НОВЫЕ НАХОДКИ РЕДКИХ СУЛЬФИДОВ Ni, Zn, Cr, Cu И V В КАРБОНАТИТАХ ЮЖНОГО УРАЛА

В. Г. Кориневский, В. А. Котляров, С. В. Колисниченко

Институт минералогии ЮУ ФНИЦ МиГ УрО РАН, Миасс; vgkor@mineralogy.ru

Впервые приведены сведения о находке в дайке доломит-кальцитового карбонатита в Светлинском золоторудном месторождении на Южном Урале редких сульфидов Ni, Zn, Cu, Cr и V: ваэсита, калининита, сульванита и патронита. Они имеют поверхности одновременного роста друг с другом и с окружающими кристаллами доломита и кальцита. Чрезвычайно мелкие размеры кристаллов (менее 30 мкм) не дают возможности изучить физические свойства минералов, дать их рентгеновскую характеристику. Данные о химическом составе сульфидов получены на СЭМ РЕММА-202 М. Сульфиды (в том числе пирит) встречаются в виде очень мелкой рассеянной вкрапленности в тёмных полосах карбонатитов, обогащённых кристаллами фторфлогопита, самородной серой и сероводородом, локализованных в микропористых участках кристаллов кальцита. Подчеркнута приуроченность таких сульфидов во всех их проявлениях преимущественно к карбонатным породам. Повсеместная обогащённость минералов-примесей в таких карбонатитах фтором, хромом, ванадием и никелем может свидетельствовать об участии в их формировании флюидов ультраосновной-щелочной магмы. Этому способствовало наличие в них углекислоты и сероводорода.

Ключевые слова: ваэсит, калининит, сульванит, патронит, карбонатиты, Южный Урал.

NEW FINDINGS OF RARE Ni, Zn, Cr, Cu AND V SULPHIDES IN CARBONATITES OF SOUTH URALS

V. G. Korinevsky, V. A. Kotlyarov, S. V. Kolisnichenko

Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, Miass

For the first time, information is provided on the discovery of rare dolomite-calcite carbonatite in the dyke in the Svetlinsky gold ore deposit in the South Urals, rare sulfides of Ni, Zn, Cu, Cr and V: vaesite, kalininitie, sulvanite and patronite. With each other and with the surrounding crystals of dolomite and calcite, they have surfaces of simultaneous growth. Extremely small sizes crystals (less than 30 microns) make it impossible to study the physical properties of minerals, to give their X-ray characteristics. Data on the chemical composition of sulfides was obtained by SEM REMMA-202 M. Sulfides (including pyrite) were found in the form of very fine dispersed impregnation in the dark bands of carbonatites enriched with fluorophlogopite crystals, native sulfur and hydrogen sulfide localized in microporous areas of calcite crystals. The confinement of such sulfides in all their occurrences mainly to carbonate rocks is emphasized. The ubiquitous enrichment of mineral impurities in such carbonatites with fluorine, chromium, vanadium and nickel may indicate the participation of ultrabasic-alkaline magma fluids in their formation. This was favoured by the presence of carbon dioxide and hydrogen sulfide in them.

Keywords: vaesite, kalininitie, sulvanite, patronite, carbonatites, South Urals.

Введение

В недавней работе [4] охарактеризован редкий сульфид Ni — ваэсит, впервые обнаруженный в доломит-кальцитовом карбонатите из дайки в Светлинском золоторудном месторождении в Пластовском районе Челябинской области на Южном Урале. Дополнительное изучение минерального состава этой породы привело к обнаружению здесь ещё трёх столь же редких сульфидов Zn, Cr, Cu и V: калининита, сульванита и патронита. Это вносит существенный вклад в топоминералогии специфичных доломит-кальцитовых карбонатитов Южного Урала.

Материал и методы исследования

Из протоочки карбонатита были отобраны осколки, относительно обогащённые мелкой сульфидной вкрапленностью. Индивиды большинства минералов настолько малы, что трудно распознаются даже под бинокулярным микроскопом. Химический состав минералов определялся В. А. Котляровым на сертифицированном растровом электронном микроскопе РЭММА-202М с энергодисперсионной приставкой LZ-5 Link Systems с Si-Li-детектором. Работа велась на полированных зёрнах в эпоксидной матрице с углеродным напылением при ускоряющем напряжении 20 кВ, малом токе электронного пучка ($3 \cdot 10^{-10}$ а) и минимальном диаметре пучка (1—2 мкм).

