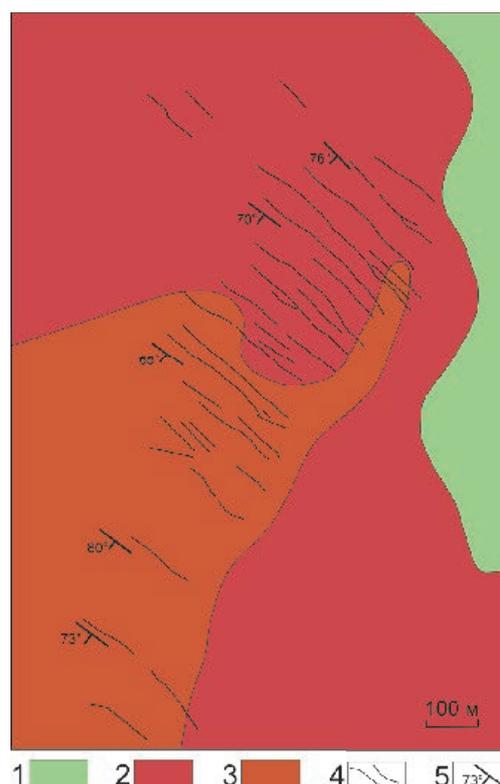


Рис. 3. Схема геологического строения Юго-Конеvского месторождения (Золоев и др., 2004).

1 – амфиболовые сланцы; 2 – биотитовые граниты; 3 – лейкократовые граниты; 4 – кварцевые рудные жилы; 5 – элементы залегания

Fig. 3. Schematic geological structure of the Yugo-Konevskoe deposit (Zoloev et al., 2004).

1 – amphibole schist; 2 – biotite granite; 3 – leucocratic granite; 4 – quartz ore veins; 5 – bedding elements.

В рудах и метасоматически измененных гранитах наблюдаются молибденит, шеелит, вольфрамит, берилл.

Методы исследования

Материалом для исследования послужили штупные и групповые пробы кернового и бороздового опробования, предоставленные специалистами ООО «УГЭ» и отобранные авторами. Работы включали макроскопическое описание, оптиче-

скую микроскопию в проходящем (37 шлифов) и отраженном (30 аншлифов) свете и электронную микроскопию. Для диагностики шеелита использована ультрафиолетовая лампа SpectroLine. Все лабораторные исследования были проведены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (Миасс).

Групповые пробы (10 шт.) отобраны на различных участках месторождений и подразделены по степени окисления визуально. Их валовый состав анализировался рентгеноструктурным методом (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000, CuK- α излучение с монохроматором), количественные соотношения рассчитаны методом Ритвельда (программный пакет Siroquant V.4, аналитик П.В. Хворов).

Химический фазовый анализ групповых проб осуществлялся по стандартной методике (Солнцев, Леонтьева, 1958; Филиппова, 1975). Содержание WO_3 , связанное с тунгститом, определялось из отдельной навески массой 5 г. Содержание WO_3 , связанное с шеелитом, определялось из последовательной экстракции щавелевой кислотой, процедура повторена дважды для достижения полного извлечения шеелита. Содержание WO_3 , связанное с вольфрамитом, определялось последовательной экстракцией при кипячении HCl 2.4 н. Процедура повторялась дважды для достижения полного перевода вольфрамита в раствор. Полноту экстракции определяли при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 TESCAN с энергодисперсионным анализатором (ЭДА). Ввиду обнаружения зерен неразложенного стехиометрически чистого гюбнерита в остатке после двукратной экстракции, остаток после экстракций озоляли и сплавляли с NaOH. Полученное количество W относили на счет гюбнерита. Содержания W в растворе определены фотометрическим методом в виде роданидного комплекса (Фотометрическое..., 1968) (аналитики Г.Ф. Лонцакова, П.А. Карионова).

Известно, что фазовый анализ вольфрамовых руд сталкивается с трудностями, связанными с наличием вольфрама в т. н. «упорной» форме, устойчивой к кислотному разложению (Солнцева, Леонтьев, 1958). Разложение нерастворимого остатка после кислотного разложения путем спекания со щелочью привело к полному разложению осадка, однако при переводе в азотнокислый раствор для непосредственных измерений в нескольких пробах выпал ярко-желтый осадок вольфрамовой кислоты, состав которого был подтвержден на СЭМ. Таким

образом, классические методы проведения химического фазового анализа не дают полной информации о минеральных формах W и нуждаются в уточнении прямыми минералогическими методами.

Для мультиэлементного ИСП-МС анализа использовался масс-спектрометр Agilent 7700x (аналитик К.А. Филиппова).

Из групповых проб был получен тяжелый концентрат путем отмывки в лотке с последующей доводкой в бромформе ($\rho = 2.9 \text{ г/см}^3$). Минеральный состав концентратов различных классов крупности (+1.00, -1.00 +0.50, -0.50 +0.25, -0.25 мм) был изучен под бинокулярным микроскопом (Stemi 2000-C, Цейсс) и в полированных препаратах.

Оптико-микроскопическое изучение выполнено с помощью поляризационного микроскопа Axioscope A1 CZ. Состав минералов определен на СЭМ VEGA3 TESCAN SBU с ЭДА Oxford Instruments X-act (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.3 нА, для количественного анализа использованы эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362), аналитик М.А. Рассомахин).

Микропримеси в вольфрамите изучены в монофракциях. Монофракции вольфрамита отобраны из тяжелых концентратов групповых проб под стереомикроскопом и истерты в агатовой ступке. Чистота монофракций проверялась рентгенофазовым методом. Ввиду наличия минеральных включений и визуально неразличимых сростков вольфрамита с другими минералами, отобрать чистую монофракцию не удалось. При расшифровке рентгенограмм монофракций в пробах повсеместно наблюдалась примесь шеелита, в некоторых пробах – мусковита и пирита.

Результаты исследования

Минеральные формы вольфрама в первичных рудах. По результатам фазового химического анализа представительных групповых проб на обоих участках Пороховского месторождения преобладает шеелит, на Юго-Коневском месторождении вольфрамит и шеелит находятся в примерно равных соотношениях (рис. 4). Содержание W в окисленной форме ничтожно мало. В окисленных рудах, по сравнению с первичными, относительное количество вольфрамита увеличивается на Юго-Коневском месторождении и Центральном участке Пороховского месторождения. Для Северного участка Пороховского месторождения эта тенденция не характерна.

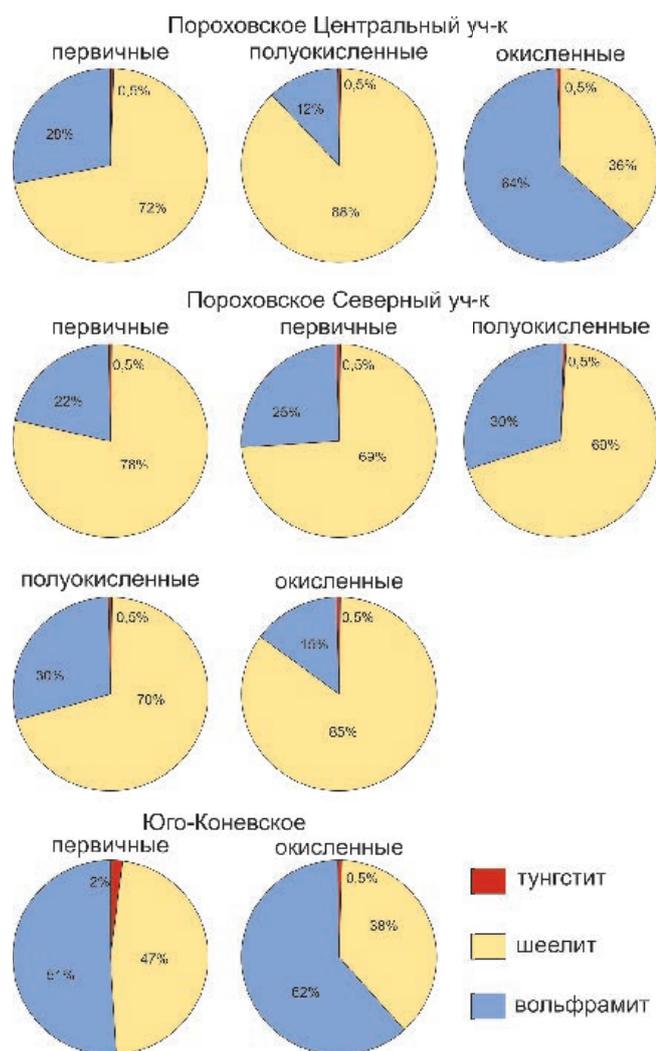


Рис. 4. Соотношение основных форм W по результатам фазового химического анализа.

