

Научная статья

УДК 553.9+553.21

DOI: 10.31084/2619–0087/2021–3–2

ПЕРВАЯ НАХОДКА ДЕКЛУАЗИТА ($PbZn_2VO_4OH$) НА УРАЛЕ

Ковалев С. Г., Ковалев С. С.

*Институт геологии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450077, г. Уфа, ул. К. Маркса, 16/2, kovalev@ufaras.ru*

В статье приводится описание деклуазита, впервые обнаруженного на Урале в метаморфизованных породах шуйдинского пикродолеритового комплекса. Делается вывод о том, что источниками металлов при образовании деклуазита, вероятнее всего, являлись сульфиды (Cu), галенит (Pb) и хроммагнетит (V, Zn).

Таким образом, первая находка деклуазита в породах Урала свидетельствует о том, что процессы перераспределения элементов при метаморфизме могут способствовать формированию минералов, не характерных для исследуемых комплексов.

Ключевые слова: деклуазит, Урал, шуйдинский пикродолеритовый комплекс, метаморфизм

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГ УФИЦ РАН № FMRS-2022–0012.

Original article

FIRST FIND OF DESCLOIZITE ($PbZn_2VO_4OH$) IN THE URALS

Kovalev S. G., Kovalev S. S.

*Institute of Geology, Ufa Federal Research Center of RAS,
16/2, K. Marx St., Ufa, 450077, Russia, kovalev@ufaras.ru*

The article describes descloizite, first discovered in the Urals in the metamorphosed rocks of the Shuyda picrodolerite complex. It is concluded that sulfides (Cu), galena (Pb), and chrommagnetite (V, Zn) were most likely the sources of metals during the formation of descloizite.

Thus, the first find of descloizite in the rocks of the Urals indicates that the processes of redistribution of elements during metamorphism can contribute to the formation of minerals that are not typical for the studied complexes.

Keywords: descloizite, Ural, Shuyda picrodolerite complex, metamorphism

Acknowledgements: The work was carried out within the framework of the State Assignment of IG UFIC RAS No. FMRS-2022–0012.

Введение

Деклуазит — минерал из класса ванадатов, названный в честь французского минералога Альфреда Деклуазо (1817–1897), относится к группе деклуазита, которая состоит из пяти минералов:

Деклуазит ($PbZn_2VO_4OH$);
Моттрамит ($PbCu_2VO_4OH$);
Сендеклуазит ($PbZn_2AsO_4OH$);
Пиробелонит ($PbMn_2VO_4OH$);
Чехит ($PbFe_2VO_4OH$) [Дэна и др., 1954].

Для цитирования: Ковалев С. Г., Ковалев С. С. Первая находка деклуазита ($PbZn_2VO_4OH$) на Урале // Геологический вестник. 2021. № 3. С. 12–18. DOI: 10.31084/2619–0087/2021–3–2

For citation: Kovalev S. G., Kovalev S. S. (2021) First find of descloizite ($PbZn_2VO_4OH$) in the Urals. *Geologicheskii vestnik*. 2021. No. 3. P. 12–18. DOI: 10.31084/2619–0087/2021–3–2

© С. Г. Ковалев, С. С. Ковалев, 2021

Деклуазит является основным ванадатом свинца, меди и цинка. Химический состав соответствует: PbO — 56.48%, ZnO — 16.60%, V_2O_5 —22.74%, H_2O — 2.34%; примеси: медь, железо, мышьяк. В структуре минерала существует полный изоморфизм между Zn и Cu (названия деклуазит и моттрамит употребляются к половинам этой серии соответственно с $Zn > Cu$ и $Cu > Zn$) [Дэна и др., 1954].

Деклуазит, как крайне трудно растворимый в воде минерал, образуется в зонах окисления ряда месторождений свинцово-цинковых сульфидных руд. Минерал может выделяться в виде корок, нарастающих на другие минералы, а также образует массивные выделения. Изредка встречаются гроздьевидные и сталактитоподобные агрегаты. По данным Дж. Д. Дэна с соавторами [1954], источником ванадия, вероятнее всего, являются вмещающие породы, из которых этот элемент в виде ванадиевой кислоты при выветривании переходит в раствор в поверхностных водах. Даже при ничтожных содержаниях ванадия в этих водах при длительной переработке зон окисления рудных месторождений могут образоваться существенные скопления ванадатов свинца и цинка. В некоторых месторождениях деклуазит, как и ванадинит, образует скопления в нижних частях зон окисления.

