УДК 549, 553.463 https://doi.org/10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

МИНЕРАЛОГИЯ ОКИСЛЕННЫХ РУД БАЛКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВОЛЬФРАМА (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

Е.В. Белогуб[1], В.М. Мосейчук[2], К.А. Новоселов[1], Г.Ф. Лонщакова[1], И.А. Блинов[1]

[1]Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия; belogub@mineralogy.ru

[2]ООО НТПП «Геопоиск», ул. Энтузиастов 26Б, г. Челябинск, 454080 Россия

Статья поступила в редакцию 27.07.2025 г., после доработки 26.08.2025 г., принята к печати 06.09.2025 г.

Аннотация. В двух представительных пробах бурых железняков, отобранных из скважины, пройденной в зоне окисления, предположительно развитой по скарнам Балканского месторождения (Гумбейская группа, Южный Урал), установлены повышенные (до 0.5 мас. %) концентрации WO_3. Методом рентгенофазового анализа установлено, что в верхней части гипергенного профиля обогащенные W охристо-глинистые породы состоят из минералов группы смектитов, каолинита, оксигидроксидов Fe^{3+} и Mn, кварца и слюд. В нижней части профиля преобладает гётит с сетчатой структурой агрегатов, меньше распространены глинистые минералы и кварц; присутствуют оксигидроксиды Mn. По результатам локального микроанализа при помощи СЭМ с ЭДС максимальное содержание WO_3 в оксигидроксидах Fe^{3+} и Mn составило 4.44 и 6.54 мас. %, соответственно. Средние значения для минералов Fe и Mn верхней части гипергенного профиля составили 0.13 и 1.19 мас. %, нижней части – 1.57 и 2.13 мас. %, соответственно. Собственные минеральные формы W не обнаружены. По результатам фазового (рационального) химического анализа основной формой W в изученных пробах является «гюбнеритовая», что не согласуется с данными минералогического анализа. Причиной этого, вероятно, является формирование кластеров вольфраматов в результате перекристаллизации первичных гелеобразных оксигидроксидов Fe и Mn. Эти особенности химического поведения W в бедных окисленных рудах следует учитывать при проведении оценочных работ на подобных объектах.

Ключевые слова: вольфрам, зона окисления, оксигидроксиды Fe^{3+} и Mn, фазовый (рациональный) химический анализ.

Финансирование. Работа поддержана проектом РНФ № № 24-27-20030.

Благодарности. Авторы благодарны ООО «УралВольфрам» за предоставленную возможность работы с пробами и доступ к фондовым материалам.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

Вклад авторов. Е.В. Белогуб – рентгенофазовый анализ, написание и редактирование рукописи, общая организация работ; В.М. Мосейчук – выбор объектов исследования, геологическая интерпретация; К.А. Новоселов – написание и редактирование рукописи; Г.Ф. Лонщакова – фазовый химический анализ; И.А. Блинов – СЭМ микроанализ. Все авторы одобрили финальную версию статьи перед публикацией.

Для цитирования: Белогуб Е.В., Мосейчук В.М., Новоселов К.А., Лонщакова Г.Ф., Блинов И.А. Минералогия окисленных руд Балканского месторождения вольфрама (Южный Урал). Минералогия, 2025, 11(3), 20–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

MINERALOGY OF OXIDIZED ORES OF THE BALKANSKOE TUNGSTEN DEPOSIT (SOUTH URALS)

E.V. Belogub[1], V.M. Moseychuk[2], K.A. Novoselov[1], G.F. Lonschakova[1], I.A. Blinov[1]
[1]*South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Chelyabinsk district, 456317 Russia; belogub@mineralogy.ru*
[2]*LLC NTPP Geopoisk, ul. Entuziastov 26B, Chelyabinsk, 454080 Russia*

Received 27.07.2025, revised 26.08.2025 , accepted 06.09.2025

Abstract. A relatively high WO_3 content, reaching 0.5 wt. %, is determined in two representative samples of brown iron ore, which were taken from a borehole drilled in the oxidation zone probably developed after skarns of the Balkanskoe deposit (Gumbeyka group, South Urals). Using X-ray diffraction method, it is established that the W-enriched ochre-clayey rocks of the upper part of the supergene profile consist of the smectite group minerals, kaolinite, Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides, quartz and mica. Goethite aggregates with network structure are dominant in the lower part of the profile, whereas clay minerals and quartz, as well as Mn oxyhydroxides, are less common. According to results of local SEM-EDS microanalysis, the maximum WO_3 content of Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides are 4.44 and 6.54 wt. %, respectively. The average WO_3 content of Fe and Mn minerals in the upper and lower parts of the supergene profile are 0.13 and 1.19 and 1.57 and 2.13 wt. %, respectively. No W minerals are found. According to results of phase chemical analysis, hübnerite is the main mode of occurrence of W in the studied samples, which is inconsistent with results of mineralogical analysis. This is probably explained by the formation of tungstate clusters as a result of recrystallization of primary gel-like Mn and Fe^{3+} oxyhydroxides. These features of W chemical behavior in poor oxidized ores should be taken into account under evaluation of similar objects.

Keywords: tungsten, oxidation zone, Fe^{3+} and Mn oxyhydroxides, phase chemical analysis.
Funding. This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 24-27-20030.
Acknowledgments. We are grateful to LLC UralWolfram for the possibility of working with samples and access to archive materials.
Conflict of interests. The authors declare that they have no conflict of interest.
Author contribution. E.V. Belogub – X-ray diffraction analysis, writing and editing the manuscript, general organization of work; V.M. Moseychuk – selection of objects, geological interpretation; K.A. Novoselov – writing and editing the manuscript; G.F. Lonshchakova – phase chemical analysis; I.A. Blinov – SEM-EDS microanalysis. All the authors approved the final version of the manuscript prior to publication.
For citation: Belogub E.V., Moseychuk V.M., Novoselov K.A., Lonschakova G.F., Blinov I.A. Mineralogy of oxidized ores of the Balkanskoe tungsten deposit (South Urals). Mineralogy, 2025, 11(3), 20–36. DOI: 10.35597/2313-545X-2025-11-3-2

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам является важнейшим стратегическим металлом. Минералогия первичных вольфрамовых руд ограничена вольфрамитом и шеелитом. Среди собственных минералов окисленных вольфрамовых руд преобладают оксид W тунгстит и вольфраматы, образующие т. н. вольфрамовые охры (Яхонтова, Грудев, 1987). Выделение окисленных вольфрамовых руд является важной задачей из-за их технологической упорности (Изоитко, 1989).

На Урале известно несколько десятков мелких месторождений и рудопроявлений W, связанных с позднеколлизионным гранитоидным магматизмом (Золоев и др., 2004). В основном, эти проявления относятся к кварцево-жильной фации грейзеновой и гумбеитовой формаций. Ввиду существенно кварцевого состава жил зона окисления на них развита слабо, а первичные формы W (вольфрамит и шеелит) на поверхности обычно сохраняются. В связи с этим минералогия окисленных руд вольфрама для объектов Южного Урала остается практически не изученной. В зоне окисления некоторых месторождений (месторождения Губейской и Айдырлинской групп) был диагностирован штольцит (Матвеев, 1929; Покровский, 1961; Сидорова и др., 2022; Касаткин и др., 2022), упомянут купротунгстит (Касаткин и др., 2022); на объектах Айдырлинской группы Au-W месторождений и Березовском месторождении на Среднем Урале известен тунгстит. В вольфрамовых рудах Боевско-Биктимировской группы месторождений (Юго-Коневское и Пороховское) присутствуют штольцит, русселит, W-содержащие вад и лимонит (Рогов и др., 2023).

При проведении поисковых работ на Гумбейском участке ООО «Урал-вольфрам» в 2013–2016 гг. в коре выветривания, развитой над метасоматически измененными гранитами и скарнами, в пределах частично отработанного Балканского месторождения были обнаружены участки с повышенными (вплоть до промышленных) концентрациями W. Статья посвящена результатам изучения минералогии этих образований.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАЛКАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Балканское месторождение входит в Гумбейскую группу, основные объекты которой – Балканское (Гумбейское) и Бурановское месторождения шеелита, были открыты в 1925 и 1927 гг., соответственно, работами под руководством проф. К.К. Матвеева (Матвеев, 1928; Смолин, 1929). Разработка кварцевых и кварц-карбонатных жил с гнездами шеелита на этих месторождениях велась поверхностными и подземными выработками вплоть до середины 50-х гг. Одновременно в районе проводились поисковые работы на вольфрамовое оруденение, в ходе которых было открыто еще несколько рудопроявлений и установлено обогащение W околожильных гумбеитов и скарнов. Однако в связи с низкими концентрациями W эти типы руд не отрабатывались и остались очень слабо изученными. Повышенные концентрации W в коре выветривания, развитой над скарнами, были обнаружены только в 2014–2015 гг.

Гумбейская группа, расположенная на юге Челябинской области, включает Первомайское, Балканское (Гумбейское), Буранное и Требнитское месторождения. Руды, преимущественно, представлены кварцевыми и кальцит (доломит)-кварцевыми жилами с шеелитом и сульфидами (пирит, халькопирит, молибденит, галенит, блеклые руды и другие сульфосоли, окаймленными калишпатовыми метасоматитами (гумбеитами)) (Спиридонов и др., 1998; Золоев и др., 2004). Иногда в рудах присутствует самородное золото. Генетически минерализация связана с верхнекарбоновым балканским монцодиорит-граносиенит-гранитовым комплексом. Вмещающие вулканогенно-осадочные толщи имеют верхнесилурийский–верхнедевонский возраст, непосредственно на участке месторождения развиты плагиоклаз-авгитовые порфириты с прослоями туфов, фтаниты и кремнистые и углисто-кремнистые породы (Мосейчук и др., 2017).