Fig. 4. Amount of W minerals according to the results of phase chemical analysis.

Первичные руды на обоих месторождениях имеют сходный минеральный состав. Отличия наблюдаются только в количестве и соотношении второстепенных минералов в тяжелых концентратах (табл. 1). В визуально окисленных рудах отмечается увеличение доли вольфрамита в тяжелом концентрате за счет уменьшения количества сульфидов. В окисленных и полуокисленных рудах вольфрамит и шеелит хорошо сохраняются. Также в окисленных рудах значительную роль играют оксигидроксиды Fe и Mn. Главными экономическими минералами на обоих месторождениях являются вольфрамит и шеелит. Также W может входить в состав гипергенных минералов (штольцит, русселлит, примесь в оксигорокисах Mn и Fe).

Вольфрамит образует удлиненно-уплощенные кристаллы размером до первых сантиметров и их скопления, развитые как в призальбандовой, так и в центральной частях жил (рис. 5а). Вольфрамит часто замещается шеелитом (рис. 5б) (в окисленных рудах – оксигидроксидами Fe и Mn) и может содержать тонкие включения пирита (рис. 5в) и флюорита.

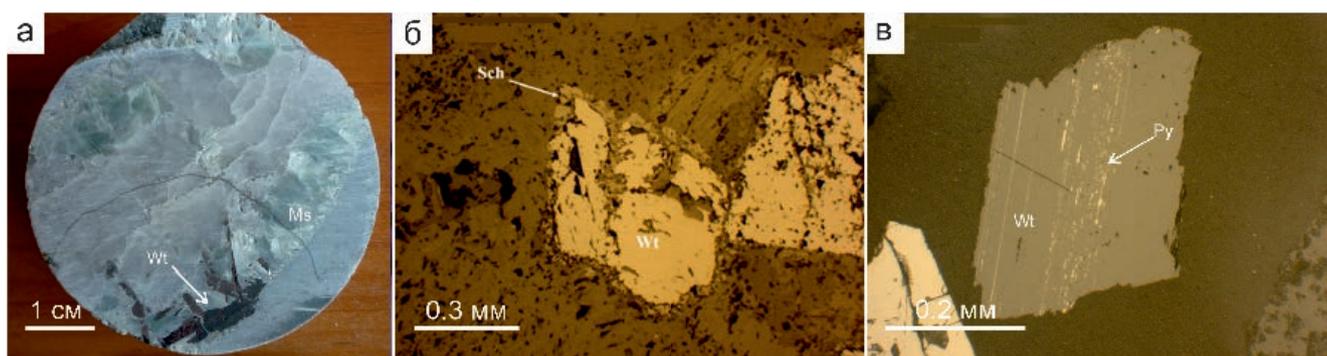


Рис. 5. Формы выделений вольфрамита: а – сросток вольфрамита (Wt) в зальбанде кварцевой жилы с мусковитом (Ms); б – кристаллы вольфрамита с каймами шеелита (Sch); в – включения пирита (Py) в вольфрамите.

Рис. а – фото образца; б – аншлиф, отраженный свет; в – полированный брикет тяжелого концентрата, отраженный свет.

Fig. 5. Morphology of wolframite aggregates: а – aggregate of wolframite (Wt) and muscovite (Ms) in selvage of quartz vein; б – wolframite crystals with scheelite (Sch) rims; в – pyrite (Py) inclusions in wolframite.

Fig. а – macrophoto of the sample; б – polished section, reflected light; в – polished briquette of heavy concentrate, reflected light.

Таблица 1

Минеральный состав руд Пороховского и Юго-Коневского месторождения

Table 1

Mineral composition of ores of the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits

Участок/тип руды*	Жильные (по данным КРФА групповых проб, мас. %)		Рудные (по данным изучения концентратов в оптическом и электронном микроскопе, об. % в концентрате)		
	Главные	Второстепенные	Главные	Второстепенные	Редкие
Центральный/первичные	кварц 46, мусковит 41	хлорит 5, пирит 4, флюорит 3, карбонат 3	пирит 35, вольфрамит 31, шеелит 9	сфалерит 4, циркон 3, флюорит 1	молибденит, сфалерит, халькопирит, ильменит, рутил, пирротин, айкинит, халькозин
Центральный / полуокисленные	мусковит 56, кварц 24	хлорит 6, флюорит 5, амфибол 4, пирит 3, карбонат 2	пирит 34, вольфрамит 33, шеелит 11	флюорит 3, циркон 1	сфалерит, халькопирит, пирротин, рутил, колумбит
Центральный / окисленные	кварц 85, мусковит 15	–	вольфрамит 64, шеелит 10, пирит 2	циркон 10, гетит 10	халькопирит, оксиды Mn
Северный/первичные	мусковит 61, кварц 28	флюорит 5, пирит 2, амфибол 2, хлорит 1, карбонат 1,	пирит 43, вольфрамит 20, шеелит 12	циркон 3, сфалерит 1, флюорит 1	уранинит, титанит, молибденит, сульфиды Bi, галенит, гетит
Северный / полуокисленные	мусковит 47, кварц 38	амфибол 5, флюорит 4, хлорит 4, пирит 3, карбонат 1	пирит 27, вольфрамит 12, шеелит 5	сфалерит 3, циркон 1, апатит 1	висмутин, гетит
Северный / окисленные	кварц 77, мусковит 18	хлорит 2, пирит 1	вольфрамит 63, шеелит 19, пирит 3	циркон 4, апатит 1	висмутин, бромаргитит, пироморфит, галенит, оксиды Bi
Юго-Коневское/первичные	нет данных	нет данных	пирит 35, вольфрамит 9, шеелит 8	флюорит 2, циркон 1	гетит, гидроксиды Mn, магнетит, малахит
Юго-Коневское/окисленные	кварц 98	мусковит 1, кальцит 1	вольфрамит 34, шеелит 12, пирит 2	гетит 5, флюорит 1, циркон 1	гидроксиды Mn, оксиды Bi, русселит, бурсаит, штольцит

Примечание. * – тип руды согласно визуальной оценке.

Note. * – ore type according to visual estimation.

Химический состав практически всех изученных неизменных вольфрамитов как Пороховского, так и Юго-Коневского месторождений соответствует гюбнериту с содержаниями FeO от 0.57 до 11.61 мас. % до (табл. 2). Для Северного участка характерны более железистые разновидности с большим диапазоном колебаний состава (рис. 6), а в трех анализах соотношение гюбнерита к фербериту близко к 1:1 (обр. 2021/152.5 м, ан. 20–22 в табл. 2). Намечается тенденция увеличения железистости вольфрамитов с увеличением глубины от-

бора образцов на Северном участке (табл. 2). Точки состава вольфрамитов Центрального участка, независимо от степени окисления руд, образуют узкое поле, в которое попадают и вольфрамиты из окисленных и часть анализов из первичных руд Северного участка, а также вольфрамит Юго-Коневского месторождения.