Крупнейшее месторождение в зоне окисления сульфидных медно-свинцово-цинковых руд известно в районе Оттави — Тсумеб (Юго-Западная Африка), где деклуазит совместно с купро-деклуазитом образует скопления в «красных рыхлых песках» в трещинах и карстовых пустотах в доломитах. Совместно с ванадинитом деклуазит в больших массах обнаружен также в зоне окисления свинцово-цинкового месторождения Брокен-Хилл, в Северо-Восточной Родезии. Кроме того, деклуазит известен в Австрии (Obir, Carinthia); Аргентине (Sierra de Cordoba, Cordoba Province); Замбии (Broken Hill); Конго (Mfouti and Ruwe); Мексике (Los Lamentos and Santa Eulalia, Chihuahua); Намибии (Berg Aukas, около Grootfontein; Abenab; Tsumeb; Otavi district); Иране (Gowde mine, Great Salt Desert); Португалии (Prequica mine, Cobral d'Adrea); Словении (Mezica); США, штат Аризона (Mammoth-St. Anthony mine, Tiger, Pinal Co. и Bisbee, Cochise Co.), Невада (Chalk Mountain mine, Churchill Co.), Нью-Мексико (el Caballo Mountains district, Sierra Co) и др. [Дэна и др., 1954; Anthony et al, 2000].

В странах СНГ деклуазит установлен на месторождениях Гулышад и Каскайгыр Казахстан

[Газизова, 1962], рудопроявлении Сиджак, Узбекистан [Дунин-Барковская, Тороненок, 1972] и месторождении Тюя-Муюн, Киргизия [Смолянинова, 1970]. В Российской Федерации деклуазит описан на месторождении Куранах, Якутия [Ким и др., 1982].

Методы исследований

Минералы были изучены на растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром LZ-5 (SiLi детектор, разрешение 140 eV) и детекторами вторичных (SE) и отраженных (COOMPO) электронов в Институте минералогии УрО РАН (г. Миасс, аналитик В. А. Котляров). При проведении количественного анализа в точке применялось ускоряющее напряжение 20–30 kV при токах зонда от 4 до 6 nA. При анализе состава минералов использовались стандарты чистых металлов (Micro-Analysis Consultants LT, LTD, X-RAY Microprobe standards, Registered Standard Number 1362) или стандарты синтетических (или природных) минералов (Astimex Scientific Limited, MINM 25–53, Mineral Mount Serial N0:01-044).

Результаты исследований

Согласно справочнику «Минералы Урала...» [Кобяшев, Никаноров, 2007] деклуазит в породах и рудах Урала не обнаружен. Нами минерал был установлен в габброидах шуйдинского пикродолеритового комплекса, который включает дифференцированные тела, развитые среди отложений бурзянской серии нижнего рифея в районе Бакальского рудного поля (рис. 1). Он выделен А. А. Алексеевым и назван по хребту Шуйда, где распространены его наиболее типичные представители [Алексеев, 1984]. Асимметрично построенный силл был изучен в естественном обнажении [Ковалев, 1996]. Сложен он пикритами, пикродолеритами, двухпироксеновыми габбро-долеритами и характеризуется наличием двух горизонтов: верхнего и нижнего.

По внешнему облику пикриты и пикродолериты комплекса представлены темно-зелеными породами массивной текстуры с равномерной зернистой, порфиroidной или порфиroidной структурой. Их минеральный состав включает оливин, ортопироксен, клинопироксен, амфибол, плагиоклаз, магнетит, хромшпинелид, ильменит, сульфиды (пентландит, зигенит, галенит, халь-

копирит, пирротин и пирит) и апатит. Из них в единичных зернах и реликтах сохраняются лишь оливин (редко), орто- и клинопироксен, амфибол, плагиоклаз и рудные минералы. По оливину, составляющему 40–60% объема породы в ультраосновном горизонте, псевдоморфно развивается либо магнезиальный хлорит, либо серпентин-боулингитовая (реже тальк-серпен-

тин-актинолитовая) ассоциации. Ортопироксен замещается тальк-серпентин-актинолитовым агрегатом или по нему развиваются серпентиновые (баститовые) псевдоморфозы. По клинопироксену развивается бесцветный или слабо-зеленоватый амфибол актинолит-тремолитового ряда ($F = 48\%$). Плагиоклаз (48–52% An) серицитизирован, сосюритизирован и часто альбитизирован (рис. 2).