Отработанные к настоящему времени богатые руды Балканского месторождения представляли собой обогащенные шеелитом гнезда в кварцевых жилах, развитых вблизи контакта гранодиоритов Балканского массива и вмещающих плагиоклаз-авгитовых порфиритов и их туфов с прослоями вулканомиктовых пород среднего девона (D_2gv) на юге и кремнистыми осадками верхнего девона (D_3f) на севере (рис. 1). Потенциально вольфрамоносными также являются скарны, приуроченные к контактовой зоне (Золоев и др., 2004; Мосейчук и др., 2017). Среди скарнов выделялись гранат-волластонитовые, гранат-эпидотовые, эпидотовые и эпидот-хлоритовые типы; в двух первых разновидностях описан шеелит (Золоев и др., 2004). Кора выветривания палеозойских пород в пределах месторождения имеет варьирующую мощность, достигающую 30 м. В коре выветривания выделяются три зоны (снизу вверх): щебнистая, остаточная щебнисто-глинистая и переотложенная глинистая. Изменения, проявленные в лимонитизации, каолинизации и окремнении, затушевывают текстуру и структуру первичной породы. Верхние части разреза коры представляет собой мягкую, рыхлую, жирную на ощупь, глиноподобную массу элювиального происхождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изученные пробы характеризуют щебнисто-глинистую кору выветривания скарнированных пород в контактовой зоне гранодиоритов в южной части участка Балканского месторождения. Пробы отобраны из скважины, пройденной при поисково-оценочных работах 2015 г. на глубинах 37.5–39.5 м (проба 1 «глинистая») и 48.5–50.0 м (проба 2, «гидроксидно-железистая»). В ограниченном количестве изучены штуфные образцы бурых железняков с поверхности.

Пробы издроблены до фракции –1.7 мм, отквартованы, часть использована для проведения валового и фазового (рационального) химического анализа на W и рентгеноструктурного анализа. Из остатка получен тяжелый концентрат в лотке с последующей доводкой в бромоформе (плотность 2.9 г/см^3). Тяжелый концентрат разделен на гранулометрические фракции +1, –1 +0.5 и –0.5 мм. Крупная фракция просмотрена под бинокулярным микроскопом. Гранулометрические фракции разделены на магнитную, электромагнитную и немагнитную при помощи магнита Сочнева. Из полученных фракций изготовлены полированные брикеты.

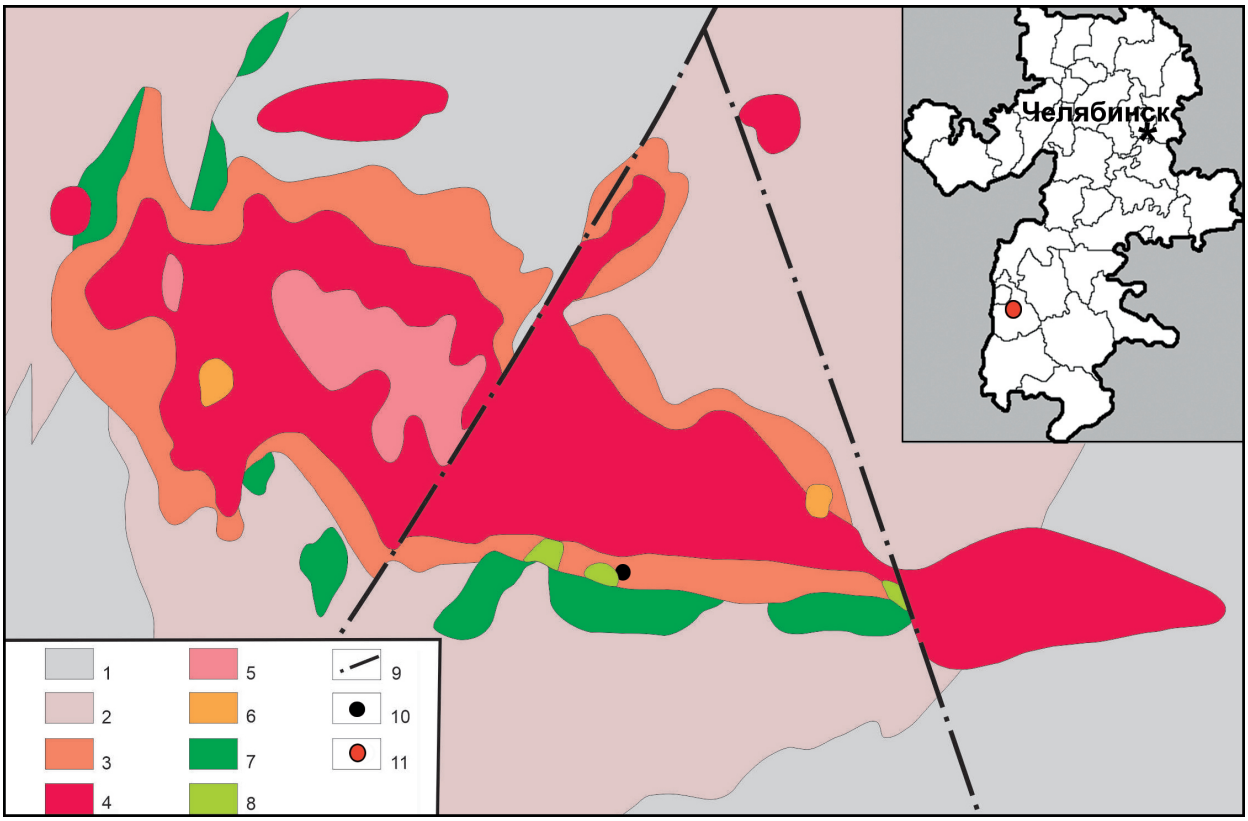


Рис. 1. Географическое положение и схема геологического строения Балканского месторождения (составлено В.М. Мосейчуком).

1 – углисто-кремнистые сланцы и кремнисто-глинистые породы с прослоями яшм, кварцитов и туффитов; 2 – плагиоклаз-авгитовые порфириты и их туфы; 3–6 – породы балканского комплекса: 3 – гранодиориты; 4 – граниты; 5 – лейкограниты; 6 – сиениты; 7 – эпидот-хлоритовые метасоматиты; 8 – скарны; 9 – разломы; 10 – положение скважины с окисленными рудами W; 11 – положение Балканского месторождение на карте Челябинской области.

Fig. 1. Geographic location and scheme of geological structure of the Balkanskoe deposit (composed by V.M. Moseychuk).

1 – carbonaceous-siliceous shale and siliceous-clayey rocks with interbeds of jasper, quartzite and tuffite; 2 – plagioclase-augite porphyrite and tuffs; 3–6 – rocks of the Balkansky complex: 3 – granodiorite; 4 – granite; 5 – leucogranite; 6 – syenite; 7 – epidote-chlorite metasomatites; 8 – skarn; 9 – faults; 10 – position of drill hole with oxidized W ores; 11 – position of the Balkanskoe deposit on geographic map of the Chelyabinsk region.

Оптико-микроскопический анализ брикетов выполнен с использованием поляризационного микроскопа Axioscope A.1.

Валовый минеральный состав проб и тяжелых концентратов определен рентгенофазовым методом с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Cu-K alfa излучение с графитовым монохроматором). Количественные соотношения минералов оценены при помощи программного пакета SiroQuant V.4.1 (Sietronics, лицензия № 11-1041940). При расчетах вводились поправки на текстурирование, вариации параметров элементарной ячейки и несовершенство структуры минералов. Для уточнения состава глинистой фракции валовые пробы предварительно осаждены в течение 20 мин в столбе воды, взвесь высушена в лабораторных условиях. Для взвеси получены рентгенограммы в воздушно-сухом, насыщенном глицерином и прокаленном при 550 °C состоянии (Рентгенография…, 1983).

Диагностика минералов тяжелой фракции и их химический состав, включая содержания W, проанализированы при помощи сканирующего электронного микроскопа VEGA3 Tescan с энерго-дисперсионным анализатором (ЭДА), использованы стандарты эталоны MINM-25-53 фирм «ASTIMEX Scientific Limited», (стандарт № 01-044) и «Microanalysis Consultants Ltd.» (стандарт № 1362), аналитик И.А. Блинов.

Обычно применяемое при проведении химического анализа первичных вольфрамовых руд кислотное разложение в $HCl_{конц.}$ с упариванием остатка

Таблица 1

Минеральный состав окисленных вольфрамовых руд (приблизительные мас. %)

Table 1

Mineral composition of oxidized tungsten ores (approximate wt. %)

Проба	Главные	Второстепенные	Редкие <0.1
1 «глинистая»	Смектит 28, каолинит 26, кварц 16, гетит 18, калиевый полевой шпат (микроклин) 8, слюда 1	Оксигидроксиды марганца (романешит, голландит?) 1.5, рутил 2	Мартит с реликтами магнетита, барит, гематит, пирит, халькопирит, золото
2 «гидроксидно-железистая»	Гетит 78, кварц 17, глинистые суммарно 3	Оксигидроксиды марганца (романешит, голландит?) 2, мартит с реликтами магнетита и гематит 1	Барит, пирит, халькопирит, гематит

Примечание. Содержания главных минералов приведено по данным рентгенофазового анализа, второстепенных и редких – по данным оптической и электронной микроскопии.

Note. The amount of major minerals is based on XRD data and the amount of subordinateand rare minerals is determined by optical and electron microscopy.

досуха и последующим растворением в NaOH привело к значительному (до трех раз) занижению результатов из-за неполного разложения проб в кислоте, которое фиксировалось по присутствию осадка. Поэтому валовое содержание W определено с применением методики щелочного разложения: сплавление в $NaCO_3$ с последующим растворением в NaOH, концентрация которого доводилась до 2 %. Отсутствие осадка контролировалось визуально. Концентрация W в растворе определялась колориметрически.