Содержания примесей в вольфрамите, определенные в монофракциях, значительно варьируют (рис. 7, электронное приложение 1). Форма графиков концентраций в вольфрамите из первичных

Таблица 2

Химический состав вольфрамита Пороховского и Юго-Коневского месторождений (мас. %)

Table 2

Chemical composition of wolframite of the Porokhovskoe and Yugo-Konevskoe deposits (wt. %)

№ обр.	MnO	FeO	WO ₃	Сумма	Формула
Северный участок, первичные руды					
2041a/93	22.07	0.89	77.04	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.92	0.92	77.16	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.73	1.04	77.12	99.89	(Mn _{0.93} Fe _{0.04}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	21.94	0.70	77.36	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.03}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	21.96	1.09	76.95	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.05}) _{0.99} W _{1.01} O ₄
2041a/126.5	21.87	1.06	77.08	100.01	(Mn _{0.93} Fe _{0.04}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	22.14	0.94	76.92	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.04}) _{0.99} WO ₄
	21.43	1.64	76.93	100.00	(Mn _{0.92} Fe _{0.07}) _{0.99} W _{1.01} O ₄
	21.83	1.08	77.09	100.00	(Mn _{0.93} Fe _{0.05}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.65	1.57	76.78	100.00	(Mn _{0.92} Fe _{0.07}) _{0.99} WO ₄
	22.14	0.89	76.97	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.04}) _{0.99} W _{1.01} O ₄
2022/135.6	16.08	6.62	77.30	100.00	(Mn _{0.69} Fe _{0.28}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
2022/139.6	20.48	2.38	77.86	100.72	(Mn _{0.87} Fe _{0.1}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
2021/145.9	21.74	1.43	76.83	100.00	(Mn _{0.93} Fe _{0.06}) _{0.99} WO ₄
	19.99	2.69	77.32	100.00	(Mn _{0.85} Fe _{0.11}) _{0.96} W _{1.01} O ₄
	16.16	6.72	77.13	100.01	(Mn _{0.69} Fe _{0.28}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	18.55	3.95	77.51	100.01	(Mn _{0.79} Fe _{0.17}) _{0.96} W _{1.01} O ₄
	18.09	4.90	77.01	100.00	(Mn _{0.77} Fe _{0.21}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
2021/152.5	17.12	5.94	76.94	100.00	(Mn _{0.73} Fe _{0.25}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	10.68	12.10	77.21	99.99	(Mn _{0.51} Fe _{0.46}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	11.97	11.11	76.93	100.01	(Mn _{0.51} Fe _{0.47}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	11.54	11.61	76.85	100.00	(Mn _{0.49} Fe _{0.49}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	12.79	10.29	76.92	100.00	(Mn _{0.55} Fe _{0.43}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	15.00	8.19	76.81	100.00	(Mn _{0.64} Fe _{0.35}) _{0.99} WO ₄
2021/156.8	21.66	1.72	77.32	100.70	(Mn _{0.92} Fe _{0.07}) _{0.99} WO ₄
	14.43	8.79	77.49	100.71	(Mn _{0.61} Fe _{0.37}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	20.91	1.89	77.42	100.22	(Mn _{0.89} Fe _{0.08}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	17.13	5.79	77.20	100.12	(Mn _{0.73} Fe _{0.24}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
2021/160.6	15.58	7.45	76.97	100.00	(Mn _{0.67} Fe _{0.31}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Проба 8	17.68	5.32	77.00	100.00	(Mn _{0.77} Fe _{0.23}) ₁ WO ₄
	21.35	0.86	77.11	99.32	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Проба 10	21.42	0.80	77.67	99.89	(Mn _{0.93} Fe _{0.03}) _{0.96} W _{1.01} O ₄
Проба 13	21.71	0.80	77.49	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.03}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
Северный участок, полуокисленные руды					
Проба 7	21.52	0.89	77.59	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.15	1.35	77.50	100.00	(Mn _{0.92} Fe _{0.06}) _{0.98} W _{1.01} O ₄

Окончание таблицы 2

№ обр.	MnO	FeO	WO ₃	Сумма	Формула
Северный участок, окисленные руды					
Проба 6	21.35	0.70	77.95	100.00	(Mn _{0.93} Fe _{0.03}) _{0.96} W _{1.01} O ₄
	21.53	0.95	77.52	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.83	0.65	77.52	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.37	1.09	77.55	100.01	(Mn _{0.93} Fe _{0.05}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Центральный участок, первичные руды					
1023/124	22.28	0.43	77.29	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.02}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	22.35	0.90	76.75	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.04}) _{0.99} WO ₄
	22.27	0.71	77.03	100.01	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	22.28	0.69	77.03	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	21.83	1.14	77.04	100.01	(Mn _{0.93} Fe _{0.05}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	22.11	1.01	76.88	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} WO ₄
1002/84	22.03	0.87	77.10	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	22.22	0.83	76.95	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	22.09	0.81	77.11	100.01	(Mn _{0.94} Fe _{0.03}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	22.44	0.81	76.75	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} WO ₄
	22.15	0.67	77.18	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Проба 2	22.83	1.04	76.14	100.00	(Mn _{0.99} Fe _{0.04}) _{1.03} W _{0.99} O ₄
	22.56	1.08	76.36	99.65	(Mn _{0.98} Fe _{0.05}) _{1.03} W _{0.99} O ₄
	22.26	0.82	76.91	100.00	(Mn _{0.97} Fe _{0.04}) _{1.1} WO ₄
Центральный участок, полуокисленные руды					
Проба 3	21.98	0.90	77.12	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.04}) ₁ WO ₄
	22.24	0.85	76.91	100.01	(Mn _{0.97} Fe _{0.04}) _{1.01} WO ₄
Центральный участок, окисленные руды					
ТР1	22.40	0.81	76.79	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} WO ₄
	22.67	0.74	76.60	100.01	(Mn _{0.97} Fe _{0.03}) ₁ WO ₄
	22.46	0.76	76.78	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} WO ₄
	22.54	0.84	76.62	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.04}) ₁ WO ₄
	22.51	0.78	76.70	99.99	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} WO ₄
	22.31	0.76	76.92	99.99	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
	22.38	0.69	76.93	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} W _{1.01} O ₄
	22.62	0.72	76.66	100.00	(Mn _{0.97} Fe _{0.03}) ₁ WO ₄
	22.63	0.57	76.80	100.00	(Mn _{0.97} Fe _{0.02}) _{0.99} WO ₄
	22.50	0.82	76.68	100.00	(Mn _{0.96} Fe _{0.03}) _{0.99} WO ₄
Проба 1	21.71	0.70	77.59	99.99	(Mn _{0.94} Fe _{0.03}) _{0.97} W _{1.01} O ₄
	21.88	0.64	77.48	100.00	(Mn _{0.95} Fe _{0.03}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Юго-Коневское месторождение, первичные руды					
Проба 4	22.00	1.05	76.94	100.00	(Mn _{0.94} Fe _{0.04}) _{0.98} W _{1.01} O ₄
Юго-Коневское месторождение, окисленные руды					
Проба 5	20.50	1.83	77.67	99.99	(Mn _{0.88} Fe _{0.08}) _{0.96} W _{1.02} O ₄
	20.98	0.96	78.06	100.00	(Mn _{0.9} Fe _{0.04}) _{0.94} W _{1.02} O ₄
	20.40	1.39	77.86	100.00	(Mn _{0.88} Fe _{0.06}) _{0.94} W _{1.02} O ₄

Примечание. Здесь и в табл. 3, формулы рассчитывались на четыре атома O.

Note. Here and in Table 3, the formulas were recalculated to four O atoms.

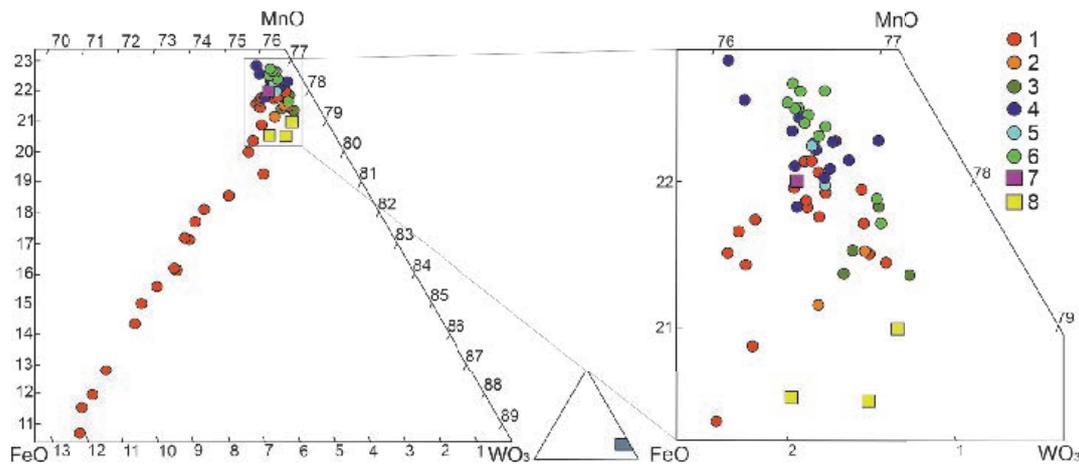


Рис. 6. Фрагмент треугольной диаграммы составов вольфрамита, мас. %.

