## МИНЕРАЛЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ПАРАГЕНЕЗИСЫ

## ШТОЛЬЦИТ И ВУЛЬФЕНИТ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ НОВОБУРАННОГО (ГУМБЕЙСКОГО) МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШЕЕЛИТА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

© 2022 г. Н. В. Сидорова<sup>1, 2, \*</sup>, Н. Н. Коротаева<sup>2</sup>, Э. М. Спиридонов<sup>2</sup>, Д. А. Ханин<sup>2, 3</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии ИГЕМ РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

> <sup>2</sup> Московский государственный университет, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

<sup>3</sup> Институт экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского ИЭМ РАН, ул. Академика Осипьяна, 4, Московская область, Черноголовка, 142432 Россия \*e-mail: nsidorova989@mail.ru

> Поступила в редакцию 26.05.2022 г. После доработки 08.07.2022 г. Принята к публикации 12.10.2022 г.

Описаны штольцит и вульфенит, установленные авторами в окисленных рудах Новобуранного (Гумбейского) месторождения шеелита на Южном Урале. Гипергенные штольцит и вольфрамсодержащий вульфенит слагают прожилковидные сложно-зональные агрегаты вдоль трещин в гипогенном молибденсодержащем шеелите на контакте с кальцитом, доломитом, халькопиритом и теннантитом. Их состав варьирует от молибденсодержащего штольцита ( $Pb_{0.98}Ca_{0.02}$ )( $W_{0.78}Mo_{0.22}$ )O<sub>4</sub> и богатого вольфрамом вульфенита ( $Pb_{0.93}Sr_{0.05}Ca_{0.02}$ )( $Mo_{0.59}W_{0.41}$ )O<sub>4</sub> до беспримесного вульфенита. В изученных образцах преобладает вольфрамсодержащий вульфенит. Беспримесный вульфенит слагает псевдоморфозы по вросткам молибденита в галените.

*Ключевые слова:* штольцит, вульфенит, шеелит, зона гипергенеза, Гумбейское месторождение, Южный Урал

DOI: 10.31857/S0869605522060053

#### **ВВЕДЕНИЕ**

В зоне окисления рудных месторождений широко распространен тетрагональный молибдат свинца — вульфенит PbMoO<sub>4</sub> (Breithaupt, 1820; Вернадский, 1914; Goldschmidt, 1922; Neuhouse, 1934; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1936; Hagemann, 1949; Чухров, 1950; Смирнов, 1951; Hagemann, Albrecht, 1954–1955; Голованов, 1959; Яхонтова, Грудев, 1978; Ramdohr, 1980; Юшкин и др., 1986; Minerals..., 1999; Wendel et al., 1999; von Benzig et al., 2007; Secco et al., 2008, и др.), вплоть до образования промышленных скоплений (Богданович, 1913; Линдгрен, 1935; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1936; Крейтер, 1940; Смирнов, 1951; Шнейдерхен, 1958; Яковлев, 1986). Тетрагональный вольфрамат свинца — штольцит PbWO<sub>4</sub> — гораздо более редкий минерал (Hlawatsch, 1897; Bephaдский, 1914; Goldschmidt, 1922; Neuhouse, 1934; Эммонс, 1935; Болдырев и др., 1995; Minerals..., 1999; Wendel et al., 1999; von Benzig et al., 2007; Киселева и др., 2008; Secco et al., 2008). Описаны минералы с составом, промежуточным между вульфенитом и штольцитом. Наиболее известен так называемый чиллагит (Hlawatsch, 1897; Smith, Cotton, 1912; Mingaye, 1916; Яхонтова, Грудев, 1978), в составе которого содер-

жание миналов штольцита и вульфенита близко. Основанием для выделения чиллагита послужило то, что у него более низкая симметрия из-за частично упорядоченного распределения Мо и W в структуре (Quodling, Cohen, 1938). В более поздних исследованиях упорядочение в структуре поставлено под сомнение, чиллагит как минерал дискредитирован (Jury et al., 2001; Crane et al., 2002).

# ГУМБЕЙСКИЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Гумбейские щеелитовые месторождения расположены в восточной части Магнитогорского прогиба (мегасинклинория), в Ахуново-Кацбахской антиклинальной структуре. Район слагают сложно дислоцированные девонские зеленокаменные базальты и андезибазальты, кремнистые породы, кремнекислые метавулканиты и известняки каменноугольного возраста. Среди тектонизированных рудовмещающих толщ присутствуют мелкие тела альпинотипных серпентинитов и родингитов. Жильные и штокверковые кварц-шеелитовые рудные залежи приурочены к четырем массивам позднекаменноугольного Балканского монцонит-граносиенит-гранитного комплекса — Бурановскому, Балканскому, Требиатскому и Солодянскому (Матвеев, 1928; Степанов, 1954; Смолин, 1975; Спиридонов и др., 1997). К наиболее крупному из них, Бурановскому массиву и его экзоконтактовой зоне приурочено Новобуранное месторождение. На современной схеме минерагенического районирования Новобуранное и три других, одноименных с названиями массивов объекта расположены в юго-западной части Балканского золоторудно-вольфрамового района, который, в свою очередь, входит в достаточно протяженную меридионально вытянутую Гумбейскую золоторудную минерагеническую зону (Южный Урал) (Мосейчук и др., 2017).

Шеелит на территории будущего месторождения установил К.К. Матвеев в 1925 году. Гумбейские месторождения вольфрама детально описаны в ходе работ геологоразведочной партии Уральского отделения Геологического комитета в 1927 году (Смолин, 1929). К.К. Матвеев (1928, 1929) показал, что гумбейский тип шеелитового оруденения отличен от скарнового и грейзенового. Метасоматиты, вмещающие Гумбейские месторождения, Д.С. Коржинский выделил как гумбеитовую формацию послегранитоидных гидротермальных метасоматитов, более высокотемпературных, чем березиты, и возникших при повышенной активности калия во флюидах (Коржинский, 1953).

На Гумбейских месторождениях выделяются шеелитоносные гумбеиты и кварцевые жилы и залежи нескольких поколений. Ранние кальцит-биотитовые гумбеиты и калиевополевошпат-кварцевые жилы и тела замещения с Мо-содержащим шеелитом (молибдошеелитом: до 8 мас. % Мо), апатитом, пиритом, W-содержащим рутилом (до 11 мас. % W), акцессорными монацитом, цирконом и ксенотимом, развиты относительно нешироко. Более поздние биотит-кальцит-доломитовые гумбеиты и калиевополевошпат-доломит-кварцевые жилы с Мо-шеелитом (до 3% Мо), пиритом, апатитом, W-содержащим рутилом (до 3% W), ксенотимом, развиты несколько шире. Широко распространены биотит-доломитовые гумбеиты и калиевополевошпат-доломиткварцевые жилы с шеелитом, пиритом, рутилом, молибденитом-3R, апатитом и халькопиритом, и наиболее поздние доломитовые гумбеиты и сопровождающие жилы и тела замещения с шеелитом, пиритом, халькопиритом, Bi-содержащим галенитом, Te-Bi-содержащими теннантитом — тетраэдритом и другими сульфосолями (Спиридонов и др., 1997).

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В небольшой степени выветрелые образцы жильного кварца с шеелитом, пиритом, кальцитом, доломитом, W-содержащим рутилом, галенитом, халькопиритом, железистым теннантитом, собраны Н.В. Сидоровой и Д.А. Ханиным на Новобуранном месторождении, недалеко от Гумбейского щебеночного карьера в старых выработках. Образцы изучены стандартными методами. Электронные фотографии и химический анализ минералов выполнен с помощью аналитического комплекса с комбинированной системой микроанализа на базе СЭМ Jeol JSM-6480LV в лаборатории локальных методов исследований кафедры петрологии МГУ; аналитик—исследователь Н.Н. Коротаева. Анализы выполнены при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Эталоны – синтетические CaWO<sub>4</sub> (Ca, W, O), CaMoO<sub>4</sub> (Mo), PbTe (Pb), SrF<sub>2</sub> (Sr). Часть анализов выполнена в ИГЕМ РАН, СЭМ Jeol JSM-5610LV, аналитик Л.А. Левицкая.

Молибденсодержащий шеелит, в агрегатах которого были установлены вульфенит и штольцит, проанализирован на квадрупольном масс-спектрометре Thermo XSeries 2, оснащенном лазерной абляционной системой New Wave Research UP-213; внешние калибровочные стандарты G-NIST 610 и G-NIST 612; внутренний стандарт (IS) для шеелита – <sup>44</sup>Ca; лаборатория ИГЕМ РАН, аналитик – Е.А. Минервина.

Нумерация анализов на рисунках и в таблицах идентична.

## ШТОЛЬЦИТ И ВУЛЬФЕНИТ ГУМБЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

О находках вольфрамата и молибдата свинца на Гумбейских месторождениях упоминалось еще К.К. Матвеевым (1929). Штольцит двух Гумбейских месторождений – Балканского и Требиатского – детально охарактеризован в работе (Покровский, 1961). В статье развернуто описана кристалломорфология штольцита, приведен химический состав и результаты рентгенографического анализа.