Фазовый (рациональный) химический анализ выполнен по модифицированной методике (Филиппова, Судиловская, 1956), включающей определение W в формах: тунгстита (WO_3), шеелита ($CaWO_4$), вольфрамита ($(Fe, Mn)WO_4$), гюбнерита ($MnWO_4$) и нерастворимом остатке. Вольфрам тунгстита включает в себя все формы вольфрама в виде собственных минералов вольфрамовых охр, но не включает вольфрам в формах, связанных с устойчивыми к разложению минералами. Проведение анализа было затруднено из-за крайне медленной фильтрации проб ввиду присутствия набухающих глинистых минералов (смектитов, каолинита). В связи с этим была предпринята попытка предварительного прокаливания проб при температуре 600 °C с целью деструкции смектитов и каолинита (аналитик Г.Ф. Лонщакова). В вытяжках и остатке после их получения W определен колориметрическим методом, контрольные измерения проведены методом ИСП-ОЭС на приборе Varian (аналитик Р.Т. Зайнуллина).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Особенности минерального состава

Пробы представляли собой глинистую желтовато-бурую (проба 1) и глинисто-песчанистую буро-коричневую (проба 2) массу без реликтов текстур и структур исходных пород. По данным рентгенофазового анализа в пробе 1 преобладают глинистые минералы (смектиты и каолинит), а также присутствуют кварц, гётит, упорядоченная слюда, рутил и предполагаются окси-гидроксиды Mn (романешит и голландит). В пробе 2 преобладают слабо упорядоченный гётит и кварц, присутствуют окси-гидроксиды марганца. В тяжелом концентрате обеих проб выявлены единичные зерна барита, пирита и халькопирита, пластинчатый гематит. В пробе 1 также присутствуют магнетит, гематитовые псевдоморфозы по нему и золото (табл. 1).

Анализ дифрактограмм, полученных для насыщенных глицерином и прокаленных при 550 °C ориентированных препаратов валовых проб подтверждает присутствие в них смектита (первое базальное отражение при насыщении смещается с 14.5 до 18.1 Å, а при прокаливании до 9.8 Å, рис. 2) и каолинита, первое базальное отражение которого не изменяет своего положения при насыщении глицерином (7.3 Å) и исчезает при прокаливании. Отражения слюды проявлены слабым пиком ~10 Å, присутствующим в обеих пробах, и затушеванным широким отражением деструктурированного смектита на дифрактограммах прокаленных проб.

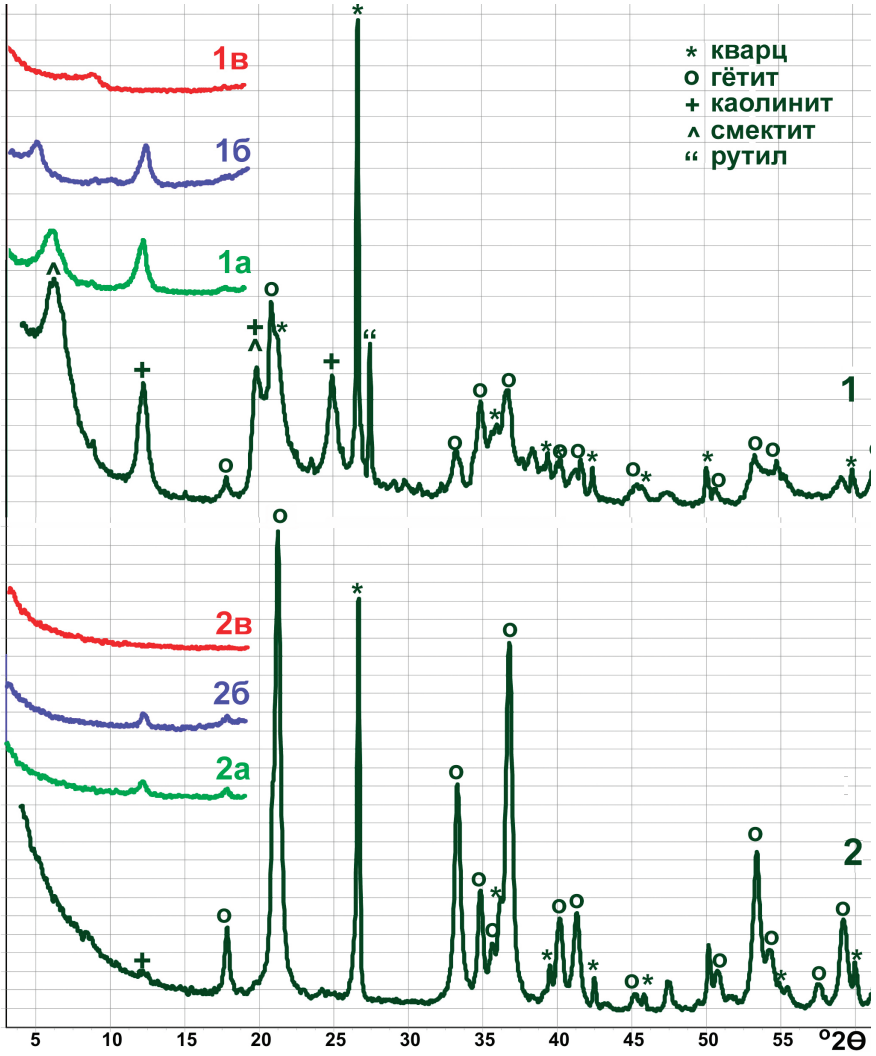


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм валовых проб 1 и 2. Здесь и на рис. 3: а – ориентированный препарат; б – насыщенный глицерином; в – прокаленный при 550 °С.

Fig. 2. Fragments of XRD patterns of bulk samples 1 and 2. Here and in Fig. 3: а – oriented specimen; б – saturated with glycerin; в – calcined at 550 °С.

Судя по высокому уровню фона и уширенным отражениям основных минералов, значительную часть пробы 1 составляет рентгеноаморфное вещество. Мы предполагаем, что основная его часть обязана глинистым алюмосиликатам, но также имеют место рентгеноаморфные оксигидроксиды Fe и Mn, содержания которых оценивались по их количеству, попавшему в тяжелый концентрат и содержанию Mn в пробах, т. к. ввиду низкой упорядоченности и наложению характеристических отражений минералы Mn на рентгенограммах не проявились.

В тяжелом концентрате обеих проб по данным рентгенофазового анализа абсолютно преобладают гётит и кварц, в пробе 1 присутствуют глинистые слоистые силикаты (рис. 3). По результатам оптико-микроскопического и СЭМ анализа, помимо указанных, в тяжелом концентрате обеих проб также присутствуют оксигидроксиды Mn («вад»), а в пробе 1 помимо кристаллического гётита распространен тонкозернистый агрегат «лимонита».

В пробе 1 «лимонит» представлен землистыми бесформенными агрегатами с обильными рыжими и бурыми рефлексами в отраженном свете, обычно цементирующими остроугольные фрагменты жильных минералов (рис. 4а, г, д, ж). Встречаются псевдоморфозы по кристаллическому пириту (рис. 4б). Гораздо реже наблюдаются оксигидроксиды Fe^{3+} в виде корок и зерен сетчатого строения. В пробе 2 оксигидроксиды Fe^{3+} представлены агрегатами обломков гётита, сцементированными глинистыми минералами (рис. 5а, д), часто частицами

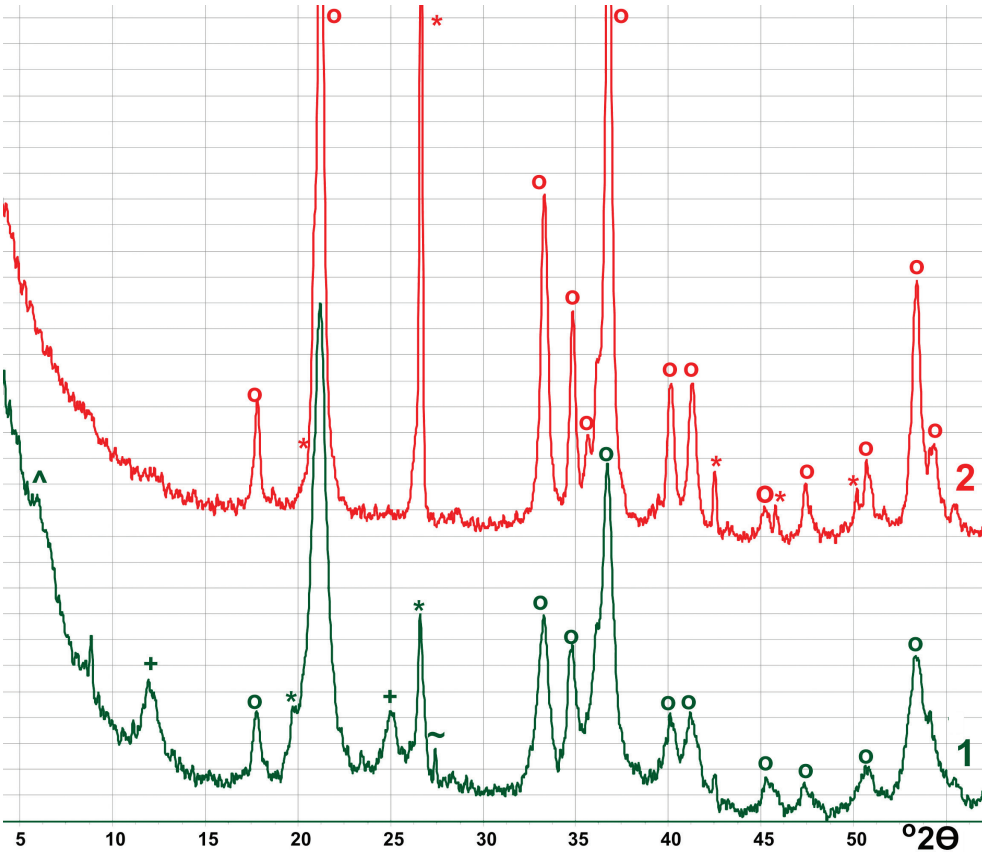


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм тяжелого концентрата.
Fig. 3. Fragments of XRD patterns of heavy concentrate.