1–3 – Северный участок Пороховского месторождения: 1 – первичные руды, 2 – полуокисленные руды, 3 – окисленные руды; 4–6 – Центральный участок Пороховского месторождения: 4 – первичные руды, 5 – полуокисленные руды, 6 – окисленные руды; 7, 8 – Юго-Коневское месторождение: 7 – первичные руды, 8 – окисленные руды.

Fig. 6. Fragment of a triangular diagram of wolframite composition, wt. %.

1–3 – Northern area of the Porokhovskoe deposit: 1 – primary ores, 2 – semioxidized ores, 3 – oxidized ores; 4–6 – Central area of the Porokhovskoe deposit: 4 – primary ores, 5 – semioxidized ores, 6 – oxidized ores; 7, 8 – Yugo-Konevskoe deposit: 7 – primary ores, 8 – oxidized ores.

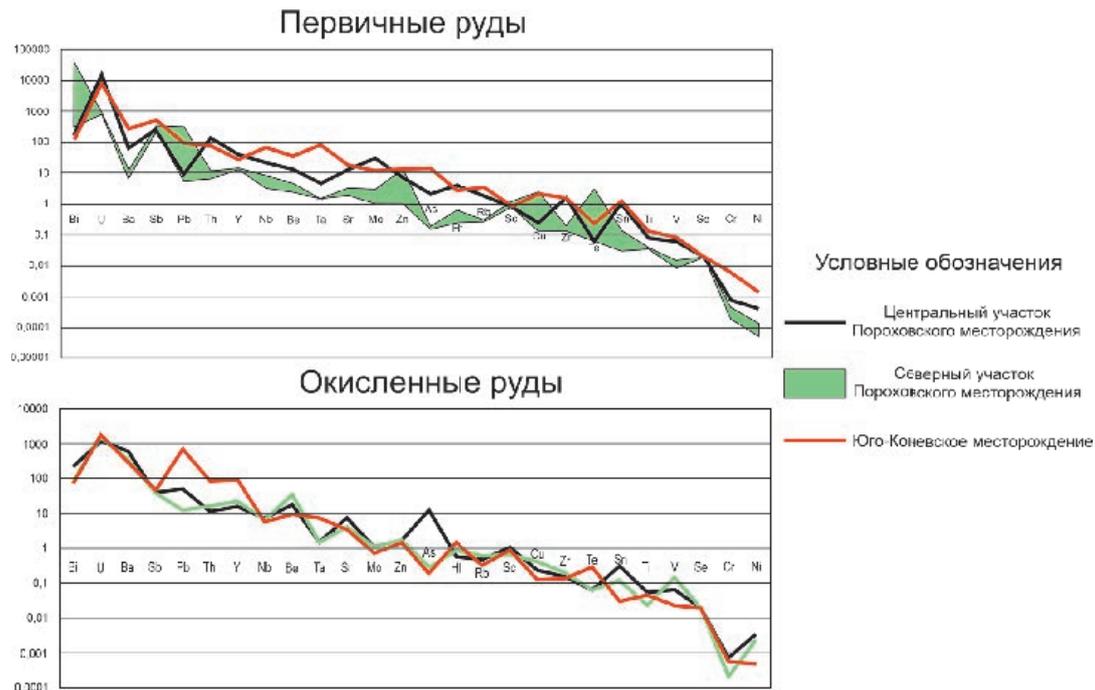


Рис. 7. Спайдер-диаграммы для вольфрамита с различных участков исследованных месторождений.

Здесь и на рис. 8, содержания элементов нормированы на хондрит по (McDonough, Sun, 1995).

Fig. 7. Spider diagrams for wolframite from various areas of the studied deposits.

Here and in Fig. 8, the contents of elements are normalized to chondrite after (McDonough, Sun, 1995).

и окисленных руд, в целом, сходна. Для всех проанализированных проб вольфрамита, отобранных как из первичных, так и из визуально окисленных руд, характерны повышенные концентрации халькофильных элементов (Zn, Pb, Cu, Bi, Sb), при этом содержания Ni, As, Se невелики, так же, как и со-

держания Ta, Nb, Sn, Be, характерных для месторождений грейзеновой формации. Поскольку монофракции были загрязнены включениями и тонкими сростками с другими минералами, повышенные концентрации халькофилов, вероятно, связаны с механическими примесями.

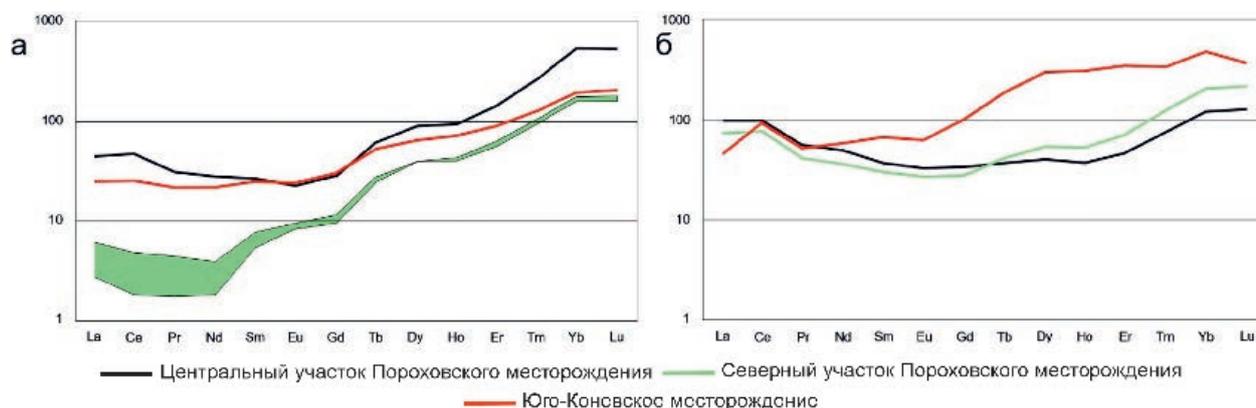


Рис. 8. Распределение РЗЭ в вольфрамите первичных (а) и окисленных (б) руд.
Fig. 8. REE pattern of wolframite from primary (a) and oxidized (б) ores.

Вольфрамит из первичных руд Северного участка содержит меньше примесей, за исключением Bi, Cu, Pb и Te, чем вольфрамит Центрального участка и Юго-Коневского месторождения (рис. 7). Концентрации примесей в вольфрамите окисленных руд разных участков близки.

Спектры РЗЭ в вольфрамите первичных руд всех изученных участков характеризуются значительным накоплением тяжелых РЗЭ, по сравнению с легкими (рис. 8а). Европиевая и цериевая аномалии не проявлены. Вольфрамиты из окисленных руд обогащены РЗЭ, в особенности легкими, по сравнению с неизмененными (рис. 8б). Обогащение тяжелыми РЗЭ проявлено на Юго-Коневском месторождении, в то время как на Пороховском эта тенденция заметно слабее.

Шеелит на Пороховском месторождении встречается в виде октаэдрических кристаллов размером до 1 см (рис. 9а), но чаще всего – в виде гипидиоморфных зерен, обрастающих кристаллы вольфрамита (рис. 9б), тонкозернистых агрегатов ксеноморфных зерен, замещающих вольфрамит (рис. 9в), и тонких просечек в жилах, иногда – в ассоциации с пиритом (рис. 9г). Шеелит встречается как в кварцевых, карбонат-кварцевых жилах с мусковитом и флюоритом, так и в скарноидах, где он может ассоциировать с хлоритом, эпидотом, флюоритом, молибденитом. В шеелите Пороховского месторождения встречены включения флюорита, кальцита, колумбита. Химический состав шеелита соответствует стехиометрической формуле. Примеси, содержание которых выше предела обнаружения СЭМ с ЭДА, не выявлены (табл. 3).

Минеральные формы вольфрама в окисленных рудах. Вторичные вольфрамсодержащие минералы в окисленных и полуокисленных рудах представлены, преимущественно оксигидроксидами Mn и Fe, как правило, замещающими вольфрамит и, реже, сульфиды, а также образующими свободные зерна в тяжелом концентрате.