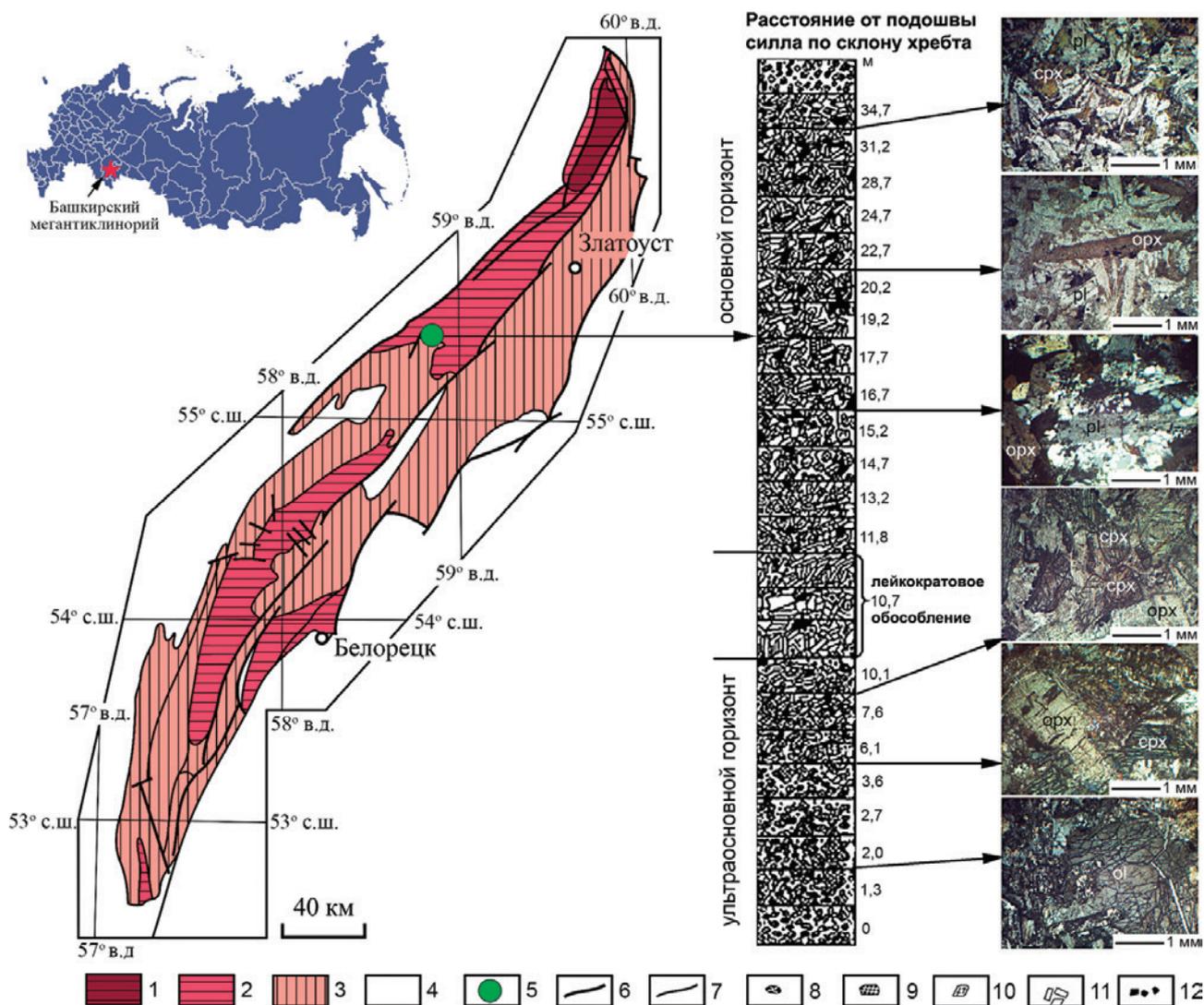


Рис. 1. Геологическая схема Башкирского мегантиклинория и петрографический разрез дифференцированного пикродолеритового тела шуйдинского комплекса

Условные обозначения: 1 — тараташский метаморфический комплекс, архей-нижний протерозой; 2 — отложения нижнего рифея; 3 — отложения среднего рифея; 4 — палеозойские отложения; 5 — шуйдинский пикродолеритовый комплекс; 6 — тектонические нарушения; 7 — геологические границы; 8 — оливин; 9 — клинопироксен; 10 — ортопироксен; 11 — плагиоклаз; 12 — рудный минерал.