Гипергенные штольцит и вульфенит Новобуранного месторождения, изученные в настоящей работе, развиты в слабо выветрелых шеелит-полевошпат-кварцевых жилах с оторочками гумбеитов, вдоль трещин в агрегатах молибденсодержащего шеелита. Обычно это подновленные трещины, ранее заполненные кальцитом, железистым доломитом, халькопиритом, теннантитом, галенитом, сульфидами Cu-Pb-Bi (рис. 1–7).

В одних случаях наблюдаются прожилковидные срастания штольцита и вульфенита, заместившие кальцит и железистый доломит и, отчасти, молибденсодержащий шеелит вдоль их контактов (рис. 1, 2). Молибденсодержащий шеелит у контакта со срастаниями штольцита и вульфенита наиболее обогащен молибденом (рис. 8). Прожилковидные срастания представляют собой сложно зональные агрегаты, в которых уплощенные выделения молибденсодержащего штольцита (точки 1–3, рис. 3) и вольфрамсодержащего вульфенита (точки 4–6, рис. 3) окружены вульфенитом, бедным вольфрамом. Размер выделений штольцита – до 45 × 3–10 мкм, вольфрамсодержащего вульфенита – до 10 × 3–5 мкм (рис. 3). Внешние зоны данных срастаний образованы осцилляционно-зональным вульфенитом. Состав штольцита в этих срастаниях варьирует от Pb( $W_{0.78}Mo_{0.22}$ )O<sub>4</sub> до Pb( $W_{0.59}Mo_{0.41}$ )O<sub>4</sub> (ан. 1–3, табл. 1) состав вульфенита от Pb( $W_{0.09}Mo_{0.90}$ )O<sub>4</sub> до Pb( $W_{0.04}Mo_{0.98}$ )O<sub>4</sub> (ан. 4–6, табл. 1). Небольшая часть свинца замещена кальцием и стронцием.

В других случаях наблюдаются прожилковидные агрегаты зонального вольфрамсодержащего вульфенита, развитые вдоль контактов молибденсодержащего шеелита с халькопиритом и тетраэдритом (рис. 4, 5). Ядро этих агрегатов слагает обогащенный вольфрамом вульфенит (точки 7, 8, рис. 6), промежуточные зоны – менее богатый вольфрамом вульфенит (точки 9, 10, рис. 6), внешние зоны – вульфенит с небольшим содержанием вольфрама (точки 11–13, рис. 6). Зональное строение выражено то более, то менее резко. Размер ядерной зоны, сложенной обогащенным вольфрамом вульфенитом, – до 80 × 20 мкм. Состав вульфенита ядерной зоны этих агрегатов довольно устойчив –  $Pb(W_{0.36-0.35}Mo_{0.63-0.65})O_4$  (ан. 7, 8, табл. 2); состав вульфенита промежуточных зон от  $Pb(W_{0.19}Mo_{0.83})O_4$  до  $Pb(W_{0.14}Mo_{0.86})O_4$  (ан. 9, 10, табл. 2); состав



**Рис. 1.** Агрегат шеелита (светлый) и карбонатов (черные). Вдоль их контакта – микропрожилок штольцита и вульфенита (белый). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 2. Стрелкой обозначен профиль абляции шеелита (рис. 9). **Fig. 1.** Aggregate of scheelite (light) and carbonates (black). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 2. The arrow indicates the ablation profile in scheelite (Fig. 9).



Рис. 2. Деталь рис. 1. Прожилковидное выделение минералов ряда штольцит – вульфенит (белые), которые заместили кальцит (Cal) и железистый доломит (Dol) и отчасти шеелит (Sch) вдоль их контакта. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 3.

**Fig. 2.** Fragment of Fig. 1. Veinlet of minerals of the stolzite – wulfenite series (white) which replaced calcite (Cal) and ferrian dolomite (Dol) at the contact with scheelite (Sch). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 3.



**Рис. 3.** Деталь рис. 2. Сложно-зональный агрегат. Штольцит (белый, точки 1–3) и вольфрамсодержащий вульфенит (светло-серый разных оттенков, точки 4–6) окружены бедным вольфрамом вульфенитом (несколько более темный). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

**Fig. 3.** Detail Fig. 2. Complex zonal aggregate. Stolzite (white, an. 1-3, Table 1) and tungstenian wulfenite (light gray in different shades, an. 4-6) surrounded by wulfenite (darker). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.

вульфенита внешних зон от  $Pb(W_{0.05}Mo_{0.95})O_4$  до  $Pb(W_{0.04}Mo_{0.96})O_4$  (ан. 11–13, табл. 2). Небольшая часть свинца замещена кальцием и стронцием.