Оксигидроксидами Mn и Fe развиваются по периферии и трещинам спайности кристаллов вольфрамита (рис. 10). По составу вторичные минералы подразделяются на оксигидроксидами Mn (рис. 10а–в), Fe и Mn (рис. 10г). Содержание WO_3 в них варьирует от 0.60 до 18.75 мас. % (табл. 4), достигая 43.68 мас. % в Fe-W оксигидроксидах (табл. 4, ан. 16).

В тяжелом концентрате часто присутствуют колломорфные агрегаты (рис. 11а), частичные и полные псевдоморфозы оксигидроксидами по сульфидам (рис. 11б) и гюбнериту (рис. 11в). Для псевдоморфоз по сульфидам характерен железистый («лимонитовый») состав, по гюбнериту – марганцовистый («вад»). Содержания вольфрама в колломорфных агрегатах лимонита достигают 0.94 мас. % WO_3 , в псевдоморфозах лимонита по сульфидам максимальное измеренное содержание WO_3 составило 3.11 мас. % (табл. 4).

Помимо основных элементов в составе оксигидроксидами всегда наблюдается примесь Са. Для агрегатов, обогащенных железом, характерной примесью являются Al, Si, P. Повышенные содержания Ва характерны для агрегатов с преобладанием Mn (табл. 4). Оксигидроксидами Юго-Коневского месторождения отличаются высокими содержаниями PbO, достигающими 22.09 мас. %. Все полученные анализы характеризуются дефицитной сум-

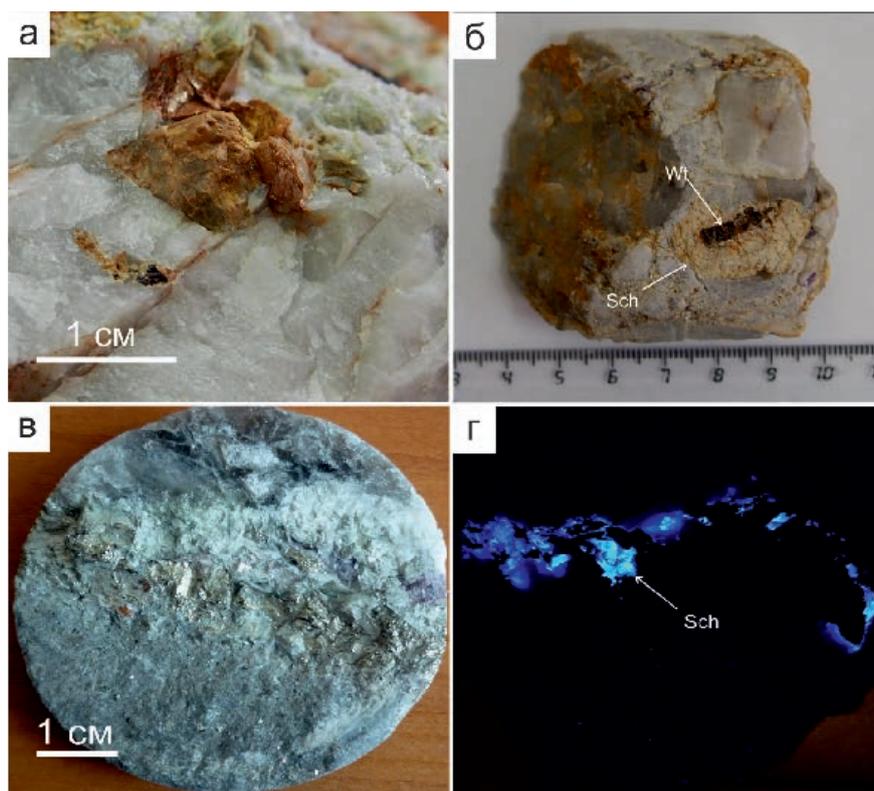


Рис. 9. Формы выделений шеелита Пороховского месторождения: а – дипирамидальный кристалл шеелита в кварце; б – обрастание вольфрамитом шеелитом; в, г – прожилковые выделения шеелита в агрегате пирита из кварцевой жилы. Рис. а–г – фото образцов; г – фото в ультрафиолетовом свете.

Fig. 9. Morphology of scheelite aggregates of the Porokhovskoe deposit: а – dipyramidal scheelite crystal in quartz; б – wolframite with a scheelite rim; в, г – veined scheelite in pyrite aggregate of quartz vein. Figs. а–г – macrophotos of samples, г – photos in ultraviolet light.

Таблица 3

Химический состав шеелита Пороховского месторождения (мас. %)

Table 3

Chemical composition of scheelite of the Porokhovskoy deposit (wt. %)

№ п/п	№ обр.	№ лаб.	CaO	WO ₃	Сумма	Формула
1	2021/156.8	21325b	18.72	81.60	100.32	Ca _{0.96} W _{1.01} O ₄
2	2022/139.6	22766a	18.64	81.36	100.00	Ca _{0.96} W _{1.01} O ₄
3	2022/135.6	22764j	19.02	80.98	100.00	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄
4	2021/160.6	22763b	18.86	81.14	100.00	Ca _{0.97} W _{1.01} O ₄
5	2021/149.6	22767a	19.22	80.78	100.00	Ca _{0.99} WO ₄
6	2021/141.3	22765e	18.82	81.18	100.00	Ca _{0.97} W _{1.01} O ₄
7	проба 1	22804g	19.21	81.35	100.56	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄
8	проба 2	22816h	19.01	80.99	100.00	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄
9	проба 3	22815a	19.45	80.55	100.00	Ca _{1.00} W _{1.00} O ₄
10	проба 5	22815b	18.72	80.95	99.67	Ca _{0.97} W _{1.01} O ₄
11	проба 7	22817b	19.13	80.87	100.00	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄
12	проба 9	22841a	19.28	81.52	100.80	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄
13	проба 10	22844f	19.09	81.12	100.21	Ca _{0.98} W _{1.01} O ₄

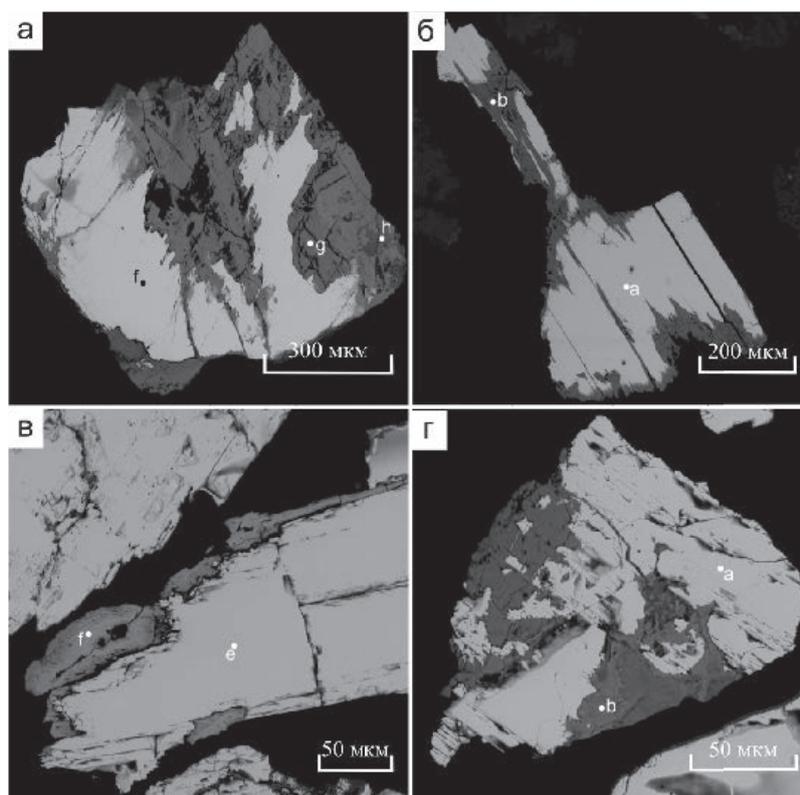


Рис. 10. Замещение гюбнерита (светлое) вторичными оксигидроксидами Mn (а-в) и Fe-Mn (г).