Коррекция данных производилась с помощью программ Magallanes и ZAF. В качестве эталонов сравнения использовались шашка стандартов № 01-044 Mineral Mount 25—53 фирмы ASTIMEX Scientific Ltd., а также чистые элементы и их соединения из стандартной шашки № 1362 фирмы Micro-Analysis Consultants Ltd. и проанализированные ранее природные минералы. Большинство элементов определялось по спектральным линиям К-серии, а Pb, U, Hf — по линиям L-серии. Стандартами для измеренных элементов послужили диопсид (Mg, Ca, Si), жадеит (Al), родонит (Mn), альбит (Na), ортоклаз (K), соединения TiO_2 (Ti), Fe_2O_3 (Fe), халькопирит (Cu), сфалерит (S, Zn), галенит (Pb) и чистые элементы V, Cr, Cd, Ni, Co. Для большинства элементов нижние пределы обнаружения составляли 0.2—0.3 %.

Особенности минерального состава карбонатитовой дайки

Образцы крупнозернистой карбонатной породы отобраны на верхних уступах восточной стенки карьера месторождения из меридиональной дайки вертикального залегания мощностью 0.4 м и видимой протяжённостью более 20 м. Координаты обнажения: 54°17'38" с. ш., 60°25'21" в. д. Петрографическая характеристика породы, доказательства её магматического происхождения приведены в статье [4], там же

Рис. 1. Полосчатая текстура серосодержащего флогопитового доломит-кальцитового карбонатита из дайки в Светлинском карьере. Тёмные полосы обогащены флогопитом и рассеянной мелкой вкрапленностью сульфидов

Fig. 1. Striped texture of sulfur-containing phloggopitic dolomite-calcite carbonatite from the dyke in the Svetlinskiy quarry. Dark bands are enriched with phlogopite and dispersed fine impregnation of sulfides

отмечено, что она содержит рассеянную мелкую вкрапленность сульфидов, флогопита, тремолита и кварца, мелкозернистые жёлтые полосовидные выделения самородной серы совместно с кальцитом. В этой дайке наблюдаются также миаролы с кристаллами серы, кварца и флюорита.

Основная масса сульфидов концентрируется в тёмных полосах (рис. 1). Описанные ранее [4] идиоморфные кристаллы ваэсита неравномерно размещены в кальцитовой матрице породы. Редкие сульфиды Cr, Cu и V (калининит, сульванит и патронит) находятся в виде ксеноморфных зёрен преимущественно в пределах выделений доломита или вдоль его границ с кристаллами кальцита (рис. 2, b, c, d). В такой же ситуации располагаются и очень мелкие зёрна рутила, который иногда замещается титанитом (рис. 2, b). Необычным выглядит обогащение рутила ванадием и хромом. Их содержание в разных зёрнах сильно варьирует: V_2O_5 — от 4.2 до 20.58 мас. %, Cr_2O_3 — от 2.79 до 7.11 мас. % (табл. 1, ан. 9—12). В титаните содержится V_2O_5 — 4.67 мас. %, Cr_2O_3 — 1.61 мас. % (табл. 1, ан. 8). В этих же тёмных прослоях в карбонатите, помимо обычного для него фторфлогопита (табл.1, ан. 3), встречаются мелкие выделения уранинита (табл.1, ан. 7), мухинит, а также нехарактерные для доломит-кальцитовых карбонатитов амфиболы:

Рис. 2 . Редкие сульфиды из дайки флогопитового доломит-кальцитового карбонатита из Светлинского карьера: а — пилообразная индукционная граница поверхности одновременного роста ваэсита (Vs) и доломита (Dol); б — выделения сульванита (Sul), рутила (Rt), титанита (Ttn) и пирита (Py) располагаются на контакте или вблизи от него зерен доломита (Dol) и кальцита (Cal); в — кристаллы калининита (Kal) располагаются внутри зёрен доломита (Dol); д — выделения патронита (Pat) и рутила (Rt) располагаются вдоль контакта зёрен доломита (Dol) и кальцита (Cal). Фото в отражённых электронах, СЭМ РЭММА-202М