Продолжение описанного выше зонального агрегата вульфенита рисунка 6 представлено на рис. 7. Центральную зону этого отрезка прожилка вульфенита слагает обогащенный вольфрамом вульфенит (точка 14, рис. 7). Все другие участки прожилка с прямолинейным рисунком зональности слагает бедный вольфрамом вульфенит (точки 15–18, рис. 7). Состав вульфенита центральной зоны этих агрегатов –  $Pb(W_{0.40}Mo_{0.57})O_4$  (ан. 14, табл. 3); состав вульфенита внешних зон –  $Pb(W_{0.05-0.03}Mo_{0.95-0.99})O_4$  (ан. 15–18, табл. 3). Небольшая часть свинца замещена кальцием.

Состав штольцита и вульфенита тонких прожилков в молибденсодержащем шеелите (рис. 5) не изучался.

Вульфенит слагает псевдоморфозы по вросткам молибденита в галените (рис. 9). Вольфрам в составе этого вульфенита не обнаружен.



**Рис. 4.** Агрегаты кристаллов шеелита (Sch) пересечены прожилками и сцементированы халькопиритом (Сср) и тетраэдритом (Ttr). Белый – прожилок гипергенного вольфрам-содержащего вульфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Пунктиром показан контур рис. 5.

**Fig. 4.** The aggregates of scheelite (Sch) crystals are intersected by veins and cemented with chalcopyrite (Ccp) and tetrahedrite (Ttr). White - streaks of hypergenic wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The dotted line shows the outline of Fig. 5.



**Рис. 5.** Прожилок гипергенного вольфрамсодержащего вульфенита (светлый) вдоль контактов молибденсодержащего шеелита с халькопиритом (Сср) и теннантитом (Tnt). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Черным пунктиром показан контур рис. 6, белым – рис. 7.

**Fig. 5.** Veins of hypergenic tungstenian wulfenite (light) along the contacts of molybdenum-containing scheelite with chalcopyrite (Ccp) and tennantite (Tnt). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. Black dotted line shows the outline of Fig. 6, white dotted line shows the outline of Fig. 7.



**Рис. 6.** Деталь рис. 4 и 5. Сложно-зональный агрегат вольфрамсодержащего вульфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

**Fig. 6.** Detail of Figs. 4 and 5. Complex-zonal aggregate of hypergenic tungstenian wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.



**Рис. 7.** Деталь рис. 4 и 5. Прожилок зонального вольфрамсодержащего вульфенита. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах. Цифрами показаны места и номера анализов.

**Fig. 7.** Detail of Figs. 4 and 5. Veinlet with zoned tungstenian wulfenite. Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image. The figures show the places and numbers of analysis.



**Рис. 8.** Концентрационные профили через кристалл шеелита у контакта с вульфенитом по результатам лазерной абляции. Положение профиля дано на рис. 1. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. **Fig. 8.** Concentration profiles across of scheelite in contact with wulfenite according to the results of laser ablation. The position of the profile is given in Fig. 1. Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав изученных вольфрамата и молибдата свинца в выветрелых рудах Новобуранного месторождения варьирует от молибденсодержащего штольцита и богатого

Таблица 1. Химический состав (мас. %) штольцита (1–3) и вульфенита (4–6). Рис. 3. Новобуран-
ное (Гумбейское) месторождение шеелита

**Table 1.** Chemical composition (wt %) of stolzite (1–2) and wulfenite (4–6). Fig. 3. Novobourannoye (Gumbeyskoe) deposit

Компоненты	1	2	3	4	5	6		
PbO	50.98	51.92	51.11	59.38	59.57	58.93		
SrO	нпо	нпо	1.21	нпо	0.64	нпо		
CaO	0.26	0.10	0.36	0.38	0.27	0.55		
WO <sub>3</sub>	41.63	41.39	33.99	5.66	5.43	2.34		
MoO <sub>3</sub>	7.34	7.60	14.41	34.97	35.35	39.16		
Сумма	100.22	101.01	101.08	100.39	100.61	100.97		
Коэффициенты в формуле								
Pb	0.985	0.999	0.928	0.985	0.978	0.950		
Sr	—	_	0.047	—	0.023	—		
Ca	0.020	0.008	0.026	0.025	0.013	0.035		
Сумма	1.005	1.007	1.001	1.010	1.014	0.985		
W	0.775	0.767	0.594	0.090	0.086	0.036		
Mo	0.220	0.226	0.405	0.900	0.900	0.979		
Сумма	0.995	0.993	0.999	0.990	0.986	1.015		

Примечание. Здесь и далее нпо – ниже предела обнаружения. Си, Zn – не обнаружены.