с сетчатой структурой (рис. 5 б, в, е), фрагментами корок и пленок, а частицы с землистой текстурой встречаются реже.

Частицы «вада» отличаются от лимонита более высокой отражательной способностью, сильной анизотропией и отсутствием рыжих внутренних рефлексов (рис. 4в, 5в). В отраженном свете эти частицы часто колломорфные, пористые. Судя по высоким концентрациям Ba «вад» состоит преимущественно из Ba-Mn оксигидроксидов (романешит, голландит?). В пробе 1 оксигидроксиды Mn, преимущественно, представлены корками на «лимоните» (рис. 4г-е), в пробе 2 преобладают колломорфные и массивные формы (рис. 5д, е, ж), иногда они содержат пластинчатые выделения гематита. Точечные ЭДС анализы на определенные минеральные виды не пересчитываются.

Магнетит и гематит имеют резко подчиненное значение по сравнению с «лимонитом» и «вадом». Магнетит в различной степени мартитизирован: в слабо мартитизированных зернах гематит образует редкие ламели; в предельном случае наблюдаются полные псевдоморфозы гематита по магнетиту. В пробе 2 гематит иногда представлен тонкими пластинками в массе оксигидроксидов.

Сульфиды в обеих пробах представлены единичными зернами пирита в лимонитовой рубашке, реликтами в лимоните. Халькопирит редок и находится только в виде реликтов в лимоните. Самородное золото размером 30 мкм встречено в массе лимонита только в пробе 1 (рис. 4а).

Распределение W в минералах по данным СЭМ-ЭДА

Содержание W оценено в оксигидроксидах Fe^{3+} («лимоните») и Mn («вад»), извлеченных в тяжелый концентрат. Всего получено 22 точечных анализа для пробы 1 и 23 анализа – для пробы 2. Состав «лимонита» и «вада» весьма вариабелен как по соотношению основных оксидов, так и по примесным компонентам (табл. 2). Практически все оксигидроксиды Fe^{3+} содержат в своем составе Mn и наоборот.

В «лимоните» выше содержания Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5 и V_2O_5, а в «ваде» – K_2O, CaO, BaO и SrO.

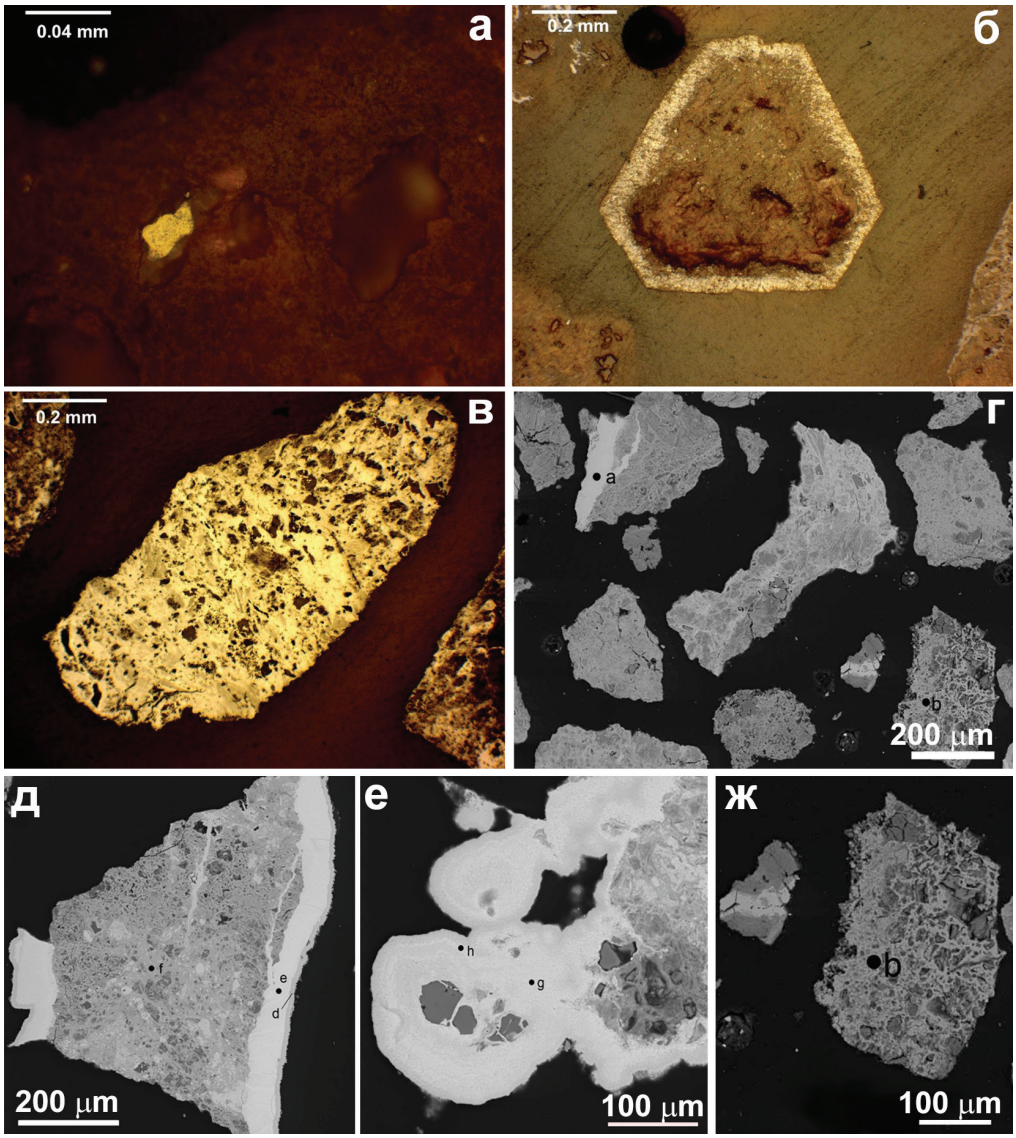


Рис. 4. Частицы в тяжелом концентрате пробы 1: а – мелкообломочный лимонит с включением самородного золота; б – псевдоморфоза лимонита по кристаллу пирита; в – агрегат оксигидроксидов Mn; г – частицы оксигидроксидов Fe и Mn (более яркие корки и прожилки); д – корки оксигидроксидов Mn на обломочном лимоните; е – колломорфные оксигидроксиды Mn; ж – обломки кварца, сцементированные лимонитом, деталь рис. г.

Здесь и на рис. 5: фото а–в – отраженный свет, г–ж – BSE фото.

Fig. 4. Particles in heavy concentrate of sample 1: a – fine-clastic limonite with native gold inclusion; б – limonite pseudomorph after pyrite crystal; в – aggregate of Mn oxyhydroxides; г – particles of Fe and Mn oxyhydroxides (brighter crusts and veinlets); д – crusts of Mn oxyhydroxides on fine-clastic limonite; е – colloform Mn oxyhydroxides; ж – quartz fragments enclosed in limonite, detail of Fig. г.

Here and in Fig. 5: images а–в – reflected light, г–ж – BSE images.

Примесь Co, Cu и Ni более характерна для «вада» и достигает (мас. %): 1.15 CoO, 0.75 CuO и 0.37 NiO в пробе 1 и 2.30 CoO, 0.29 CuO и 1.06 NiO в пробе 2. В 25 проанализированных точках содержание W превышает предел обнаружения. Содержание WO_3 достигает 6.54 мас. % в существенно марганцевых образованиях и 4.44 мас. % – существенно железистых. Собственные минеральные формы W при электронно-микроскопических исследованиях обнаружены не были, хотя на Бурановском месторождении W, принадлежащем к той же группе, описаны штольцит и купротунгстит (Касаткин и др., 2022).