Fig. 2. Rare sulfides from the dyke of phlogopite dolomite-calcite carbonatite from the Svetlinskiy quarry: а — sawtooth induction surface boundary of simultaneous growth of vaesite (Vs) and dolomite (Dol); б — the allocations of sulvanite (Sul), rutile (Rt), titanite (Ttn), and pyrite (Py) are located at or near the contact of dolomite (Dol) and calcite (Cal) grains; в — kalininite crystals (Kal) are located inside dolomite grains (Dol); д — the allocations of patronite (Pat) and rutile (Rt) are located along the contact of dolomite grains (Dol) and calcite (Cal). BSE images, SEM REMMA-202M

Таблица 1. Состав минералов (мас. %), ассоциирующих с сульфидами в дайке доломит-кальцитового карбонатита в Светлинском карьере (проба СВ-А)

Table 1. The composition of minerals (wt. %), associated with sulfides, in a dike of dolomite-calcite carbonatite in the Svetlinskiy quarry (probe CB-A)

Минерал Mineral	<i>Cal</i>	<i>Dol</i>	<i>Phl</i>	<i>Mhb</i>	<i>Sdg</i>	<i>Spl</i>	<i>Urn</i>	<i>Tin</i>	<i>Rt</i>			
№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂			42.80	52.95	39.59	—		28.11				
TiO ₂			—	—	0.68	—		33.70	92.23	90.54	76.54	73.37
Al ₂ O ₃			11.83	5.63	18.73	62.23		2.46				
Cr ₂ O ₃			—	—	—	0.19		1.61	2.79	2.46	7.11	5.61
FeO	—		—	7.62	13.28	29.17		—	—	—	0.27	—
MnO	—		—	—	0.13	0.12		—	—	—	0.26	—
MgO	2.04	21.24	26.45	19.42	10.07	7.63		—	—	—	—	—
CaO	53.29	30.81	—	12.17	12.25			28.94				
Na ₂ O			0.33	0.56	1.57							
K ₂ O			9.24	—	0.62							
F			5.92									
O=2F			-2.49									
Cl				—	0.30							
O=2Cl					-0.07							
PbO							4.16	—	—	—	—	—
SO ₃	0.44	—										
V ₂ O ₅		—	—	—	—	—		4.67	4.20	6.38	15.04	20.58
UO ₂							88.83					
ThO ₂							0.80					
Сумма /Total	55.77	52.05	94.08	98.35	97.15	99.34	93.79	99.49	99.22	99.40	99.22	99.56

Кристаллохимические формулы / Crystal-chemical formulas:

1. Ca_{0.944}Mg_{0.050}SO_{0.005}CO₃ (на 1 катион), 2. Ca_{1.021}Mg_{0.979}(CO₃)₂ (на 2 катиона),
3. (K_{0.852}Na_{0.048})_{0.9}(Mg_{2.851}Al^{VI}_{0.102})_{2.953}(Si_{3.094}Al^{IV}_{0.906})₄O₁₀(F_{1.354}OH_{0.646})₂ (на 22 заряда),
4. Na_{0.075}(Ca_{1.803}Fe²⁺_{0.122}Na_{0.075})₂(Mg_{4.003}Fe³⁺_{0.44}Fe²⁺_{0.319}Al_{0.238})₅(Si_{7.321}Al_{0.679})₈O₂₂((OH)₂)₂ (на 24 O),
5. (Na_{0.412}K_{0.117})_{0.529}(Ca_{1.934}Na_{0.037}Mn_{0.016}Fe²⁺_{0.013})₂(Mg_{2.212}Al_{1.088}Fe²⁺_{1.038}Fe³⁺_{0.44}Fe²⁺_{0.586}Ti_{0.075})_{4.999}(Si_{5.835}Al_{2.165})₈O₂₂((OH)_{1.774}O_{0.151}Cl_{0.075})₂ (на 24 O)
6. (Fe²⁺_{0.668}Mg_{0.311}Cr_{0.004}Mn_{0.003})_{0.986}Al_{2.008}O₄ (на 4 O), 7. (U_{0.964}Pb_{0.055}Th_{0.009})_{1.028}O₂ (на 2 O),
8. Ca_{1.021}(Ti_{0.834}V⁵⁺_{0.102}Cr_{0.042})_{0.978}(Si_{0.925}Al_{0.095})_{1.020}O₅ (на 5 O), 9. (Ti_{0.931}V⁵⁺_{0.037}Cr_{0.030})_{0.998}O₂ (на 2 O),
10. (Ti_{0.910}V⁵⁺_{0.056}Cr_{0.026})_{0.992}O₂ (на 2 O), 11. (Ti_{0.773}V⁵⁺_{0.133}Cr_{0.076}Fe_{0.003}Mn_{0.003})_{0.988} (на 2 O),
12. (Ti_{0.731}V⁵⁺_{0.180}Cr_{0.059})_{0.970}O₂ (на 2 O)