**Таблица 2.** Химический состав (мас. %) вольфрам-содержащего вульфенита (7–13). Рис. 6. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита

Table 2.	Chemical	l composition	(wt %) of t	ungstenian	wulfenite (	(7—13). F	Fig. 6. No	vobourannoye	(Gum-
beyskoe	) deposit								

Компоненты	7	8	9	10	11	12	13		
PbO	55.80	56.19	58.10	57.57	59.59	59.59	60.17		
SrO	нпо	нпо	нпо	0.33	нпо	нпо	нпо		
CaO	0.10	0.16	0.14	0.10	0.22	0.21	0.37		
WO <sub>3</sub>	21.05	20.26	10.66	8.45	2.90	2.78	2.31		
MoO <sub>3</sub>	22.89	23.55	31.25	32.49	37.57	37.27	38.11		
Сумма	99.84	100.16	100.15	98.94	100.18	99.85	100.96		
	Коэффициенты в формуле								
Pb	0.997	0.996	0.989	0.982	0.990	0.986	0.981		
Sr	—	_	—	0.012	_	—	_		
Ca	0.007	0.011	0.010	0.005	0.010	0.014	0.019		
Сумма	1.004	1.007	0.999	1.001	1.000	1.000	1.000		
W	0.362	0.346	0.175	0.139	0.050	0.044	0.036		
Mo	0.634	0.647	0.826	0.860	0.950	0.956	0.964		
Сумма	0.996	0.993	1.001	0.999	1.000	1.000	1.000		

Примечание. Си, Zn – не обнаружены.

**Таблица 3.** Химический состав (мас. %) вольфрам-содержащего вульфенита (14–18). Рис. 7. Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита

**Table 3.** Chemical composition (wt %) of tungstenian wulfenite (14–18). Fig. 7. Novobourannoye (Gumbeyskoe) deposit

Компоненты	14	15	16	17	18				
PbO	56.17	60.01	59.95	59.54	58.54				
CaO	0.14	0.25	0.16	0.26	0.51				
MoO <sub>3</sub>	20.24	36.87	37.54	37.78	39.61				
WO <sub>3</sub>	23.01	2.86	2.49	2.24	2.13				
Сумма	99.56	99.99	100.14	99.82	100.9				
Коэффициенты в формуле									
Pb	1.02	0.992	0.989	0.982	0.944				
Ca	0.01	0.016	0.011	0.017	0.033				
Сумма	1.03	1.008	1	0.999	0.977				
Mo	0.571	0.946	0.96	0.965	0.990				
W	0.400	0.046	0.04	0.036	0.033				
Сумма	0.971	0.992	1	1.001	1.023				

Примечание. Sr, Cu, Zn – не обнаружены.

вольфрамом вульфенита до вульфенита без примеси вольфрама. Количественно преобладает вольфрамсодержащий вульфенит (рис. 10, 11). При этом для богатых молибденом фаз установлен практически непрерывный ряд составов от  $Wu_{100}St_0$  до  $Wu_{56}St_{44}$ , в то время как составы с преобладанием вольфрама представлены только тремя анализами (рис. 10).

В литературе приведен состав двух проб штольцита (рис. 10) из ближайшего к Новобуранному месторождению Гумбейской группы Требиатскому. По данным работы (Покровский, 1961), в составе штольцита Требиатского месторождения установлена примесь MoO<sub>3</sub> до 0.3 мас. %. При этом спектральным анализом в 10 пробах штольцита Балканского и Требиатского месторождений, кроме основных компонентов, были установлены постоянные примеси V, Fe, Mg, а в некоторых – повышенные содержания Mn.



**Рис. 9.** Псевдоморфоза вульфенита (Wu) по молибдениту в галените (Gl). Новобуранное (Гумбейское) месторождение шеелита. Изображение в отраженных электронах.

Fig. 9. Pseudomorph of wulfenite (Wu) after molybdenite in galena (Gl). Novobourannoye (Gumbeyskoe) scheelite deposit. BSE image.



Рис. 10. Вариации состава вульфенита и штольцита (к.ф.) из окисленных руд Новобуранного (черные) и Требиатского (серые) месторождений, Гумбейская группа месторождений.
Fig. 10. Composition of wulfenite and stolzite (apfu) of oxidized ores from Novobourannoye (black symbols) and Tre-

biatskoe (grey symbols) deposits, the Gumbeyskoe droup of deposits.