Химический состав оксигидроксилов приведен в табл. 4, точка (№ ан.): а – г (10), h (11), б – б (12), в – f (13), г – б (5). Здесь и на рис. 11 и 12 – BSE фото.

Fig. 10. Replacement of hübnerite (light) by secondary oxyhydroxides Mn (a–b) and Fe-Mn (g).

Chemical composition oxyhydroxides is given in Table 4, point (no. an.): a – g (10), h (11), б – b (12), в – f (13), г – b (5). Here and in Figs. 11 and 12 – BSE image.

мой, свидетельствующей о присутствии в агрегатах молекулярной и/или гидроксильной воды. Анализы не рассчитываются на стехиометрические формулы известных минералов и, по всей видимости, отражают минеральные смеси.

Таким образом, максимальные количества W концентрируют оксигидроксилов, непосредственно замещающие вольфрамит.

В окисленных рудах также установлены штольцит $PbWO_4$ и единичные выделения вольфрамата Bi (русселита?). Штольцит наблюдается в тяжелых концентратах руд Юго-Коневского месторождения, где образует сростки ксеноморфных зерен со сложными извилистыми границами с шеелитом и окисленным гюбнеритом (рис. 12, табл. 5). В этих сростках также присутствуют единичные зерна уран- и свинецсодержащих минералов W (рис. 12б). Единичное ксеноморфное зерно русселита (?) обнаружено в оксигидроксидах Fe, замещающих точно не определенный халькогенид Bi .

Обсуждение результатов

Согласно литературным данным (Золоев и др., 1995; 2004) формирование всех месторождений Коневско-Карасьевского рудного узла связано со становлением гранитных массивов юго-коневского комплекса, в частности, с постмагматическими гидротермальными процессами. Предполагается, что минералогические особенности месторождений обусловлены различной удаленностью от материнского массива, а также локальными структурными условиями и вмещающими породами. Нашими исследованиями установлено, что отличия в минеральном составе жильных руд Пороховского и Юго-Коневского месторождения незначительны и проявлены, преимущественно, в вариациях количественных соотношений между минералами.

Вольфрамит образует идиоморфные удлиненно-уплощенные кристаллы размером до первых сантиметров. Кристаллы в центральных частях жил располагаются обособленно, в призальбандо-

Таблица 4

Химический состав оксигидроксидов Fe и Mn
 Пороховского (1–12) и Юго-Коневского (13–16) месторождений

Table 4

Chemical composition of Fe and Mn oxyhydroxides of the
 Porokhovskoe (1–12) and Yugo-Konevskoe (13–16) deposits

№ п/п	№ рис/ точки	FeO	MnO	WO ₃	CaO	BaO	MgO	PbO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Сумма
1	11б/f	63.03	–	3.11	0.20	–	–	–	–	5.31	2.01	0.82	74.48
2	б/р	58.36	–	0.71	0.66	–	–	–	–	4.20	2.88	4.08	70.89
3	11а/а	44.39	–	0.94	0.73	–	–	–	–	3.60	2.26	3.01	55.29
4	11а/б	52.53	–	1.03	0.77	–	0.37	–	–	5.04	4.92	3.93	68.94
5	10г/б	47.73	5.20	19.50	1.31	0.54	–	–	–	1.10	3.00	–	78.38
6	б/р	36.24	15.32	18.75	1.83	1.57	–	–	–	1.21	–	–	74.74
7	б/р	34.54	17.17	15.68	2.56	1.68	–	–	–	0.85	1.31	0.70	74.49
8	11в/д	–	51.07	2.72	2.33	4.38	–	3.07	0.25	3.50	–	–	68.02
9	11в/е	5.12	39.91	15.18	3.56	3.82	0.28	1.34	0.21	1.57	0.30	–	71.29
10	10а/г	1.85	42.46	12.97	2.73	7.29	–	–	0.21	3.77	2.67	–	73.95
11	10а/г	1.73	46.41	12.36	4.39	4.42	–	–	–	–	–	–	69.31
12	10б/б	5.59	41.96	13.02	4.71	3.34	1.10	0.34	0.43	–	–	–	70.50
13	10в/ф	1.02	40.08	11.17	1.23	1.72	–	19.89	–	–	–	–	75.11
14	12а/д	6.13	29.18	18.21	1.53	1.42	–	16.61	–	–	–	–	73.08
15	б/р	1.47	38.88	9.35	0.39	1.09	–	22.09	–	–	–	–	73.27
16	б/р	37.47	–	43.68	0.41	–	–	0.70	–	–	–	1.41	83.67

Примечание. Оксигидроксиды Fe (1–5), Fe и Mn (6, 7), Mn (8–15) и Fe и W (16); б/р – без рисунка. Здесь и в табл. 5, прочерк – ниже предела обнаружения, дополнительно анализы содержат (мас. %): ан. 3 и 4 – 0.36 и 0.35 Cr₂O₃, соответственно; ан. 8 – 0.70 NiO и 0.64 Cu₂O; ан. 10 – 0.32 SO₂ и 0.66 Co₃O₄; ан. 14 – 0.80 Cu₂O.

Note. Oxyhydroxides of Fe (1–5), Fe and Mn (6, 7), Mn (8–15) and Fe and W (16); б/р – without figure. Here and in Table 5, dash – below detection limit, the analyses also contain (wt. %): an. 3 and 4 – 0.36 and 0.35 Cr₂O₃, respectively; an. 8 – 0.70 NiO and 0.64 Cu₂O; an. 10 – 0.32 SO₂ and 0.66 Co₃O₄; an. 14 – 0.8 Cu₂O.

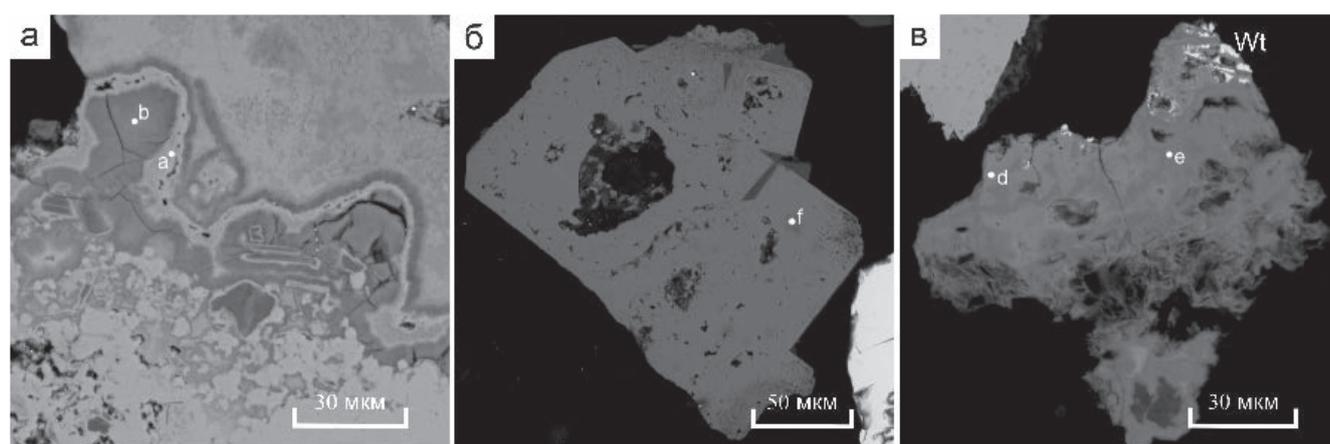


Рис. 11. Свободные частицы оксигидроксидов в тяжелом концентрате: а – коломорфные агрегаты оксигидроксидов Fe (табл. 4, ан. 3 – а, ан. 4 – б); б – полная псевдоморфоза лимонита (табл. 4, ан. 1 – ф) по пириту; в – «вад» (табл. 4, ан. 8 – д, ан. 9 – е) с реликтами гюбнерита.

Fig. 11. Free particles of oxyhydroxides in heavy concentrate: а – colloform aggregates of Fe oxyhydroxides (Table 4, an. 3 – а, an. 4 – б); б – complete pseudomorphosis of «limonite» (Table 4, an. 1 – f) by pyrite; в – «wad» (Table 4, an. 8 – d, an. 9 – e) with relics of hübnerite.