Примечание. *Cal* — кальцит, *Dol* — доломит, *Phl* — флогопит, *Mhb* — магнезиоферригорнблендит, *Sdg* — садаганаит, *Spl* — шпинель (плеонаст), *Urn* — уранинит, *Tin* — титанит, *Rt* — рутил. Пустая клетка — не определялось, прочерк — не обнаружены. В отдельных зёрнах доломита определен (мас. %) SrO (0.26—0.53), а в кальците — SrO (0.58) и SO₃ (0.36—0.44). Анализы выполнены В. А. Котляровым, СЭМ РЭММА-202М.

Note. *Cal* — calcite, *Dol* — dolomite, *Phl* — phlogopite, *Mhb* — magnesio-ferri-hornblend, *Sdg* — sadanagaite, *Spl* — spinel (pleonast), *Urn* — uraninite, *Tin* — titanite, *Rt* — rutile. Empty cell — was not determined, dash — not found. SrO (0.26—0.53) was determined (wt. %) in individual Dol grains, while SrO (0.58) and SO₃ (0.36—0.44) in Cal. The analyses were performed by V. A. Kotlyarov with an electronic scanning microscope REMMA-202M.

магнезиоферригорнблендит (табл. 1, ан. 4) и саданагаит (табл. 1, ан. 5) [10], железистая шпинель (плеонаст, табл. 1, ан. 6). Следует отметить, что маломощная (0.4 м) дайка карбонатита содержит цветные полосы с разным набором аксессуарных минералов.

Желтая окраска кристаллов кальцита в отдельных полосах в карбонатите обусловлена присутствием микропор поперечником в несколько микрометров (рис. 3), в которых содержится сера, а также сероводород, запах которого отчетливо отмечается при дроблении породы. Наличие серы иногда фиксируется в составе отдельных кристаллов кальцита (табл. 1, ан. 1).

Взаимоотношения минералов в карбонатите, особенности их морфологии и характера распределения в

породе позволяют сказать, что главные породообразующие минералы (кальцит и доломит) и основная масса аксессуарных образовались одновременно [4]. Более поздняя ассоциация представлена самородной серой, кварцем и флюоритом.

Редкие для карбонатитов сульфиды Ni, Zn, Cu, Cr и V

В описываемых тёмных прослоях доломит-кальцитовых карбонатитов сульфиды слагают очень мелкие выделения, преимущественно внутри зёрен доломита либо на контакте их с кристаллами кальцита (рис. 2). В отдельных случаях между ними можно на-

блюдают извилистые границы поверхностей синхронного роста. Это ярко проявлено в виде пилообразной границы ваэсита и соприкасающегося с ним доломита (рис. 2, а), также плавно изогнутой границы сульванита и пирита (рис. 4).

Ваэсит в тёмных прослоях встречается значительно чаще, чем во вмещающей породе. Его кристаллы обычно крупнее (до 230 мкм), чем другие сульфиды, но по морфологии они подобны тем зёрнам ваэсита, что рассеяны в кальцитовых массах породы. Нередко ваэсит образует сростки с пиритом и сульванитом. Существенных различий в химическом составе ваэсита из тёмных прослоев (табл. 2, ан. 2—5) и из кальцитового агрегата [4] не наблюдается. Тот и другой содержат большое количество Cu (до 9 мас. %), относительно мало Fe (менее 4.81 мас. %) при отсутствии Co. Состав ваэсита близок к его стехиометрической формуле $(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe})\text{S}_2$.

Калининит встречен в виде двух мелких кристалликов квадратного (8 мкм) и призматического (3.6 х 10.8 мкм) сечений внутри зёрен доломита (рис. 2, с). Они содержат небольшую примесь V, Cd и Cu (табл. 2, ан. 10—11) и хорошо рассчитываются на формулу $(\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Cd})(\text{Cr}, \text{V})_2\text{S}_4$.