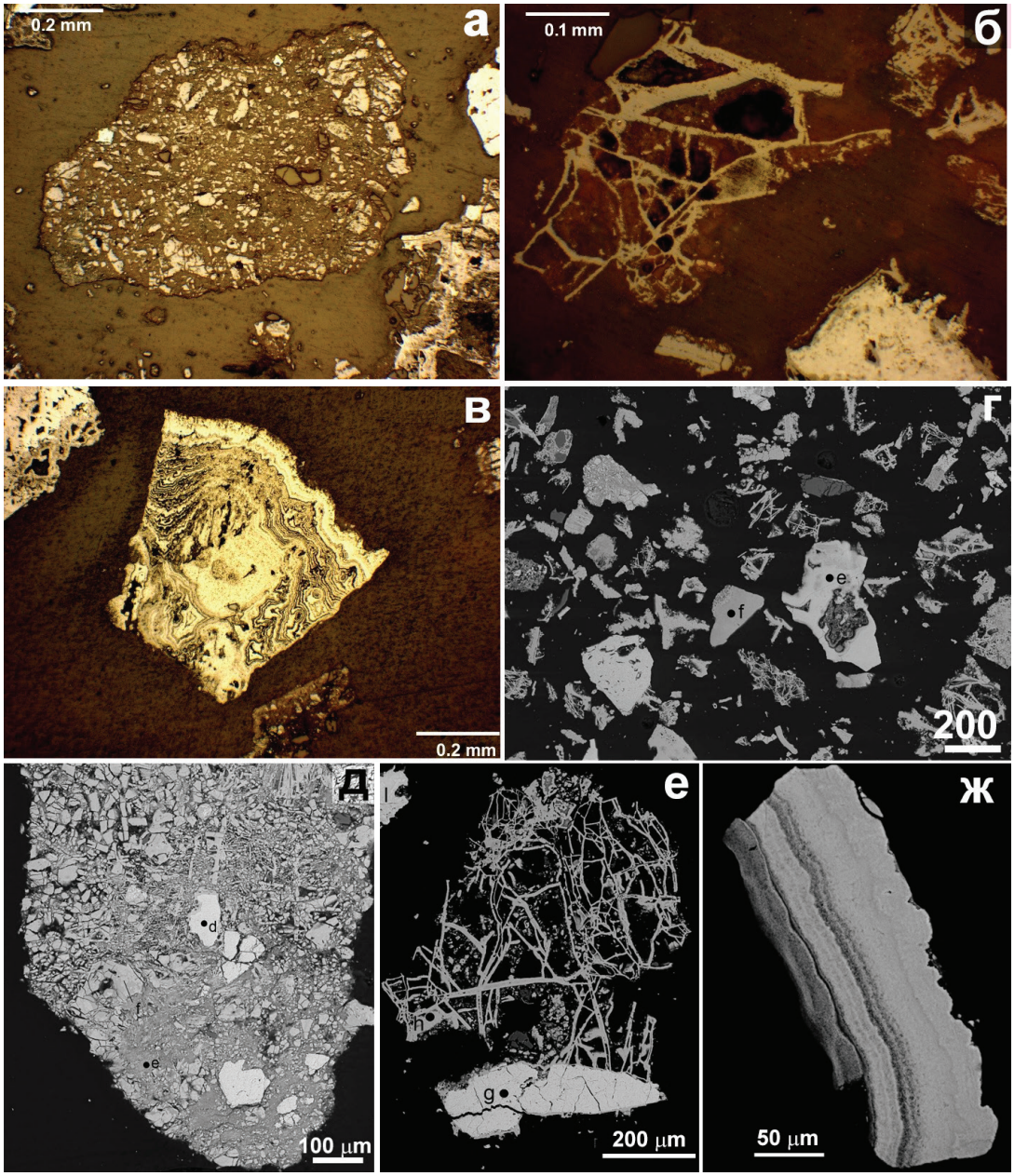


Рис. 5. Частицы в тяжелом концентрате пробы 2: а – обломки гетита в глинистом цементе; б – сетчатое строение агрегата гетита; в – колломорфно-зональный агрегат оксигидроксидов Mn; г – частицы оксигидроксидов Fe и Mn (более яркие участки); д – обломки гетита в глинистом цементе; е – гетит сетчатого строения с коркой оксигидроксидов Mn; ж – зональная корка оксигидроксидов Mn.

Fig. 5. Particles in heavy concentrate of sample 2: a – goethite fragments in clay matrix; б – network goethite aggregate; в – colloform-zoned aggregate of Mn oxyhydroxides; г – particles of Fe and Mn oxyhydroxides (brighter areas); д – goethite fragments in clay matrix; e – goethite with network structure with Mn oxyhydroxide crust; ж – zonal crust of Mn oxyhydroxides.

Результаты фазового (рационального) химического анализа

Нами предпринята попытка оценить распределение W между минеральными формами методом химического фазового (рационального) анализа (табл. 3). Анализ по стандартной методике показал значительное (26–27 мас. %) присутствие W в нерастворимом остатке (табл. 3, ан. 1, 2), что может быть результатом возникновения в ходе анализа гелеобразного осадка, затрудняющего фильтрацию растворов и обусловленным этим неполным извлечением W в вытяжки. Предполагается, что это связано с присутствием глинистых слоистых си-

Таблица 2

Химический состав оксигидроксидов Fe и Mn из тяжелого концентрата (мас. %)

Table 2

Chemical composition of Fe and Mn oxyhydroxides from heavy concentrate (wt. %)

Оксиды	FeO	MnO	WO_3	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	V_2O5	CoO	NiO	CuO	BaO	Σ*
Проба 1, «лимонит», N = 10														
Макс.	72.37	11.69	**0.66**	7.01	14.11	2.35	0.17	0.58	0.32	–	–	–	1.87	89.07
Мин.	55.51	–	**–**	2.32	3.71	0.61	–	0.17	–	–	–	–	–	71.97
Среднее	63.98	1.45	**0.13**	4.71	8.61	1.32	0.03	0.34	0.22	–	–	–	0.23	81.44
Медиана	65.17	0.22	**–**	4.81	8.57	1.11	–	0.34	0.26	–	–	–	–	81.75
Ст. откл.	5.05	3.61	**0.27**	1.46	3.86	0.62	0.06	0.12	0.09	–	–	–	0.66	4.68
Проба 1, «вад». N = 12														
Макс.	25.53	68.3	**3.58**	4.13	2.66	0.90	1.83	1.37	0.39	1.15	0.37	0.75	14.19	85.63
Мин.	–	38.65	**–**	0.67	–	–	0.10	0.33	–	0.31	0.24	–	6.43	81.12
Среднее	4.83	60.55	**1.19**	2.08	0.56	0.39	0.60	0.64	0.08	0.59	0.29	0.29	11.61	83.90
Медиана	2.74	63.28	**0.71**	1.75	0.40	0.40	0.47	0.53	–	0.49	0.26	0.25	12.38	83.74
Ст. откл.	6.95	7.90	**1.25**	1.01	0.76	0.24	0.54	0.31	0.14	0.26	0.06	0.27	2.64	1.22
Проба 2, «лимонит». N = 14														
Макс.	96.65	0.81	**4.44**	10.25	6.08	1.57	–	0.46	0.36	0.22	–	–	–	97.99
Мин.	54.29	–	**–**	–	0.31	–	–	–	–	–	–	–	–	68.36
Среднее	73.39	0.07	**1.57**	3.47	3.48	0.60	–	0.19	0.16	0.02	–	–	–	83.56
Медиана	68.04	–	**0.87**	3.55	3.74	0.78	–	0.19	0.20	–	–	–	–	81.54
Ст. откл.	13.28	0.22	**1.79**	2.80	1.98	0.53	–	0.11	0.12	0.06	–	–	–	8.18
Проба 2, «вад». N = 9														
Макс.	5.78	62.10	**6.54**	19.22	1.25	0.7	–	1.33	–	2.30	1.06	0.29	14.71	85.68
Мин.	–	47.04	**–**	2.52	–	–	–	0.33	–	0.18	0.26	–	1.13	75.12
Среднее	2.62	55.66	**2.13**	7.40	0.71	0.08	–	0.78	–	0.90	0.47	0.06	9.65	81.05
Медиана	2.44	55.60	**1.30**	8.25	0.62	–	–	0.77	–	0.81	0.31	–	9.85	81.04
Ст. откл.	1.66	4.49	**2.40**	5.47	0.49	0.23	–	0.31	–	0.61	0.34	0.12	3.66	2.93

Примечание. Макс., мин. и ст. откл. – максимальное и минимальное содержание и стандартное отклонение, соответственно; прочерк – ниже предела обнаружения, * – дефицит суммы связан с присутствием молекулярной и гидроксильной воды. При расчете стандартного отклонения содержания ниже предела обнаружения принимались равными 0.02 мас.%.

Note. Макс., мин. и ст. откл. – maximum and minimum content and standard deviation, respectively; dash – below detection limit; * – deficit of total is related to the presence of molecular and hydroxyl water. The contents below detection limit were accepted to be 0.02 wt. % in calculation of standard deviation.

ликатов. После прокаливания проб для устранения влияния смектитов содержание W в нерастворимом остатке снизилось до 6.5–6.8 мас. %, что представляется более реалистичным.

Обращает на себя внимание устойчивое низкое содержание W в окисленной форме («тунгстита»), что нереально для полностью окисленных руд. Суммарное содержание W в виде «гюбнерита» и в остатке при применении обеих методик в целом близко и составляет около 90 % для первой пробы и 79–89 % для второй. Сопоставление проб 1 и 2 между собой показывает, что поведение W в обеих пробах сопоставимо: – на долю «тунгстита» приходится его незначительная часть, сходные количества W остаются в нерастворимом остатке. Расхождения между результатами применения двух методик заключаются в разном соотношении количества W в форме «шеелита» и «гюбнерита». При использовании первого метода разложения эти величины для обеих проб сходны. Применение второ-

Таблица 3

Результаты анализа фазового (рационального) химического анализа окисленных руд вольфрама, проведенного по стандартной (1, 2) и видоизмененной (включающей предварительное прокаливание) (3, 4) методикам

Table 3

Results of phase chemical analysis of oxidized tungsten ores following standard (1, 2) and modified (with preliminary calcination) (3, 4) methods

№ п/п	№ пробы	$W_{вал}$*	$\frac{W_{\Sigma}}{\%}$	$\frac{W_{тунгстит}}{\%}$	$\frac{W_{шеелит}}{\%}$	$\frac{W_{вольфрамит}}{W_{\Sigma}}$	$\frac{W_{гюбнерит}}{\%}$	$\frac{W_{остатка}}{\%}$
1	1	0.103	0.133 100.00 %	0.002 1.50 %	0.016 12.00 %	<0.01 0.00 %	0.079 59.40 %	0.036 27.1 %
2	2	0.500	0.732 100.00 %	0.006 0.90 %	0.074 10.10 %	<0.01 0.00 %	0.46 62.80 %	0.192 26.20 %
3	1	0.103	0.427 100.00 %	0.005 1.20 %	0.034 7.90 %	<0.01 0 .00%	0.36 84.10 %	0.028 6.50 %
4	2	0.500	0.613 100.00 %	0.025 4.10 %	0.106 17.30 %	<0.01 0.00 %	0.44 71.80 %	0.042 6.80 %

Примечание. * – Валовое содержание W определено в четырех параллелях; фазовый анализ по стандартной методике проведен в шести параллелях, видоизмененной – в двух параллелях, приведены средние значения. Числитель – содержание в мас. %; знаменатель – содержание в % от суммы содержаний во всех вытяжках.

Note. * – Bulk W content is determined in four parallel experiments; standard phase analysis and modified phase analysis were conducted in six and two parallel experiments, respectively; the mean values are given. Numerator – the content is given in wt. %; denominator – the content is given in percent of total of contents in all extractions.