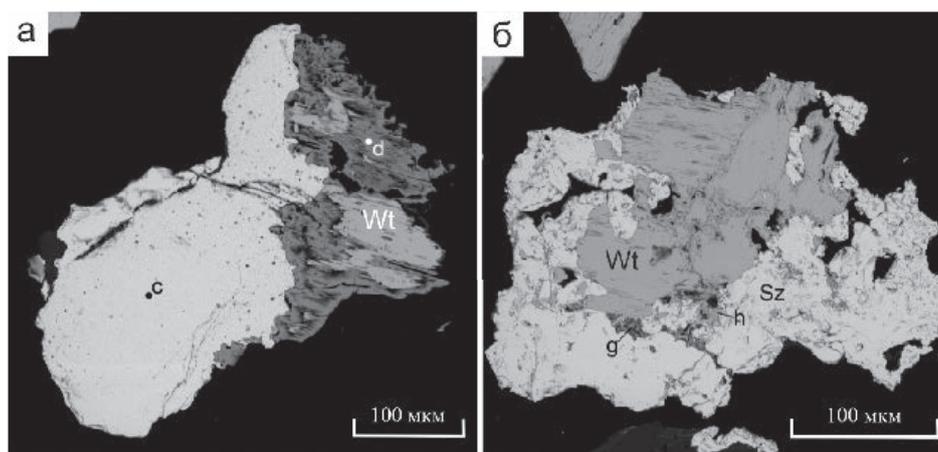


Рис. 12. Вторичные минералы вольфрама: а – сросток штольцита (точка с, ан. 2 в табл. 5) и оксигидроксидов Mn (d), замещающих гюбнерит (Wt); б – сросток урансодержащих фаз (точка g, ан. 4, точка h, ан. 5 в табл. 5) с гюбнеритом (Wt) и штольцитом (Sz).

Fig. 12. Secondary W minerals: a – intergrowth of stolzite (Sz) (Table 5, an. 2 – c) and Mn oxyhydroxides (d) after hübnerite; б – aggregate of U-bearing phases (Tables 5, an. 4 – g, an. 5 – h) with hübnerite and stolzite.

Таблица 5

Химический состав штольцита (1, 2), русселита (3) и U-Pb содержащих вольфраматов (4, 5)

Table 5

Chemical composition of stolzite (1, 2), russellite (3) and U-Pb-bearing tungstates (4, 5)

№ ан.	WO ₃	PbO	CaO	FeO	Bi ₂ O ₃	UO ₂	Формула
1	52.52	47.48	–	–	–	–	Pb _{0.95} W _{1.02} O ₄
2	52.09	47.91	–	–	–	–	Pb _{0.97} W _{1.01} O ₄
3	35.45	–	–	1.63	62.92	–	(Bi _{0.91} Fe _{0.15}) _{1.06} W _{1.03} O ₆
4	47.20	23.30	0.49	6.89	–	3.54	смесь минералов
5	38.68	17.39	0.61	7.21	–	5.07	

Примечание. Формулы 1 и 2 рассчитывались на четыре атома O. Формула 3 рассчитывалась на шесть атомов O.
Note. Formulas 1 and 2 were calculated to four O atoms. Formula 3 was calculated to six O atoms.

вой части нередко сростаясь между собой и с мусковитом. По периферии и по трещинам нередко происходит замещение вольфрамита шеелитом, а в окисленных рудах – оксигидроксидами Fe и Mn. В качестве включений присутствуют включения сульфидов (чаще всего пирита) и флюорита. Наличие включений отражается в химическом составе монофракций вольфрамита. Отсюда можно сделать вывод, что крупные кристаллы вольфрамита будут хорошо обогащаться гравиметрическими методами. Только в окисленных рудах будут наблюдаться потери вольфрамита из-за пленок вторичных минералов и склонности зерен к переизмельчению.

Ранее для месторождений Коневско-Карасевского рудного узла, было показано увеличение железистости вольфрамита по направлению с юга на север (Покровский, 1950). По нашим дан-

ным вольфрамит наиболее северного Юго-Коневского месторождения, практически не содержит Fe. Железистость вольфрамит Северного участка увеличивается с глубиной, однако, количество проанализированных зерен для разных участков недостаточно для того, чтобы делать выводы, и вопрос о зональности состава вольфрамита требует дальнейшего изучения.

Содержание элементов-примесей в вольфрамите как из первичных, так и из окисленных руд Центрального и Северного участков Пороховского и Юго-Коневского месторождений сходно. Поскольку были проанализированы монофракции, загрязненные включениями и вростками других минералов, состав микропримесей в какой-то мере отражает присутствие этих минералов. Сходство набора и содержаний элементов-примесей в воль-

фрамите разных участков и месторождений может служить подтверждением единства условий рудоотложения.

Форма спайдер-диаграмм, характеризующих состав элементов-примесей вольфрамита из окисленных руд, в целом, сходна с таковой для первичных руд, за исключением поведения РЗЭ. В вольфрамитах из окисленных руд спектр выполаживается, при этом содержание легких РЗЭ значительно повышается. Особенно ярко эта тенденция проявлена для Северного участка Пороховского месторождения. Вероятно, эти особенности можно объяснить более высокой мобильностью легких РЗЭ в гипергенезе (Berger et al., 2014) и их сорбцией из гипергенных растворов оксигидроксидами Fe^{3+} (Ling, Liu, 2002), развивающимися по вольфрамиту. Появление цериевого максимума на спектрах вольфрамитов окисленных руд подтверждает участие окислительных гипергенных вод в процессах их преобразования.

Несмотря на то, что результаты фазового химического анализа показывают незначительное содержания W в окисленной («тунгститовой») форме, при планировании эксплуатации необходимо учитывать присутствие обогащенных W оксигидроксидами Fe и Mn. Их количество в верхней окисленной части месторождения может достигать 20 %. Наряду с реликтами первичных минералов, они могут содержать W. Развитие этих минералов по трещинам спайности вольфрамита приводит к уменьшению механической прочности вольфрамита при дроблении, кроме того, вторичные минералы образуют тонкие агрегаты, также имеющие склонность к переизмельчению. Эти минералогические особенности являются ключевыми для последующей разработки месторождения, так как потребуют различной системы пробоподготовки и обогащения (Петров, 1998).

Заключение

Изучены штучные образцы и групповые пробы руд Пороховского и Юго-Коневского месторождений W грейзеновой формации на Южном Урале. На обоих месторождениях руды представлены в основном кварцевыми жилами с карбонатами и мусковитом. На Пороховском месторождении выделяется также не имеющий широкого распространения скарновый тип. Основными минеральными формами W первичных руд на обоих месторождениях яв-

ляются гюбнерит и шеелит. Второстепенные и акцессорные рудные минералы – пирит, халькопирит, молибденит, редкие – сфалерит, галенит, висмутин, айкинит, магнетит, рутил, ильменит, титанит, колумбит точно не диагностированные халькогениды и сульфосоли Vi. Жильная масса представлена, преимущественно, кварцем и мусковитом со второстепенными кальцитом, доломитом и флюоритом, редкими – хлоритом, амфиболом, эпидотом и акцессорными – цирконом, апатитом и уранинитом. Зональность в содержании ферберитового минала в вольфрамите относительно Юго-Коневского массива гранитов не выявлена. Вольфрамит из Юго-Коневского месторождения, так же как и вольфрамит Центрального участка Пороховского месторождения, содержит незначительное количество Fe и близок к чистому гюбнериту. В рудах Северного участка Пороховского месторождения отмечена тенденция увеличения содержания Fe с глубиной.

В окисленных рудах, помимо сквозных жильных минералов, присутствуют оксигидроксидами Fe и Mn, малахит, пироморфит, бромаргирит. Вольфрам входит в состав оксигидроксидами Mn и Fe, замещающих вольфрамит, и в меньшей степени – в псевдоморфозы лимонита по сульфидам и самостоятельные агрегаты оксигидроксидами Fe и Mn. Установлены единичные выделения штольцита и русселлита (?). По результатам фазового химического анализа групповых проб установлено, что количество W в форме тунгстита в рудах, определенных визуально как окисленные, не превышает 0.5 %, что позволяет отнести все руды месторождения к первичному технологическому типу. Развитие вторичных минералов по трещинам спайности вольфрамита приводит к уменьшению его прочности при дроблении. В связи с этим рудоподготовку окисленных и полукисленных руд, выделенных по данным визуальной оценки, следует проводить в разных режимах.