Сульванит в виде мелких кристаллов квадратного сечения поперечником 16 мкм (рис. 4) либо более сложной формы (рис. 2, b), размером 13 х 20 мкм обычно встречается как включения в зёрнах доломита. При этом отмечены случаи его срастания с ваэситом, пиритом и рутилом. Химический состав большинства выделений сульванита (табл. 3, ан. 4—11) близок к типовым разновидностям этого минерала, иногда отличаюсь от них присутствием примеси Fe (0.3—0.9 мас. %). Наблюдается хорошее соответствие состава сульванита его идеализированной формуле $(\text{Cu}, \text{Fe})_3\text{VS}_4$.

Патронит был встречен лишь однажды в форме удлинённого зерна размером 3 х 23 мкм (рис. 2, d) на границе между зёрнами доломита и кальцита. Примесей в минерале не обнаружено, по составу он близок к патрониту из Перу [14] и отвечает формуле VS_4 .

Обсуждение результатов

Упомянутые выше сульфиды относятся к очень редким минералам, которые на территории России были выявлены вначале на Дальнем Востоке (калининит) [8, 12], затем в Заполярье (сульванит, патронит) [3, 5], на Среднем (калининит) [2] и Южном Урале

Таблица 2. Состав ваэсита и калининита (мас. %) в дайке доломит-кальцитового карбонатита в Светлинском карьере (проба СВ-А)

Table 2. The composition of vaesite and kalininite (wt. %) in a dike of dolomite-calcite carbonatite in the Svetlinskiy quarry (probe CB-A)

Минерал Mineral	Ваэсит (<i>Vs</i>) / Waesite					Калининит (<i>Kal</i>) / Kalininite					
№ ан.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
S	52.22	51.69	51.94	52.70	52.62	43.09	39.46	39.80	42.22	43.37	42.83
Cr					0.36	34.94	36.12	36.42	34.10	35.00	35.21
Fe		4.86	4.81	3.09	2.37		1.82	1.72			
Mn							2.36	2.02			
Ca							—	0.24			
Zn						21.97	18.06	18.40	18.89	18.90	19.18
Ni	47.78	33.81	33.78	36.91	36.94						
Cu		8.66	9.09	6.84	7.43				2.73	1.32	1.09
Cd										0.83	0.60
V									0.61	0.35	0.14
Sb									0.73		
Сумма Total	100.00	99.02	99.62	99.54	99.72	100.00	97.82	98.60	99.28	99.77	99.05
Кристаллохимические формулы / Crystal-chemical formulas:											
1. $\text{Ni}_{0.998}\text{S}_2$, 2. $(\text{Ni}_{0.713}\text{Cu}_{0.169}\text{Fe}_{0.108})_{0.990}\text{S}_2$, 3. $(\text{Ni}_{0.709}\text{Cu}_{0.176}\text{Fe}_{0.106})_{0.991}\text{S}_2$, 4. $(\text{Ni}_{0.764}\text{Cu}_{0.131}\text{Fe}_{0.067})_{0.962}\text{S}_2$, 5. $(\text{Ni}_{0.766}\text{Cu}_{0.142}\text{Fe}_{0.052})_{0.960}\text{S}_2$, 6. $\text{Zn}_{0.998}\text{Cr}_{1.997}\text{S}_4$, 7. $(\text{Zn}_{0.896}\text{Mn}_{0.139}\text{Fe}_{0.106})_{1.141}\text{Cr}_{2.254}\text{S}_4$, 8. $(\text{Zn}_{0.905}\text{Mn}_{0.118}\text{Fe}_{0.099}\text{Ca}_{0.011})_{1.133}\text{Cr}_{2.253}\text{S}_4$, 9. $(\text{Zn}_{0.876}\text{Cu}_{0.118}\text{V}_{0.036}\text{Sb}_{0.011})_{1.060}\text{Cr}_{1.989}\text{S}_4$, 10. $(\text{Zn}_{0.853}\text{Cu}_{0.061}\text{Cd}_{0.022}\text{V}_{0.020})_{0.956}\text{Cr}_{1.987}\text{S}_4$, 11. $(\text{Zn}_{0.877}\text{Cu}_{0.051}\text{Cd}_{0.016}\text{V}_{0.008})_{0.952}\text{Cr}_{2.024}\text{S}_4$											

Примечание. 1—5 — ваэсит: 1 — [14], 2—5 — из дайки карбонатитов (проба СВ-А); 6—11 — калининит: 6 — [14], 7, 8 — из кальцитового карбонатита в осевой зоне дайки плагиоклазита в Косвинском камне на Северном Урале [2], 9 — из диопсид-гранатовых пород среди мраморов карьера Перевал в Южном Прибайкалье [8], 10, 11 — из дайки карбонатитов (проба СВ-А). Пустая клетка — не определялось, прочерк — не обнаружены. Анализы выполнены В. А. Котляровым, СЭМ РЭММА-202М. Расчет ф.к. минералов произведён на 2 атома S для анализов 1—5 и на 4 атома S для анализов 6—11.