Fig. 1. Geological scheme of the Bashkirian meganticlinorium and petrographic section of the differentiated picrodolerite body of the Shuyda complex

Legend: 1 — Taratash metamorphic complex, Archaean — Lower Proterozoic; 2 — deposits of the Lower Riphean; 3 — deposits of the Middle Riphean; 4 — Paleozoic deposits; 5 — Shuyda picrodolerite complex; 6 — faults; 7 — geological boundaries; 8 — olivine; 9 — clinopyroxene; 10 — orthopyroxene; 11 — plagioclase; 12 — ore mineral.

Верхний горизонт неоднороден по количественно-минеральному составу слагающих его пород и их структурно-текстурным особенностям. Они изменяются от пикродолеритов, через промежуточные разности, до двупироксеновых габбро-долеритов и их лейкократовых разновидностей. Нижняя зона верхнего горизонта сложена пикродолеритами (меланократовыми долеритами). Главными породообразующими минералами являются ортопироксен, клинопироксен и плагиоклаз. Ромбический пироксен представлен кристаллами удлиненной формы, размеры которых варьируют в значительных пределах (от долей мм до 2.5–3.5 мм, реже до 8 мм по удлинению). Количество его в этой зоне достигает 30–40%. Практически полностью он замещается либо тонкочешуйчатым агрегатом талька с игольчатым бесцветным или слабо-зеленоватым амфиболом актинолит-тремолитового ряда, либо амфибол-серпентиновым агрегатом. Гораздо реже по нему образуются бастиновые псевдоморфозы.

Клинопироксен наблюдается в короткопризматических и ксеноморфных выделениях размером от 0.4 до 0.8 мм. Количество его колеблется в пределах 10–20%. Плагиоклаз, представлен кристаллами двух генераций, первая из которых

присутствует в виде идиоморфных, таблитчатых и широко таблитчатых выделений размером 0.8–1.5 мм (50–52% An). Кристаллы второй генерации (38–43% An) наблюдаются в пегматитовом срастании с кварцем, образуя интерстициальные ксеноморфные выделения, количество которых достигает 3–5%. Кроме охарактеризованных выше минералов здесь же присутствует лейкоксенизированный титаномагнетит в количестве до 1–1.5%, а также наблюдаются обособления неправильной формы размером до первых десятков см, которые сложены плагиоклазом (32–40% An) с суммарным содержанием темноцветных минералов, не превышающим 3–5%.

В верхнем горизонте интрузивного тела породы приобретают облик типичных долеритов с офитовой структурой. Количество псевдоморфоз по ортопироксену снижается до 0–3%, клинопироксена увеличивается до 20–30%, плагиоклаза до 50–60%, постепенно возрастает количество кварц-полевошпатовых сростков (до 5–10%) и титаномагнетита (до 3%). Практически во всех породах верхних горизонтов присутствуют амфибол, биотит и апатит.

Деклуазит — $Pb_{1.08} (Zn_{0.80} Cu_{0.08} Fe_{0.06})_{0.96} V_{0.98} O_{4.00} OH$ (в мас. %: PbO₂–58.45, V₂O₅–20.08, ZnO —