Состав вольфраматов и молибдатов свинца Новобуранного месторождения близок к стехиометричному. Небольшая часть Рb в этих минералах замещена Са и Sr. Других примесей в минералах вульфенит-штольцитовой серии не было установлено.



**Рис. 11.** Частота встречаемости (*n* – число анализов) вульфенита и штольцита различного состава в окисленных рудах Новобуранного (Гумбейского) месторождения.

**Fig. 11.** Frequency of occurrence (*n* is the number of analyses) of wulfenite and stolzite with various compositions from oxidized ores of the Novobourannoye (Gumbeyskoe) deposit.

На концентрационном профиле абляции шеелита (рис. 8) повышенные содержания Pb и Mo согласуются с резкими скачками сигналов Mn и Mg. Обычно такие всплески сигналов элементов появляются при прохождении профиля абляции через трещины в шеелите (как показано пунктирной линией на рис. 1). Можно предположить, что скачки сигналов Pb и Mo связаны с минералами вульфенит-штольцитовой серии, развивающимися по трещинам в шеелите.

Преобладание вульфенита очевидно связано с более высокой подвижностью молибдена в коре выветривания, в сравнении с вольфрамом (Вернадский, 1934; Болдырев и др., 1936; Чухров, 1950; Яхонтова, Грудев, 1978).

Основным источником W и Мо для штольцита и вульфенита был молибденсодержащий шеелит, широко распространенный в Гумбейском месторождении (Спиридонов и др., 1997).

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богданович К.И. Рудные месторождения. СПб, **1913**. Т. 1. 413 с. Т. 2. 493 с. Болдырев А.К., Бетехтин А.Г., Годлевский М.Н., Григорьев Д.П., Киселев А.И., Левицкий О.Д., Разумовский Н.К., Смирнов А.А., Соболев В.С., Соловьев С.П., Успенский Н.М., Черных В.В., Шаталов Е.Т., Шафрановский И.И. Курс минералогии. М.-Л.: ОНТИ, **1936**. 1056 с.

Вернадский В.И. Опыт описательной минералогии. Петроград, 1914. 780 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии. М.: Гос. научно-техн. горно-геол. нефт. изд., **1934**. 380 с. *Голованов И.М.* Гипергенные минералы свинца из Курганшинкана // Зап. Узбек. отд. ВМО. **1959**. Вып. 13. С. 80–95.

Киселева Г.Д., Коваленкер В.А., Трубкин Н.В., Борисовский С.Е., Мохов А.В. О находках редких минералов In, Cd, Мо и W в золото-полиметаллических жильных рудах Бугдаинского месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Новые данные о минералах. **2008**. Вып. 43. С. 13–22.

*Коржинский Д.С.* Очерк метасоматических процессов. В кн.: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. М.: изд. АН СССР, **1953**. С. 334–456.

Крейтер В.М. Поиски и разведки полезных ископаемых. М.-Л.: Госгеолиздат, **1940**. 790 с. Линдгрен В. Минеральные месторождения. М.-Л. ОНТИ НКТМ СССР, Вып. I. **1934**. 194 с. Вып. II. **1934**. 231 с. Вып. III. **1935**. 394 с.

*Матвеев К.К.* Гумбейские вольфрамовые месторождения // Докл. АН СССР. Сер. А. **1928**. № 8. С. 128–132.

*Матвеев К.К.* Материалы к минералогии Гумбейского месторождения шеелита // Мат. Уральского отд. Геол. комитета. Свердловск: **1929**. Вып. 1. С. 57–66.

Мосейчук В.М., Яркова А.В., Михайлов И.Г. и др. Государственная геологическая карта Российской Федерации. Масштаб 1: 200000. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIV. Объяснительная записка. М.: Московский филиал ФГБУ "ВСЕГЕИ", 2017. 127 с.

Покровский П.В. Штольцит // Тр. горно-геол. ин-та УрФАН СССР, 1961. в. 56

Смирнов С.С. Зона окисления сульфидных месторождений. М.: Изд. АН СССР, 1951. 334 с.

*Смолин А.П.* Гумбейские месторождения вольфрама // Мат. Уральского отд. Геол. комитета. Свердловск: **1929**. Вып. 1. С. 27–55.

Смолин А.П. Структурная документация золоторудных месторождений. М.: Недра, **1975**. 97 с. Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Куруленко Р.С., Прокофьев В.Ю., Середкин М.В., Устинов В.И., Прибавкин С.В., Филимонов С.В. Гумбеитовая формация Урала. М.: Изд. МГУ, **1997**. 97 с.

Степанов И.С. Гумбейские месторождения шеелита на Южном Урале. В кн.: Минералогия

Урала. М.: Изд. АН СССР, **1954**. Т. 1. С. 242–249.