го метода для пробы 2 показывает более интенсивный выход в раствор W уже на «тунгститовой» и, в основном, на «шеелитовой» фазе анализа. Сопоставление данных, полученных стандартным и усовершенствованным способом, показывает, что прокаливание увеличивает долю относительно более растворимых форм, химическое поведение которых сходно с тунгститом и шеелитом (табл. 3).

Принимая во внимание глинистый характер и полное отсутствие реликтов первичных руд, а также результаты минералогических исследований и прямого определения содержаний W в оксигидроксидах Fe и Mn, следует признать, что имеющаяся методика фазового анализа для изученных руд неприемлема.

ОБСУЖДЕНИЕ

Окисленные руды W, как правило, не разрабатываются. Эти руды упомянуты в «Методических рекомендациях по подсчету запасов твердых полезных ископаемых. Вольфрам» (2005), но в таблице с характеристикой промышленно-технологических типов руд (стр. 5–7, Методические…, 2005) они не рассматриваются. Поэтому выполнение фазового анализа W при подсчете запасов ориентировано на оценку потерь при применении традиционных методов обогащения – гравитационного или флотационного (Изоитко, 1989).

Тем не менее, в мире известно несколько месторождений, в которых W ассоциирован с минералами зоны окисления, в частности, на месторождении вольфрам-железо-марганцевых руд Голконда в штате Невада (США), которое отрабатывалось, как минимум, с 1915 по 1945 гг. (westernmininghistory.com). Месторождение Голконда представлено пластообразными залежами псиломелана и лимонита мощностью до 2 м, согласно залегающими в травертинах, которые в виде покрова несогласно перекрывают круто падающую толщу кембрийских глинистых сланцев, песчаников и известняков (Penrose, 1893). По тектоническим нарушениям руды проникают в подстилающую осадочную толщу. В составе псиломелана присутствует от 1 до 7 мас.% WO_3 и повышенные концентрации Ba и K. Содержания W были выше в лимонитовых рудах, чем в псиломелановых (Kerr, 1940; Willden, 1964). Считается, что руды образовались путем осаждения из термальных вод, циркулировавших в осадочной толще по разломам. Источником W предполагаются скарны с шеелитом, локализованные в известняках и генетически связанные с телом третичных гранодиоритов (Lederer et al., 2021). Прямые измерения темпера-

туры воды в скважинах и термальных источниках в окрестностях месторождения показали температуру 42.8–73.9 °C. В водах установлены повышенные (до нескольких граммов на тонну) содержания W и As, присутствие которых можно объяснить окислением сульфидных минералов, ассоциировавших с шеелитом (https://data.nbmg.unr.edu/Public/Geothermal/SiteDescriptions/Golconda.pdf).

Марганцевые руды голкондского типа с содержанием до 0.5 % W известны в Боливии. Псиломелановые руды с повышенным содержанием W наблюдались в зоне крупного разлома в гранитах в предгорьях Терской-Алатау, где гранитная брекчия цементировалась вольфрамоносным псиломеланом и пиролюзитом (Вольфсон, Дружинин, 1982).

Изученные нами пробы «лимонитов» отобраны из интервалов с повышенными концентрациями W в одной скважине. Более высокие содержания зафиксированы в нижней части профиля окисления: 0.5 мас.% W в пробе 2 (инт. 48.5–50.0 м) против 0.1 мас. % в пробе 1 (37.5–39.5 м). Основные отличия в их минеральном составе состоят в значительно большем количестве глинистых слоистых силикатов и низком содержании «лимонита» ящичной структуры в «глинистой» пробе 1, в то время как в пробе 2 преобладает «лимонит» сетчатой и псевдоморфной структуры, а глинистые минералы присутствуют в небольшом количестве. В пробе 1 основная доля «лимонита» представляет собой кварцевый песок, сцементированный смесью оксигидроксидов Fe и глинистых минералов, в то время как в пробе 2 присутствуют фрагменты, в которых обломки гётита цементируются силикатной массой. В обеих пробах оксигидроксиды Mn развиваются в виде корок и коломорфных масс. В совокупности эти наблюдения указывают на образование железняков пробы 2 непосредственно по рудам или на небольшом расстоянии от рудных тел. Верхняя охристо-глинистая часть профиля переотложенная. Таким образом, повышенные концентрации W связаны с нижней частью «железной шляпы», сформированной, предположительно, по скарнам Балканского месторождения, которые не были вскрыты в результате геологоразведочных работ.

Известно, что гипогенные минералы W достаточно устойчивы в зоне окисления (Яхонтова, Грудев, 1987), а основные изменения главных промышленных минералов связаны с гидротермальными процессами (Sahama, 1981; Grey et al., 2006, Zhang et al., 2018). Однако на многих месторождениях W, выходящих на поверхность, описаны вольфрамовые охры, состоящие из водных вольфраматов, среди которых к настоящему времени описано более десяти минеральных видов (Han et al., 2021 и ссылки внутри, mindat.org). Основными из них являются тунгстит $WO_2(OH)_2$, купротунгстит $Cu_2[(OH)_2WO_4]$ и ферритунгстит $[(W,Fe)(O,OH)_3]$. Помимо собственных минералов, примесь W могут содержать окси-гидроксиды Fe/Mn («лимонит» и «вад») из зон окисления вольфрамовых месторождений (Смирнов, 1951; Вольфсон, Дружинин, 1982; Изоитко, 1989), иногда в значительных количествах (Tarassov et al., 2002; Tarassov, Tarassova, 2018, Рогов и др., 2023). Повышенные концентрации W установлены в железомарганцевых конкрециях морского дна (Takematsu et al., 1990; Cui, Gomes, 2021 и ссылки), в частности, в троге Окинава (Sohrin et al., 1999), т. е. вне непосредственной связи с окисляющимися первичными минералами W.

Использование современной приборной базы позволило на примере зоны окисления месторождения Гранчарица (Болгария) проследить весь путь W от разложения шеелита до образования собственных минеральных форм и соосаждения с другими минералами. Термодинамическим моделированием определены Eh–pH условия формирования конкретных минеральных форм W в гипергенном профиле (Tarassov, Tarassova, 2018). Этими авторами показано, что разложение шеелита – основного минерала W в гипогенных рудах месторождения Гранчарица – происходит в кислой окислительной среде, возникающей в результате окисления пирита в приповерхностных условиях при условии хорошей аэрации. В ультракислых условиях (ассоциация с ярозитом при pH <2.5) шеелит псевдоморфно замещается Fe-содержащим меймакитом ($WO_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot nH_2O$) (рис. 6). При росте pH и смене поля устойчивости ярозита полем устойчивости гётита основной формой W становится сначала ферритунгстит, а затем при pH >4 – растворенный WO_4^{2-}, который сорбируется гелеобразным гётитом («лимонитом») с образованием колломорфных агрегатов с варьирующими концентрациями W, при этом предполагается сорбционный механизм первичного накопления W в гелеобразном оксигидроксиде Fe^{3+} (Tarassov, Tarassova, 2018). Ранее для W-содержащих железистых охр упомянутого выше месторождения было доказано, что преобладающей формой W в «лимоните» являются нанокластеры, состоящие из цепочек октаэдров WO_6, соединенных вершинами, а изоморфизм по схеме Fe^{3+}–W^{6+} в гематите и гётите весьма ограничен (Tarassov et al., 2002).

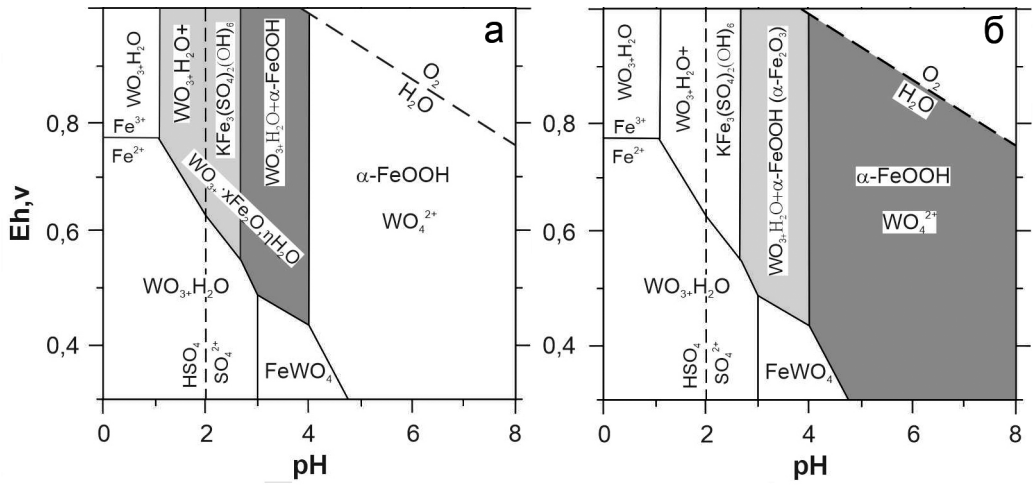


Рис. 6. Области устойчивости вторичных минералов W и Fe (Tarassov, Tarassova, 2018): а – ассоциация ферротунгстита и ярозита (светло-серый) и ферритунгстита (темно-серый); б – ферротунгстита (светло-серый) и гетита и растворенного WO_4^{2-}.

Fig. 6. Stability fields of secondary W and Fe minerals (Tarassov, Tarassova, 2018): a – assemblage of ferrotungstite with jarosite (light gray) and ferritungstite (dark gray); б – ferrotungstite (light gray) and goethite and dissolved WO_4^{2-}.