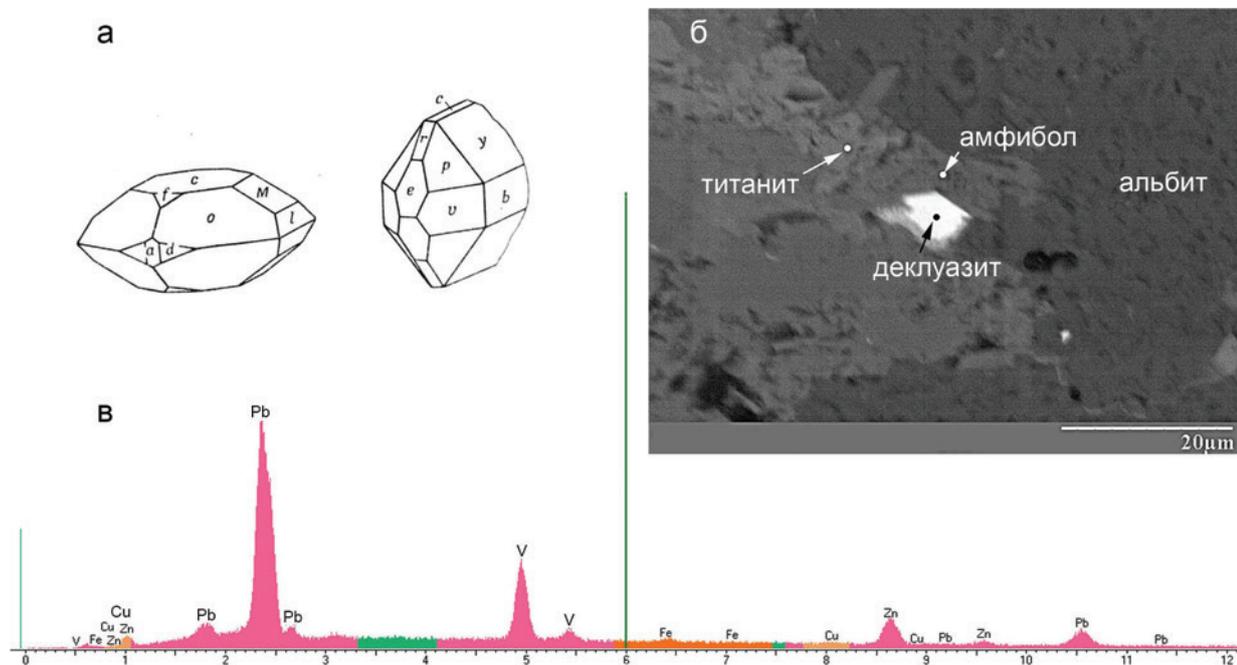


Рис. 2. Форма кристаллов (а), микрофотография (б) и энергодисперсионный спектр (в) деклуазита. а — по [Дэна и др., 1954]

Fig. 2. Crystal shape (a), micrograph (б) and energy dispersive spectrum (в) of descloizite. а — after [Dana et al., 1954]

14.72, Cu_2O — 1.23, FeO — 0.90, $\Sigma = 95.39$) в виде сростка призматических кристаллов был обнаружен в верхнем горизонте метаморфизованных

габброидов в ассоциации с амфиболом ($\text{Ca}_{1.78} \text{Na}_{0.06} \text{Mg}_{2.66} \text{Fe}_{1.61} \text{Al}_{0.14} \text{Mn}_{0.01} \text{Si}_{8.73} \text{O}_{22.00} [\text{OH}]_{2.00}$), титанитом ($\text{Ca}_{0.99} (\text{Ti}_{0.81} \text{Al}_{0.12} \text{Fe}_{0.04})_{0.97} [\text{Si}_{1.04} \text{O}_4] \text{O}$) и альбитом