Note. 1—5 — vaesite: 1 — [14], 2—5 — from a dike of carbonatites (probe CB-A); 6—11 — kalininite: 6 — [14], 7, 8 — from a calcite carbonatites in axial zone of plagioclase dike in the Kosvinskiy stone at the North Urals [2], 9 — from the diopside-garnet rocks among marbles of Pereval quarry at the South Baikal area [8], 10, 11 — from a dike of carbonatites (probe CB-A). Empty cell — was not determined, dash — not found. The analyses were performed by V. A. Kotlyarov with an electronic scanning microscope REMMA-202M. Calculation of *apfu* of minerals produced on 2 atoms of S for analyses 1—5, and on 4 atoms of S for analyses 6—11.

Таблица 3. Состав сульванита и патронита (мас. %) в дайке доломит-кальцитового карбонатита в Светлинском карьере (проба СВ-А)

Table 3. Composition of sylvanite and patronite (wt. %) in a dike of dolomite-calcite carbonatite in the Svetlinskiy quarry (probe CB-A)

Минерал Mineral	Сульванит (Sul) / Sylvanite											Патронит (Pat) Patronite	
№ ан. S	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
S	34.68	34.68	34.40	34.31	34.20	34.50	35.05	35.31	34.68	34.43	35.02	71.57	70.91
Fe				—	—	—	0.91	0.72	0.34	—	—	—	—
Cu	51.55	51.54	51.60	51.15	51.13	51.04	49.42	49.99	50.51	51.38	50.66	—	—
V	13.77	13.78	14.30	13.74	13.88	13.92	13.82	13.78	13.72	13.76	13.90	28.43	28.16
Сумма Total	100.0	100.0	100.30	99.20	99.21	99.46	99.20	99.80	99.25	99.57	99.58	100.00	99.07
Кристаллохимические формулы / Crystal-chemical formulas:													
1. $\text{Cu}_{2.995}\text{V}_{0.998}\text{S}_4$, 2. $\text{Cu}_{2.994}\text{V}_{0.999}\text{S}_4$, 3. $\text{Cu}_{3.022}\text{V}_{1.045}\text{S}_4$, 4. $\text{Cu}_{3.004}\text{V}_{1.007}\text{S}_4$, 5. $\text{Cu}_{3.012}\text{V}_{1.020}\text{S}_4$, 6. $\text{Cu}_{2.981}\text{V}_{1.014}\text{S}_4$, 7. $(\text{Cu}_{2.841}\text{Fe}_{0.060})_{2.901}\text{V}_{0.991}\text{S}_4$, 8. $(\text{Cu}_{2.852}\text{Fe}_{0.047})_{2.899}\text{V}_{0.981}\text{S}_4$, 9. $(\text{Cu}_{2.934}\text{Fe}_{0.022})_{2.956}\text{V}_{0.994}\text{S}_4$, 10. $\text{Cu}_{3.007}\text{V}_{1.004}\text{S}_4$, 11. $\text{Cu}_{2.915}\text{V}_{0.998}\text{S}_4$, 12. $\text{V}_{0.998}\text{S}_4$, 13. $\text{V}_{0.998}\text{S}_4$													

Примечание. 1—11 — сульванит: 1 — [14], 2 — [3], 3 — [13], 4 — 11 — из дайки карбонатитов (проба СВ-А); 12—13 — патронит: 12 — [14], 13 — из дайки карбонатитов (проба СВ-А). Пустая клетка — не определялось, прочерк — не обнаружены. Анализы выполнены В. А. Котляровым, СЭМ РЭММА-202М. Расчет ф.к. минералов произведен на 4 атома S.