*Чухров* Ф.В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М.: Изд. АН СССР, **1950**. 272 с.

Шнейдерхен Г. Рудные месторождения. М.: ИЛ., 1958. 501 с.

Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. М.-Л.: ОНТИ, 1935. 479 с.

*Юшкин Н.П., Иванов О.К., Попов В.А.* Введение в топоминералогию Урала. М.: Наука, **1986**. 294 с.

Яковлев П.Д. Промышленные типы рудных месторождений. М.: Недра, 1986. 358 с.

*Яхонтова Л.К., Грудев А.П*. Зона гипергенеза рудных месторождений. М.: Изд. МГУ, **1978**. 229 с.

### Stolzite and Wulfenite in the Oxidation Zone of the Novoburannoe (Gumbeyskoe) Deposit (The South Urals)

N. V. Sidorova<sup>a, b, \*</sup>, N. N. Korotaeva<sup>b</sup>, E. M. Spiridonov<sup>b</sup>, and D. A. Khanin<sup>b, c</sup>

<sup>a</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>b</sup>Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>c</sup> Institute of Experimental Mineralogy Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia \*e-mail: nsidorova989@mail.ru

The article contains new data on the composition and morphology of wulfenite-stolzite series minerals from the oxidized ores of the Novobourannoye (Gumbeyskoe) tungsten deposit at South Urals, Russia. Supergene Mo-bearing stolzite, W-bearing wulfenite and wulfenite are occurred as veinlet-like complex-zonal aggregates along the cracks in the molybdenian scheelite. The composition of minerals varies from Mo-bearing stolzite ( $Pb_{0.98}Ca_{0.02}$ )( $W_{0.78}Mo_{0.22}$ )O<sub>4</sub> and W-rich wulfenite ( $Pb_{0.93}Sr_{0.05}Ca_{0.02}$ )( $Mo_{0.59}W_{0.41}$ )O<sub>4</sub> to pure wulfenite. Tungsten-bearing wulfenite is more distributed in the studied samples. Wulfenite without tungsten admixture forms pseudomorphs after molybdenite inclusions in galena.

Keywords: stolzite, wulfenite, scheelite, oxidation zone, Gumbeyskoe deposit, South Urals

69

#### REFERENCES

Bezing L. von, Bode R., Jahn S. Namibia. Minerals and localities. Bode Verlag GmbH: Haltern: Bode Verlag GmbH, Germany, 2007. 856 sp.

Bogdanovich K.I. Ore deposits. Saint Petersburg, 1913. Vol. 1. 413 p. Vol. 2. 493 p. (in Russian).

Boldyrev A.K., Betechtin A.G., Godlevsky M.N., Grigoriev D.P., Kisolev A.I., Levitsky O.D., Razu-movsky N.K., Smirnov A.A., Sobolev V.S., Soloviev S.P., Uspensky N.M., Chernyh V.V., Shatalov V.T., Shafranovsky I.I. Mineralogy. Moscow-Leningrad: ONTI, **1936**. 1056 p. (in Russian).

Breithaupt A. Kurze charakteristik des mineral system. Freiberg, 1820. Bd. 8. 14 s.

Chukhrov F.V. Oxidation zone of sulfide deposits in the steppe part of Kazakhstan. Moscow: Pub. AS USSR Acad. Sci., 1950. 272 p. (in Russian).

Crane M., Frost R.L., Williams P.A., Klopprogge J.T. Raman spectroscopy of the molybdate minerals: chillagite (tungstenian wulfenite), stolzite, scheelite, wolframite and wulfenite. J. Raman Spectroscopy. 2002. Vol. 33. P. 62–66.

Emmons W. The supergenic enrichment of ore deposits. Moscow-Leningrad: ONTI, 1935. 479 p. (in Russian). Goldschmidt V. Atlas der kristallformen. 1922. Bd. 8. 87 s.

Golovanov I.M. Hypergenic Lead Minerals from Kurganshinkan. Zap. Uzbek. WMO Department. 1959. Vol. 13. P. 80-95 (in Russian).

Hagemann F. Die herkunff des Mo, V, As und Cr in wulfenite der alpinen blei-zinklagerstätten. Hei-delberger Beitr. Miner. Petr. **1949**. Bd. 1. S. 690–715.

Hagemann F, Albrecht F. Zur geochemie oxydischen eisenerze. Chemie Erde. 1954–1955. Bd. 17. S. 81–103. *Hlawatsch C.* Uber den stolzit und ein news mineral raspit von Brokenhill. Ann. Kaiser. – König. Naturhistorisch Hefmuseum, 1897. Bd. 12. S. 33-41.