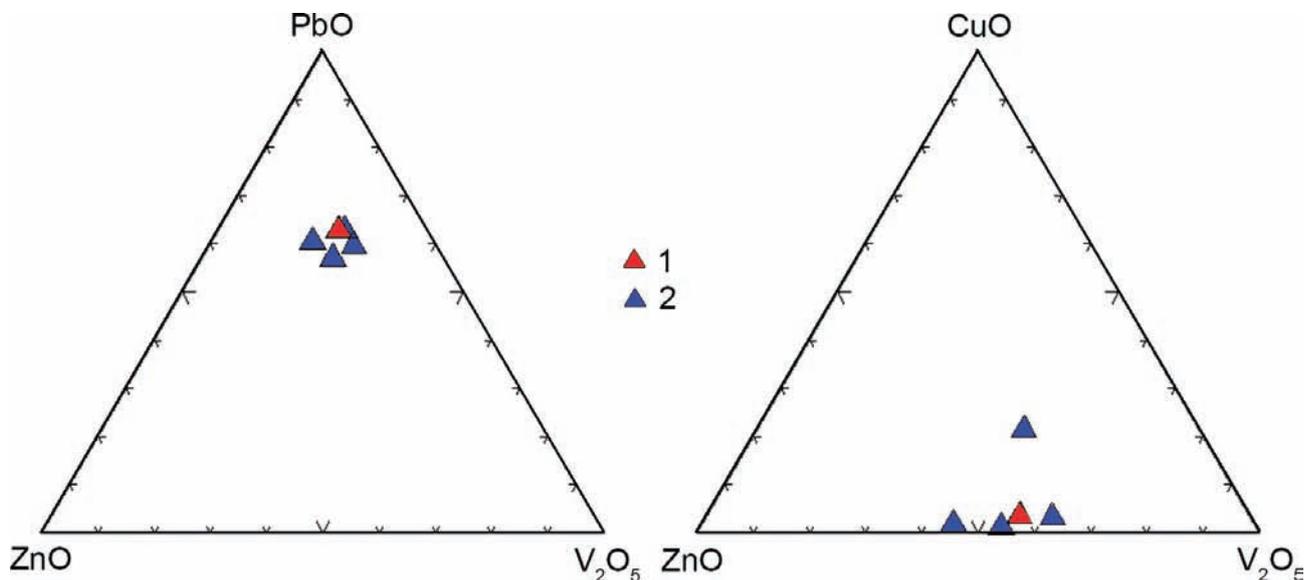


Рис. 3. Диаграммы $\text{ZnO-PbO-V}_2\text{O}_5$ и $\text{ZnO-CuO-V}_2\text{O}_5$ для деклуазита

Условные обозначения: 1 — деклуазит, шуйдинский комплекс; 2 — деклуазит по [Дэна и др., 1954].

Fig. 3. Diagrams $\text{ZnO-PbO-V}_2\text{O}_5$ and $\text{ZnO-CuO-V}_2\text{O}_5$ for descloizite

Legend: 1 — descloizite, Shuyda complex; 2 — descloizite according to [Dana et al., 1954].

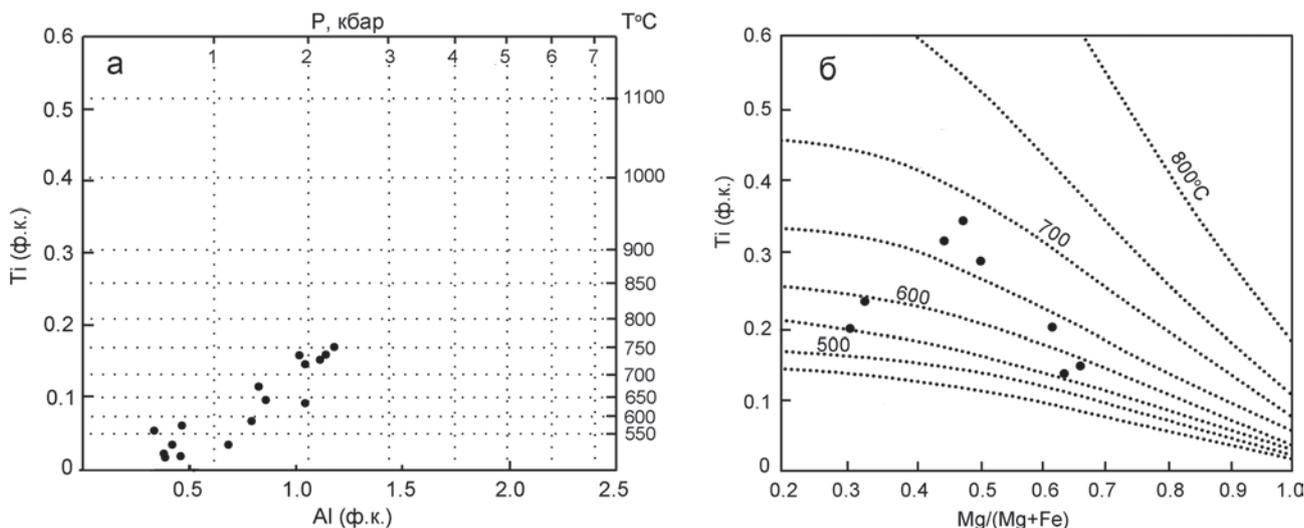


Рис. 4. Диаграммы Ti-Al (а) для амфиболов с градуировкой температур и давлений по [Féménias et al., 2006; Mutch et al., 2016; Прибавкин, 2019] и $\text{Ti-Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ (б) для минералов ряда флогопит-аннит с изотермами ($^{\circ}\text{C}$) по [Henry et al., 2005] из пород шуйдинского комплекса