Note. 1—11 — sylvanite: 1 — [14], 2 — [3], 3 — [13], 4 — 11 — from a dike of carbonatites (probe CB-A); 12—13 — patronite: 12 — [14], 13 — from a dike of carbonatites (probe CB-A) Empty cell — was not determined, dash — not found. The analyses were performed by V. A. Kotlyarov with an electronic scanning microscope REMMA-202M. Calculation of *apfu* of minerals produced on 4 atoms of S.

Рис. 3. Микропоры (тёмные пятна) в кристаллах кальцита, заполненные самородной серой и углеводородами. Фото во вторичных электронах, СЭМ РЭММА-202М

Fig. 3. Micropores (dark spots) in calcite crystals filled with native sulfur and hydrocarbons. Photo in secondary electrons, SEM REMMA-202M

(калининит, ваэсит) [1, 4]. Примечательно, что все эти находки сделаны в карбонатных породах (мраморы, мраморизованные известняки, кварц-карбонатные жилы). Вмещающие породы однозначно трактуются как карбонатиты лишь некоторыми исследователями [7, 2, 4], в других случаях их принято считать гидротермально-метасоматическими [3, 5] или метаморфическими [8, 12]. Обращаем внимание на то, что мраморные толщи Прибайкалья, где был встречен калининит [8], во многих случаях содержат в себе рвущие тела крупнозернистых карбонатитов [6], которые предыдущими исследователями также принимались за мраморы и кальцифиры. Вероятно, такая же ситуация имеет место и в Итальянских Альпах, где мраморы содержат рассеянную вкрапленность идиоморфных кристаллов ваэсита [11] и сульванита [9], росших совместно с окружающим их кальцитом.

Рис. 4. Сrostок кристалла сульванита (Sul) с пиритом (Py) среди зёрен доломита (Dol). Sul имеет с Py извилистую границу одновременного роста. Фото в BSE, СЭМ РЭММА-202М

Fig. 4. A joint of sylvanite crystal (Sul) with pyrite (Py) among dolomite grains (Dol). Sul has with Py a sinuous border of simultaneous growth. Photo in BSE, SEM REMMA-202M

Такая приуроченность описываемых сульфидов к карбонатным породам может говорить об участии углекислых, серосодержащих и углеводородных растворов и эманаций в переносе и отложении Ni, Zn, Cu, Cr и V в виде сульфидов. В работе [3] особо подчеркнуто присутствие в составе рудных и жильных минералов, в том числе сульванита и патронита, включений воды, CO_2 , сероводорода, а в флюорите — дополнительно больших количеств углеводородов. Это перекликается с наличием в кальците из дайки в Светлинском карьере микропор (рис. 3) с серой и сильным запахом сероводорода, возникающим при дроблении этих пород. Вероятно, сульфидная минерализация в кварц-карбонатных жилах среди извест-

няков на Пай-Хое [3] и в карбонатах Светлинского месторождения на Южном Урале возникла при участии перечисленных выше летучих компонентов.

Заключение

Приведенные выше данные о находках в дайке доломит-кальцитовых карбонатитов в карьере Светлинского месторождения редких сульфидов Ni, Zn, Cu, Cr и V подчеркивают специфику состава этих нетривиальных для Урала карбонатитов и других жильных пород. Дополнен список найденных в них прежде акцессориев: фторфлогопита, ванадий- и хромсодержащих тремолита, паргасита, мусковита, рутила, титанита и турмалина, благородной шпинели, корунда, пирита, уранинита и мухинита. Все эти минералы неравномерно распределены в карбонатной матрице породы, не будучи приуроченными к трещинным зонам, часто имеющими поверхности одновременного роста друг с другом и с окружающими карбонатами. Повсеместная обогащенность минералов-примесей в таких карбонатах фтором, хромом, ванадием и никелем может свидетельствовать об участии в их формировании флюидов ультраосновной-щелочной магмы. Этому способствовало наличие в них углекислоты и сероводорода.