Значительное количество работ посвящено механизмам адсорбции W и фракционированию его изотопов железо-марганцевыми конкрециями дна мирового океана в связи с реконструкцией эволюции гидросферы и атмосферы Земли. Этими исследованиями установлена высокая сорбционная активность различных гидроксидов Mn и Fe, их влияние на формы W в растворе и многие другие характеристики поведения W в водных растворах (Cui, Gomes, 2021 и ссылки внутри). Экспериментально установлено, что WO_4^{2-} весьма эффективно сорбируется поверхностью ферригидрита при pH от ультракислых до слабощелочных, причем присутствие конкурирующего PO_4^{3-} сдвигает область устойчивости поверхностных комплексов W-ферригидрит в область более кислых условий (Gustaffson, 2003). Сорбция оксигидроксидами Mn также наиболее эффективна в интервале pH ~4.0–6.5 (Song et al., 2016). Эти данные хорошо согласуются с результатами изучения природных образцов и расчетов М. Тарасова и Е. Тарасовой (Tarassov, Tarassova, 2018).

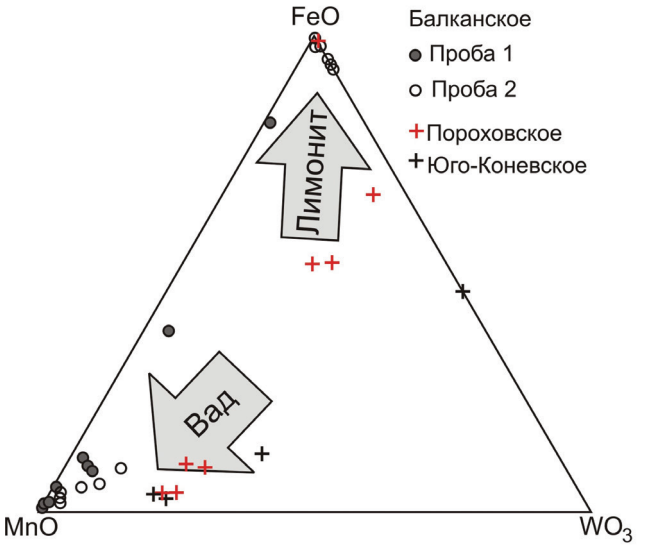
На Балканском месторождении шеелит является основной минеральной формой W. Несмотря на относительную устойчивость (в кварцевых жилах шеелит сохраняется на поверхности) в присутствии пирита и, возможно, органических кислот, он может растворяться с выходом в раствор в форме тунгстат-иона WO_4^{2-}. Разложение шеелита происходит при pH <6 (Tarassov, Tarassova, 2018). В зависимости от pH преобладающей формой в растворе являются политунгстатные формы (pH <4) либо монотунгстат-ион WO_4^{2-} (pH >6.5), а в интервале pH ~4.0–6.5 наблюдается широкое разнообразие растворенных форм W (Song et al., 2016). В соответствии с экспериментами и расчетами, в более кислых условиях при достаточной активности W и преобладании политунгстат-иона образуются собственные минералы W, такие как тунгстит, гидротунгстит, меймакит и гидрокеноэльмореит (рис. 6), а при более высоких значениях pH основным механизмом связывания W является сорбция. Вероятно, именно по такому механизму образовались изученные нами руды Балканского месторождения при pH >4 и высоком окислительном потенциале, что соответствует условиям формирования кор выветривания на Южном Урале.

Ранее высокие концентрации WO_3 (до 20 мас. %) были установлены в псевдоморфозах оксигидроксидов Mn и Fe по гюбнериту на месторождениях Боевско-Биктимировской группы (Рогов и др., 2023). Таким образом, оксигидроксиды Fe и Mn, образовавшиеся псевдоморфно по вольфрамиту характеризуются значительно более высокими концентрациями W, чем переотложенные формы (рис. 7).

Проведенный фазовый химический анализ W руд Балканского месторождения показал, что преобладающая форма представлена вольфраматом Mn^{2+} («гюбнеритом») (табл. 3), что не согласуется с результатами минералогического анализа. Форма вхождения W во вторичные минералы Mn не изучена, но можно предположить, что в нашем случае

Рис. 7. Соотношение MnO–FeO–WO_4 в оксигидроксидах Fe (лимоните) и Mn (ваде) на уральских месторождениях.

Fig. 7. MnO–FeO–WO_4 ratio in Fe (limonite) and Mn (wad) oxyhydroxides in the Urals deposits.



при перекристаллизации первичных гелеобразных и рентгеноаморфных оксигидроксидов Mn и Fe образовывались нанокластеры вольфрамата Mn и Fe, химическое поведение которого соответствовало гюбнериту. Экспериментально такая возможность подтверждена работой, в которой методами молекулярной спектроскопии XAFS показана сорбция отрицательно заряженного тунгстат-иона WO_4^{2-} на отрицательно заряженную поверхность оксида марганца δ-MnO_2 по механизму химического, а не электростатического взаимодействия (Kashiwabara et al., 2013). Вероятно, это и является причиной некорректного определения W в форме примеси во вторичных минералах Fe и Mn при химическом фазовом анализе руд. Эти особенности химического поведения обогащенных W железо-марганцевых охр следует учитывать при проведении работ на подобных объектах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В бурых железняках зоны окисления, развитой, предположительно, по скарнам Балканского W месторождения (Южный Урал), установлены повышенные концентрации W, составившие 0.1 и 0.5 мас. % WO_3. Более высокие содержания свойственны породе с преобладающей сетчатой структурой оксигидроксидов Fe^{3+} по сравнению с охристо-глинистыми переотложенными «лимонитами», при этом натечная, колломорфная структура выделений оксигидроксидов Mn в этих породах сходна.

По результатам локального микроанализа при помощи СЭМ максимальное содержание WO_3 в оксигидроксидах Fe^{3+} и Mn составили 4.44 и 6.54 мас. %, соответственно. Средние содержания WO_3 для минералов Fe и Mn верхней части гипергенного профиля составили 0.13 и 1.19 мас. % и нижней части – 1.57 и 2.13 мас. % соответственно. Собственные минеральные формы W не обнаружены .

По результатам фазового (рационального) химического анализа основной формой W в изученных пробах является гюбнеритовая, что не согласуется с данными минералогического анализа. Причиной этого, вероятно, является формирование кластеров вольфраматов в результате перекристаллизации первичных гелеобразных оксигидроксидов Mn и Fe. Эти особенности химического поведения W в бедных окисленных рудах следует учитывать при проведении оценочных работ на подобных объектах.

ЛИТЕРАТУРА

Вольфсон Ф.И., Дружинин А.В. (1982) Главнейшие типы рудных месторождений. М., Недра, 392 с.

Золоев К.К., Левин *В.Я.*, Мормиль С.И., Шардакова Г.Ю. (2004) Минерагения и месторождения редких металлов, молибдена, вольфрама Урала. Екатеринбург, МПР РФ, ГУПР по Свердловской области, ИГГ УрО РАН, ОАО УГСЭ, 336 с.

Изоитко В.М. (1989) Технологическая минералогия вольфрамовых руд. М., Наука, 232 с.

Касаткин А.В., Кузнецов А.М., Арзамасцев Н.А. (2022) Рудные минералы Бурановского вольфрамового месторождения (Южный Урал). *Минералогия*, 8(3), 23–46. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2022-8-3-2

Матвеев К.К. (1928) Гумбейские вольфрамовые месторождения. *Доклады Академии наук СССР*, отдельный оттиск, 6 с.

Матвеев К.К. (1929) Материалы к минералогии Гумбейского месторождения шеелита. *Материалы Уральского отделения Геологического комитета*, 1, 57–67.

Методические рекомендации по применению классификации запасов к месторождениям вольфрамовых руд (2005). М., МПР РФ, 44 с.

Мосейчук В.М., Яркова А.В., Михайлов И.Г., Кашина Л.В., Сурин Т.Н., Плохих Н.А., Цин Д.Ф. (2017) Государственная геологическая карта Российской федерации. Масштаб 1 : 200 000. Серия Южно-Уральская. Лист N-40-XXIV (объяснительная записка). М., Московский филиал ФГБУ «ВСЕГЕИ», 127 с.

Покровский П.В. (1961) Штольцит (к минералогии вольфраматов Урала). Труды горно-геологического института, вып. *56. Минералогический сборник* № 5, 53–60.

Рентгенография основных типов породообразующих минералов (1983). Ленинград, Недра, 360 с.

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

Сидорова Н.В., Коротаева Н.Н., Спиридонов Э.М., Ханин Д.А. (2022) Штольцит и вульфенит в зоне окисления Новобуранного (Гумбейского) месторождения шеелита (Южный Урал). *Записки Российского минералогического общества*, 151(6), 58–70. https://doi.org/10.31857/S0869605522060053

Смирнов С.С. (1951) Зона окисления сульфидных месторождений. Ленинград, АН СССР, 335 с.

Смолин А.П. (1929) Гумбейские месторождения вольфрама. Предварительный отчет об исследованиях 1927 г. *Материалы Уральского отделения Геологического Комитета*, 1, 27–56.

Спиридонов Э.М., Бакшеев И.А., Куруленко Р.С., Середкин М.В., Прокофьев В.Ю., Устинов В.И., Филимонов С.В. (1998) Гумбеиты Урала и сопряженная рудная минерализация, условия формирования. *Геология рудных месторождений*, 40(2), 171–190.

Филиппова Н.А., Судиловская Е.Н. (1956) Фазовый анализ руд и продуктов их обогащения. М., Металлургиздат, 171–179.

Яхонтова Л.А., Грудев А.П. (1987) Минералогия окисленных руд: Справочное пособие. М., Недра, 198 с.