Fig. 4. Ti-Al diagrams (a) for amphiboles with temperature and pressure graduations according to [Féménias et al., 2006; Mutch et al., 2016; Pribavkin, 2019] and $\text{Ti-Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ (b) for minerals of the phlogopite series-annite with isotherms ($^{\circ}\text{C}$) after [Henry et al., 2005] from the rocks of the Shuyda complex

(см. рисунок 2). По основным компонентам химический состав обнаруженного минерала близок к аналогам из других регионов мира (рис. 3).

Метаморфогенный генезис деклуазита не вызывает сомнений. Параметры метаморфизма, определенные по составу амфибола (рис. 4, а) и минералов ряда флогопит-аннит (см. рис. 4, б) соответствовали: $T = < 550\text{--}750^\circ\text{C}$, $P = < 1\text{--}2.5$ кбар.

Источниками металлов при образовании деклуазита, вероятнее всего, являлись сульфиды (Cu), галенит (Pb) и хроммагнетит (V, Zn). В последнем минерале установленные содержания V₂O₅ составляют 0.74–1.28 мас. %, а ZnO — 0.19–0.7 мас. %.

Таким образом, первая находка деклуазита в породах Урала свидетельствует о том, что процессы перераспределения элементов при метаморфизме могут способствовать формированию минералов, не характерных для исследуемых комплексов.

Литература:

Алексеев А. А. Рифейско-вендский магматизм западного склона Южного Урала. — М.: Наука, 1984. — 136 с.

Газизова К. С. Основные черты геологии и минералогии Гульшадского месторождения (Центральный Казахстан). — Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1962. — 206 с.

Дунин-Барковская Э. А., Тороненок Н. В. Крупные кристаллы вульфенита из Сиджака // Труды Минералогического музея АН СССР. — 1972. — Вып. 21. — С. 75–82.

Дэна Дж. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Бергман Г., Фрондель К. Система минералогии. Т. II (2). — М: Иностранная литература, 1954. — 591 с.

Ким А. А., Махотко В. Ф., Бочек Л. И. О находке деклуазита в Куранахском золоторудном месторождении // Бюлл. науч.-техн. информ. — Якутск, 1982. — С. 24–26.

Кобяшев Ю. С., Никаноров С. Н. Минералы Урала (минеральные виды и разновидности). — УрО РАН, Ильменский гос. Заповедник. — Екатеринбург: Изд-во КВАДРАТ, 2007. — 312 с.

Ковалев С. Г. Дифференцированные диабаз-пикритовые комплексы западного склона Южного Урала. — Уфа: ИГ УНЦ РАН, 1996. — 99 с.

Прибавкин С. В. Амфибол и биотит меланократовых пород из гранитоидных массивов Урала: состав, взаимоотношения, петрогенетические следствия // Литосфера. — 2019. — Т. 19. — № 6. — С. 902–918. Doi: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-902-918

Смольянинова Н. Н. Минералогия и генезис Тюя-Муянского месторождения. // Очерки по геологии и геохимии рудных месторождений / под ред. Ф. И. Вольфсона. — М: Наука, 1970. — С. 58–90.

Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., and Nichols, M. C. Handbook of Mineralogy, Volume IV. Arsenates, Phosphates, Vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, 2000. 680 p.

Féménias O., Mercier J. C. C., Nkono C., Diot H., Berza T., Tatu M., Demaiffe D. Calcic amphibole growth and compositions in calc-alkaline magmas: Evidence from the Motru Dike Swarm (Southern Carpathians, Romania) // Amer. Miner., 2006. № 91. P. 73–81.

Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // Amer. Miner. 2005. 90 (2–3). P. 316–328.

Mutch E. J. F., Blundy J. D., Tattitch B. C., Cooper F. J., Brooker R. A. An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Al-in-hornblende geobarometer // Contrib. Mineral. Petrol. 2016. 171. P. 85. Doi: 10.1007/s00410-016-1298-9

References:

Alekseev A. A. Rifeisko-venetskii magmatizm zapadnogo sklona Yuzhnogo Ura [Rifeikso-Vendian magmatism of the western slope of the Southern Urals]. Moscow: Nauka, 1984. 136 p.