Авторы благодарны ООО «Инфо Маркет Ресурс» за предоставленные материалы. Часть аналитических работ и обобщение результатов выполнено в рамках государственного задания ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, тема № 22031600292-6.

Литература

- Елохин В.А. (2009) Эндогенные молибденосодержащие редкометалльные формации Урала. *Литосфера*, (3), 47–63.
- Золоев К.К., Левин В.Я., Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. (2004) Минерагения и месторождения редких

металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, Министерство природных ресурсов РФ, ГУПР по Свердловской области, Институт геологии и геохимии РАН, ОАО УГСЭ, 336 с.

Золоев К.К., Левин В.Я., Рапопорт М.С. (1995) Геолого-промышленные типы редкометалльных месторождений Урала. *Известия ВУЗов. Горный журнал*, (10–12), 50–57.

Касаткин А.В., Кузнецов А.М., Арзамасцев Н.А. (2022) Рудные минералы Бурановского вольфрамового месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, **8**(3), 23–46.

Коровко А.В., Двоглазов Д.А., Кузовков Г.Н. и др. (2015) Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1 : 200 000. Издание второе. Серия Среднеуральская. Лист О-41-XXXII. Объяснительная записка. М., ВСЕГЕИ, 274 с.

Левин В.Я., Савельева К.П., Баранцев В.В. и др. (1993ф) Отчет по теме «Оценка и геолого-экономический анализ прогнозных ресурсов категорий P3, P2, P1 основных твердых полезных ископаемых по состоянию на 1.01.1993 г. по территории деятельности Уралгеолкома», кн. 7 (тантал, редкие земли, вольфрам, молибден). Екатеринбург, 104 с.

Морозова А.В. (2006) Геохимия гранитов Среднего и Южного Урала, продуктивных на W-Mo и Be-W-Mo оруденение. *Литосфера*, (3), 171–177.

Новоселов К.А., Белогуб Е.В., Паленова Е.Е., Заботина М.В., Котляров В.А. (2022) Коклановское W-Mo месторождение (Зауралье): минералого-геохимическая зональность. *Геология рудных месторождений*, **63**(3), 1–24.

Петров С.В. (1998) Типоморфные и технологические свойства вольфрамита. Автореферат дис. на соиск. степ. канд. геол.-минерал. наук. Санкт-Петербург, СПбГУ, 16 с.

Покровский П.В. (1950) Минеральный состав, структурные особенности и условия локализации Карасьевского, Пороховского, Пьянковского вольфрамовых месторождений Боевского-Юго-Коневской группы. *Труды Уральского ФАН СССР*, 15–24.

Рундквист Д.В. (1964) О структурах и закономерностях размещения кварц-редкометалльных жильных месторождений Восточного склона Урала. *Геология рудных месторождений*, (2), 21–37.

Солнцев Н.И., Леонтьева К.Д. (1958) Фазовый анализ вольфрамовых руд и концентратов. *Сборник научных трудов ГИИЦВЕТМЕТА*, (14), 155–168.

Филагов В.В. (2005) Уральский вольфрам: история открытия. *Уральский геологический журнал*, (2), 139–154.

Филиппова Н.А. (1975) Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 280 с.

Фотометрическое определение вольфрама в горных породах в виде роданидного комплекса. Москва, ВИМС, 1968. 15 с.

Berger A., Janots E., Gnos E., Frei R., Bernier F. (2014) Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Applied Geochemistry*, **41**, 218–228.

Ling Q., Liu C. (2002) Review of rare earths and fluid-rock interaction. *Rare Earths*, **20**, 570–578.

McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**(3–4), 223–253.

Puchkov V.N. (2017) General features relating to the occurrence of mineral deposits in the Urals: what, where, when and why. *Ore Geology Reviews*, **85**, 4–29.

References

Berger A., Janots E., Gnos E., Frei R., Bernier F. (2014) Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Applied Geochemistry*, **41**, 218–228.

Elokhin V.A. (2009) [Endogenic Mo-bearing rare metal complexes of the Urals]. *Litosfera [Lithosphere]*, (3), 47–63. (in Russian)

Filatov V.V. (2005) [Uralian tungsten: the history of discovery]. *Uralsky geologicheskyy zhurnal [Urals Geological Journal]*, (2), 139–154. (in Russian)

Filippova N.A. (1975) [Phase analysis of ores and products of their processing]. Moscow, Khimiya, 280 p. (in Russian)

Kasatkin A.V., Kuznetsov A.M., Arzamashev N.A. (2022) [Ore minerals of the Buranovskoe tungsten deposit (South Urals)]. *Mineralogiya [Mineralogy]*, **8**(3), 23–46. (in Russian)

Korovko A.V., Dvoeglazov D.A., Kuzovkov G.N. et al. (2015) [State Geological Map of the Russian Federation. Scale 1 : 200,000. Second edition. Central Urals Series. Sheet O-41-XXXII. Explanatory note]. Moscow, VSEGEI, 274 p. (in Russian)

Levin V.Ya., Savelyeva K.P., Barantsev V.V. et al. (1993) [Unpublished report «Assessment and geological and economic analysis of forecast resources of categories P3, P2, P1 of the main solid minerals as of 1.01.1993 on the territory of the activity of Uralgeolcom». Book 7 (tantalum, rare earths, tungsten, molybdenum)]. Yekaterinburg, 104 p. (in Russian)

Ling Q., Liu C. (2002) Review of rare earths and fluid-rock interaction. *Rare Earths*, **20**, 570–578.

McDonough W.F., Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, **120**(3–4), 223–253.

Morozova A.V. (2006) [Geochemistry of granites of the Central and South Urals productive for W-Mo and Be-W-Mo mineralization]. *Litosfera [Lithosphere]*, (3), 171–177. (in Russian)

Novoselov K.A., Belogub E.V., Polenova E.E., Zabolotina M.V., Kotlyarov V.A. (2022) The Koklan W-Mo deposit, Transuralia: mineralogical-geochemical zoning. *Geology of Ore Deposits*, **64**, 221–242.

Petrov S.V. (1998) [Typomorphic and technological properties of wolframite]. *Avtoreferat dissertatsii na soiskanie stepeny kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk. [Abstract of Dissertation of Candidate of Geological-Mineralogical Sciences]*. St. Petersburg, St. Petersburg State University, 16 p. (in Russian)

[Photometric analysis of W in rocks in form of a rhodanide complex]. Moscow, VIMS, 1968. 15 p. (in Russian)

Pokrovsky P.V. (1950) [Mineral composition, structural features and localization conditions of the Karas'evskoe, Porokhovskoe and P'yankovskoe W deposits of the Boevsky-Yugo-Konevskaya group]. *Trudy Ural'skogo FAN SSSR [Proceedings of the Urals Branch of the Academy of Sciences of the USSR]*, 15–24. (in Russian)

Puchkov V.N. (2017) General features relating to the occurrence of mineral deposits in the Urals: what, where, when and why. *Ore Geology Reviews*, **85**, 4–29.

Rundquist D.V. (1964) [Structures and principle of occurrence of quartz-rare metal vein deposits in the eastern slope of the Urals]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy [Geology of Ore Deposits]*, (2), 21–37. (in Russian)

Solntsev N.I., Leontieva K.D. (1958) [Phase analysis of W ores and concentrates]. *Sbornik nauchnykh trudov GINTsVETMETa [Collection of Scientific Works of GINTsVETMET]*, **14**, 155–168. (in Russian)

Zoloev K.K., Levin V.Ya., Mormil S.I., Shardakova G.Yu. (2004) [Minerageny and deposits of rare metals, molybdenum, tungsten of the Urals]. Yekaterinburg, Ministry of Natural Resources of the Russian Federation, GUPR for the Sverdlovsk Region, Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, UGSE, 336 p. (in Russian)

Zoloev K.K., Levin V.Ya., Rapoport M.S. (1995) [Geological and economic types of rare metal deposits of the Urals]. *Izvestiya VUZov. Gornyy zhurnal [News of Universities. Mining Journal]*, (10–12), 50–57. (in Russian)