Jury C.M., Leverett P., Williams P.A., Plimer I.R., Hibbs D.E. Mineralogical note: The status of "chillagite". Austral. J. Mineral. 2001. Vol. 7. P. 39.

Kiseleva G.D., Kovalenker V.A., Trubkin N.V., Borisovsky S.E., Mohov A.V. Rare minerals of In, Cd, Mo, and W in gold in gold-base metal veins of the Bugdaya Au-Mo (W)-porphyry deposit, Eastern Transbaikalia Russia. New Data on Minerals. 2008. Vol. 43. P. 13-22.

Korzhinsky D.S. An essay of metasomatic processes. Moscow: Pub. AS USSR Acad. Sci., 1953. P. 334–456 (in Russian).

Kreyter V.M. Mineral prospecting and exploration. Moscow: Gosgeolizdat, **1940**. 790 p. (in Russian). Lindgren W. Mineral deposits. Moscow: ONTI NKTM USSR, Vol. 1. 1934. 194 p. Vol. 2. 1934. 231 p. Vol. 3. 1935. 394 p. (in Russian).

Matveev K.K. Gumbeysky tungsten deposits. Dokl. Acad. Sci. USSR. 1928. N 8. P. 128-132 (in Russian). Matveev K.K. Materials for the mineralogy of the Gumbeyskoe sheelite deposit. Mat. Ural branch. Geol. committee. Sverdlovsk. 1929. Vol. 1. P. 57–90 (in Russian).

Minerals of Broken Hill (ed. W.D. Birch). Melbourn, 1999. 289 p.

Mingaye J.C.H. Contributions from the Departmental Laboratory: notes on chillagite. Rec. Geol. Surv. N. S. Wales. 1916. Vol. 9. P. 171-173.

Newhouse W.H. The source of vanadium, molybdenum, tungsten and chromium in oxidized lead deposits. Amer. Miner. 1934. Vol. 19. P. 209-220.

Quodling F., Cohen C.B. An X-ray examination of chillagite. J. Proc. Royal. Soc. N. S. Wales. 1938. Vol. 71. P. 543–546.

Ramdohr P. The ore minerals and their intergrowths. Pergamon, Oxford, England, 1980. 1207 p. Schneiderhöhn H. Ore deposits. Moscow: Inostr. Lit., 1958. 501 p. (in Russian).

Secco L., Nestola F., Negro A. The wulfenite – stolzite series: centric or acentric structures. Miner. Mag. 2008. Vol. 72. P. 987–990.

Smirnov S.S. The oxidation zone of sulfide deposits. Moscow: AS USSR, 1951. 334 p. (in Russian). Smith C.D., Cotton L.A. Some crystal measurements of chillagite. J. Proc. Royal Soc. New South Wales. 1912. Vol. 46. P. 207–219.

Smolin A.P. Structural documentation of gold deposits. Moscow: Nedra, 1975. 97 p. (in Russian). Spiridonov E.M., Baksheev I.A., Kurulenko R.S., Prokof ev V.Yu., Seryodkin M.V., Ustinov V.I., Prib-

avkin S.V., Filimonov S.V. Gumbeite formation of the Urals. Moscow: MSU, 1997. 97 p. (in Russian). Stepanov I.S. Gumbeysky sheelite deposit in the Southern Urals. In: Mineralogy of the Urals. Mos-

cow: AS USSR, 1954. Vol. 1. P. 242-249 (in Russian).

Vernadsky V.I. Essays on geochemistry. Moscow: Gos. Nauchno-Tekhn. Gorno-Geol. Neft. Izd., 1934. 380 p. (in Russian).

Vernadsky V.I. Experience in descriptive mineralogy. Petrograd, 1914. 780 p. (in Russian).

Wendel W., Markl K.-H., Markl G. Lavrion: mineralogische klassiker und raritäten für sammler. Lapis. 1999. № 6. S. 34-52.

Xu K., Xue J., Ding Y., Lu G. Discovery of stolzite in China and refenement of the crystal structure. Acta Geologica Sinica. **1995**. Vol. 8. P. 111–115.

Yakhontova L.K., Grudev A.P. The zone of hypergenesis of ore deposits. Moscow: MSU, 1978. 229 p. (in Russian).

Yakovlev P.D. Industrial types of ore deposits. Moscow: Nedra, 1986. 358 p. (in Russian).

Yushkin N.P., Ivanov O.K., Popov V.A. Introduction to topomineralogy of the Urals. Moscow: Nauka, 1986. 294 p. (in Russian).