Gazizova K. S. Osnovnye cherty geologii i mineralogii Gul'shads'kogo mestorozhdeniya (Tsentral'nyi Kazakhstan) [The main features of the geology and mineralogy of the Gulshad field (Central Kazakhstan)] // Alma-Ata: Publishing house of the Academy of Sciences Kaz. SSR. 1962. 206 p.

Dunin-Barkovskaya E. A., Toronenok N. V. Krupnye kristally vul'fenita iz Sidzhaka [Large crystals of wulfenite from Sijaka] // Tr. Mineralogical Museum of the USSR Academy of Sciences, 1972. No. 21. P. 75–82.

Dana J. D., Dana E. S., Palach Ch., Bergman G., Frondel K. Sistema mineralogii [Mineralogy system]. Т. II (2). М: Foreign literature. 1954. 591 p.

Kim A. A., Makhotko V. F., Bochek L. I. O nakhodke dekluzazita v Kuranakhskom zolotorudnom mestorozhdenii [About the find of dekluisite in the Kuranakh gold-ore deposit] // Byull. scientific and technical inform. Yakutsk, 1982. P. 24–26.

Kobiashev Yu. S., Nikanorov S. N. Mineraly Urala (mineral'nye vidy i raznovidnosti) [Minerals of the Urals (mineral species and varieties)]. Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ilmenny State Reserve. Ekaterinburg: Publishing house KVADRAT, 2007. 312 p.

Kovalev S. G. Differentsirovannyye diabaz-pikritovyye komplekсы zapadnogo sklona Yuzhnogo Urala [Differentiated diabase-picrite complexes of the western slope of the Southern Urals]. Ufa: IG UC RAS, 1996. 99 p.

Pribavkin S. V. Amfibol i biotit melanokratovykh porod iz granitoidnykh massivov Urala: sostav, vzaimootnosheniya, petrogeneticheskie sledstviya [Amphibole and biotite of melanocratic rocks from granitoid massifs of the Urals: composition, relationships, petrogenetic consequences] // Litosfera, 2019.19 (6), P. 902–918. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-6-902-918

Smolyaninova N. N. Mineralogiya i genezis Tyuya-Muyun'skogo mestorozhdeniya. // Ocherki po geologii i geokhimii rudnykh mestorozhdenii [Mineralogy and genesis of the Tyuya-Muyunskoye deposit]./In the book: Essays on

the geology and geochemistry of ore deposits (edited by F.I. Wolfson). M: Nauka, 1970. P. 58–90.

Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., and Nichols, M. C. Handbook of Mineralogy, Volume IV. Arsenates, Phosphates, Vanadates. Mineral Data Publishing, Tucson, 2000. 680 p.

Féménias O., Mercier J. C. C., Nkono C., Diot H., Berza T., Tatu M., Demaiffe D. Calcic amphibole growth and compositions in calc-alkaline magmas: Evidence from the Motru Dike Swarm (Southern Carpathians, Romania) // Amer. Miner., 2006. № 91. P. 73–81.

Henry D. J., Guidotti C. V., Thomson J. A. The Ti-saturation surface for low-to-medium pressure metapelitic biotites: Implications for geothermometry and Ti-substitution mechanisms // Amer. Miner. 2005. 90 (2–3). P. 316–328.

Mutch E. J. F., Blundy J. D., Tattitch B. C., Cooper F. J., Brooker R. A. An experimental study of amphibole stability in low-pressure granitic magmas and a revised Al-in-hornblende geobarometer // Contrib. Mineral. Petrol. 2016. 171. P. 85. Doi: 10.1007/s00410-016-1298-9

Сведения об авторах:

Ковалев Сергей Григорьевич, доктор геол.-мин. наук, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа. kovalev@ufaras.ru

Ковалев Сергей Сергеевич, Институт геологии — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИГ УФИЦ РАН), г. Уфа

About the authors:

Kovalev Sergei Grigor'evich, Doctor of geological and mineralogical sciences, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa. kovalev@ufaras.ru

Kovalev Sergei Sergeevich, Institute of Geology — Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (IG UFRC RAS), Ufa

Статья поступила в редакцию 08.11.2021; одобрена после рецензирования 09.11.2021; принята к публикации 15.11.2021

The article was submitted 08.11.2021; approved after reviewing 09.11.2021; accepted for publication 15.11.2021