Cui M., Gomes M. (2021) Impacts of manganese oxides on molybdenum and tungsten speciation and implications for their geochemistry in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 217–234. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.009

Grey I.E., BirchW.D., Bougerol C., Mills S.J. (2006) Unit-cell intergrowth of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures in secondary tungsten minerals. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3860–3869. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.030

Gustafsson J.P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology,* 200, 105–115. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X

Han Zh., Golev A., Edraki M. (2021) A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 11, 701. https://doi.org/10.3390/min11070701

Kashiwabara T., Takahashi Y., Marcus M. A., Uruga T., Tanida H., Terada Y., Usui A. (2013) Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 106, 364–378. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.026

Kerr P. (1940) Tungsten-bearing manganese deposit at Golconda, Nevada. *Bulletin of the Geological Society of America*, 51, 1359–1390. https://doi.org/10.1130/GSAB-51-1359

Lederer G., Solano F., Coyan J.A., Denton K.M., Watts K.E., Mercer C.N., Bickerstaff D.P., Granitto M. (2021) Tungsten skarn mineral resource assessment of the Great Basin region of western Nevada and eastern California. *Journal of Geochemical Exploration*, 223, 106712 https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106712

Penrose R.A. (1893) A Pleistocene manganese deposit near Golconda, Nevada. *Journal of Geology*, 1(3), 275–282.

Sahama T.G. (1981) The secondary tungsten minerals, a review. *Mineralogical Record*, 12, 81–87.

Sohrin Y., Matsui M., Nakayama E. (1999) Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 3457–3466. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00273-2

Song Yu., Chen X., Zhao Zh., Zhang J., He L. (2016) Theoretical basis for separation of W and Mo with manganese dioxide: a speciation-based approch. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47B, 675. https://doi.org/10.1007/s11663-015-0516-6

Takematsu N., Sato Y., Okabe S., Usui A. (1990) Uptake of selenium and other oxyanionic elements in marine ferromanganese concretions of different origins. *Marine Chemistry,* 31, 271–283. https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90042-B

Tarassov M., Tarassova E. (2018) Structural and chemical evolution of mineral forms of tungsten in the oxidation zone of the Grantcharitza deposit (Western Rhodopes, Bulgaria). *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 270–280.

Tarassov M., Tarassova E., Mihailova B., Konstantinov L. (2002) Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 977–986. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0977.

Willden R. (1964) Geology and mineral deposits of Humboldt County, Nevada. *Nevada Bureau of Mines and Geology Bulletin*, 59, 154 p.

Zhang Y., Gao J.-F., Ma D., Pan J. (2018) The role of hydrothermal alteration in Tungsten mineralization at the Dahutang tungsten deposit, South China. *Ore Geology Reviews,* 95, 1008–1027. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.006

REFERENCES

Cui M., Gomes M. (2021) Impacts of manganese oxides on molybdenum and tungsten speciation and implications for their geochemistry in aquatic environments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 312, 217–234. https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.009

Filippova N.A., Sudilovskaya E.N. (1956) Phase analysis of ores and their processing products. Moscow, Metallurgizdat, 171–179. (in Russian)

Grey I.E., BirchW.D., Bougerol C., Mills S.J. (2006) Unit-cell intergrowth of pyrochlore and hexagonal tungsten bronze structures in secondary tungsten minerals. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3860–3869. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.08.030

Gustafsson J.P. (2003) Modelling molybdate and tungstate adsorption to ferrihydrite. *Chemical Geology,* 200, 105–115. https://doi.org/10.1016/S0009-2541(03)00161-X

Han Zh., Golev A., Edraki M. (2021) A review of tungsten resources and potential extraction from mine waste. *Minerals*, 11, 701. https://doi.org/10.3390/min11070701

Izoitko V.M. (1989) *Technological mineralogy of tungsten ores*. Moscow, Nauka, 232 p. (in Russian)

Kasatkin A.V., Kuznetsov A.M., Arzamastsev N.A. Ore minerals of the Buranovskoe tungsten deposit (South Urals). *Mineralogiya (Mineralogy)*, 8(3), 23–46. https://doi.org/10.35597/2313-545X-2022-8-3-2 (in Russian)

Kashiwabara T., Takahashi Y., Marcus M. A., Uruga T., Tanida H., Terada Y., Usui A. (2013) Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 106, 364–378. https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.12.026

Kerr P. (1940) Tungsten-bearing manganese deposit at Golconda, Nevada. *Bulletin of the Geological Society of America*, 51, 1359–1390. https://doi.org/10.1130/GSAB-51-1359

Lederer G., Solano F., Coyan J.A., Denton K.M., Watts K.E., Mercer C.N., Bickerstaff D.P., Granitto M. (2021) Tungsten skarn mineral resource assessment of the Great Basin region of western Nevada and eastern California. *Journal of Geochemical Exploration*, 223, 106712 https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2020.106712

Matveev K.K. (1928) Gumbeyka tungsten deposits. *Doklady Akademii nauk SSSR (Doklady Academy of Sciences of the USSR)*, 1928, offprint, 6 p. (in Russian)

Matveev K.K. (1929) Materials about mineralogy of the Gumbeyka scheelite deposit. *Materialy Ural'skogo otdeleniya Geologicheskogo komiteta (Materials of the Uralian Branch of the Geological Committee)*, 1, 57–67. (in Russian)

Methodic recommendations for the application of classification of reserves to tungsten deposits (2005). Moscow, MPR RF, 44 p. (in Russian)

Moseychuk V.M., Yarkova A.V., Mikhailov I.G., Kashina L.V., Surin T.N., Plokhikh N.A., Tsin D.F. (2017) State geological map of the Russian Federation on a scale of 1 : 200 000. South Urals Series. Sheet N-40-XXIV (explanatory note). Moscow, Moscow filial FGBU VSEGEI (*Moscow Branch of VSEGEI*), 2017. 127 p. (in Russian)

Penrose R.A. (1893) A Pleistocene manganese deposit near Golconda, Nevada. *Journal of Geology*, 1(3), 275–282.

Pokrovsky P.V. (1961) Stolzite (to mineralogy of Urals tungstates). *Trudy gorno-geologicheskogo instituta, vyp. 56. Mineralogichesky sbornik № 3 (Proceedings of the Mining and Geological Institut*e, issue 56. *Mineralogical collection no. 3*), 53–60. (in Russian)

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

Sahama T.G. (1981) The secondary tungsten minerals, a review. *Mineralogical Record*, 12, 81–87.

Sidorova N.V., Korotaeva N.N., Spiridonov E.M., Khanin D.A. (2022) Stolzite and wulfenite in the oxidation zone of the Novoburannoe (Gumbeyskoe) scheelite deposit (South Urals). *Zapiski Rossiyskogo mineralogicheskogo obschestva (Proceedings of the Russian Mineralogical Society*) 151(6), 58–70. https://doi.org/10.31857/S0869605522060053 (in Russian)

Smirnov S.S. (1951) Oxidation zone of sulfide deposits. Leningrad, AN SSSR, 335 p. (in Russian)

Smolin A.P. (1929) Gumbeyka tungsten deposits. Preliminary report on the exploration works of 1927. *Materialy Ural'skogo otdeleniya Geologicheskogo komiteta (Materials of the Uralian Branch of the Geological Committee)*, 1, 27–56. (in Russian)

Sohrin Y., Matsui M., Nakayama E. (1999) Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta,* 63, 3457–3466. https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00273-2

Song Yu., Chen X., Zhao Zh., Zhang J., He L. (2016) Theoretical basis for separation of W and Mo with manganese dioxide: a speciation-based approch. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 47B, 675. https://doi.org/10.1007/s11663-015-0516-6.

Spiridonov E.M., Baksheev I.A., Kurulenko R.S., Seredkin M.V., Prokofiev V.Yu., Ustinov V.I., Filimonov S.V. (1998) Gumbeites of the Urals and associated ore mineralization, formation conditions. *Geologiya rudnyh mestorozhdeniy* (*Geology of Ore Deposits*), 40(2), 171–190. (in Russian)

Takematsu N., Sato Y., Okabe S., Usui A. (1990) Uptake of selenium and other oxyanionic elements in marine ferromanganese concretions of different origins. *Marine Chemistry,* 31, 271–283. https://doi.org/10.1016/0304-4203(90)90042-B

Tarassov M., Tarassova E. (2018) Structural and chemical evolution of mineral forms of tungsten in the

oxidation zone of the Grantcharitza deposit (Western Rhodopes, Bulgaria). *Bulgarian Chemical Communications*, 50, 270–280.

Tarassov M., Tarassova E., Mihailova B., Konstantinov L. (2002) Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 977–986. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0977

Volfson F.I., Druzhinin A.V. (1982) *Main types of ore deposits*. Moscow, Nedra, 392 p. (in Russian)

Willden R. (1964) Geology and mineral deposits of Humboldt County, Nevada. *Nevada Bureau of Mines and Geology Bulletin*, 59, 154 p.

X-ray diffraction of main types of rock-forming minerals (1983) Leningrad, Nedra, 360 p. (in Russian)

Yakhontova L.A., Grudev A.P. (1987) *Mineralogy of oxidized ores: a guide-book*. Moscow, Nedra, 198 p. (in Russian)

Zhang Y., Gao J.-F., Ma D., Pan J. (2018) The role of hydrothermal alteration in Tungsten mineralization at the Dahutang tungsten deposit, South China. *Ore Geology Reviews,* 95, 1008–1027. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.006

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, MPR RF, GUPR po Sverdlovskoy oblasti, IGG UrO RAN, OAO UGSE, 336 p. (In Russian)

Информация об авторах

Белогуб Елена Витальевна – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; belogub@mineralogy.ru

Мосейчук Валерий Михайлович – главный геолог, ООО НТПП «Геопоиск», г. Челябинск, Россия;

Новоселов Константин Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; const31@yandex.ru

Лонщакова Галина Федоровна – инженер, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия; belogub@mineralogy.ru

Блинов Иван Александрович – кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН, г. Миасс, Россия, ivan_a_blinov@mail.ru

Information about the authors

Elena V. Belogub – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Key Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; belogub@mineralogy.ru

Moseychuk – Chief Geologist, LLC NTPP Geopoisk, Chelyabinsk, Russia;

Konstantin A. Novoselov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Leading Researcher, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; const31@yandex.ru

Galina F. Lonshchakova – Engineer, South Urals Federal Scientific Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia; belogub@mineralogy.ru

Ivan A. Blinov – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Scientific Researcher, South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Miass, Russia, ivan_a_blinov@mail.ru