Литература

1. Азовскова О. Б., Главатских С. П. Хромовые сульфопинели ряда «калининит — флоренсовит» — первые находки на Урале // Вестник Уральского отделения РМО. 2013. № 10. С. 5—8.
2. Иванов О. К., Филиппов В. Н. Калининит $ZnCr_2S_4$ и эсכולаит из эндоконтакта карбонатитов Косвинского камня на Урале // Урал. геол. журн. 2012. № 3 (87). С. 43—48.
3. Ковальчук Н. С., Макеев А. Б. Типоморфизм и парастерезис юшкинита (Пайхойский антиклинорий) // Записки РМО. 2007. Часть 136, Вып. 5. С. 1—21.
4. Кориневский В. Г. Ваэсит (NiS_2) — первая находка в карбонатах // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН. 2019. № 5. С. 13—19.
5. Макеев А. Б., Ковальчук Н. С. Юшкинит $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$. Сыктывкар: Геопринт, 2006. 70 с.
6. Попов В. А. К реинтерпретации генезиса тел карбонатных пород на юго-западном побережье озера Байкал // Урал. минералог. сб. № 9. Миасс: ИМин УрО РАН, 1999. С. 102—108.
7. Попов В. А., Колисниченко С. В. К минералогии карбонатитов Русской Бразилии на Южном Урале // Урал. минералог. сб. № 15. Миасс: ИМин УрО РАН, 2008. С. 75—84.
8. Резницкий Л. З., Скляров Е. В., Ушаповская З. Ф. Калининит $ZnCr_2S_4$ — новая природная сульфопинель // Записки ВМО. 1985. Часть 114. Вып. 5. С. 622—627.
9. Biagioni, C., Orlandi, P., Camarda, S., Chinellato, M., Appiani, R., Del Chiaro, L., and Sanguineti, G. Minerals from marbles of Carrara and the Apuan Alps. Vicchio (Firenze): LoGisma editore, 2019, 144 p.
10. Locock A. J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations // Computers & Geosciences. 2014. V. 62. pp. 1—11.
11. Morino, A., and Passarino, G.. Minerali nel marmo di Carrara: solfuri e solfosali // Rivista Mineralogica Italiana. 2016. V. 40. No 1. pp. 22—33.
12. Vakh A. E., Moiseenko V. G., Stepanov V. A., and Avchenko O. V. The Berezitovy gold-base metal deposit // Doklady Earth Sciences. 2009. V. 425. No 1. pp. 253—255.
13. www.handbookofmineralogy.com
14. www.webmineral.com

References

1. Azovskova O., Glavatskikh S. P. *Khomovye sulfospineli ryada kalininit-florensovit — pervye nakhodki na Urale* (Chromium sulfospinel of a number of kalininite-florensovite — the first finds in the Urals). Proceedings of RMS, No. 10, Yekaterinburg: IGG UBR RAS, 2013, pp. 5—8.
2. Ivanov O. K., Filippov V. N. *Kalininit — $ZnCr_2S_4$ i eskolait iz endokontakta karbonatitov Kos'vinskogo kamnya na Urale* (Kalininite — $ZnCr_2S_4$ and escolait from the endocontact of the carbonatites of the Kosvinsky stone in the Urals). Ural. geol. zhurn., 2012, No 3(87), pp. 43—48.
3. Koval'chuk N. S., Makeev A. B. *Tipomorfizm i parasterezis yushkinita (Paikhoiskiy antiklinoriy)* (Typomorphism and parasteresis of yushkinite (Pay-Khoy anticlinorium)). Proceedings of RMS, 2007, part 136, Issue 5, pp. 1—21.
4. Korinevsky V. G.. *Vaesit (NiS_2) — pervaya nakhodka v karbonatitakh* (Vaesite (NiS_2) — the first find in carbonatites). Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2019. No. 5, pp. 13—19.
5. Makeev A. B. Koval'chuk N. S. *Yushkinite $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$* (Yushkinite $V_{1-x}S \cdot n[(Mg,Al)(OH)_2]$). Syktyvkar: Geoprint, 2006, 70 p.
6. Popov V. A. *K interpretatsii genezisa tel karbonatnykh porod na yugo-zapadnom poberezh'e ozera Baikal* (To reinterpretation of the genesis of bodies of carbonate rocks on the southwestern coast of Lake Baikal). Ural. mineralog. sb. No 9. Miass: IMin UB RAS, 1999, pp. 102—108.
7. Popov V. A., Kolisnichenko S. V. *K mineralogii karbonatitov Russkoy Brazili na Uzhnom Urale* (To the mineralogy of carbonatites of Russian Brazil in the Southern Urals) Ural. mineralog. Sb. No 15. Miass: IMin UB RAS, 2008, pp. 75—84.
8. Reznitskiy L. Z., Sklyarov E. V., Ushchapovskaya Z. F. *Kalininit $ZnCr_2S_4$ — novaya prirodnaya sulfospinel* (Kalininite $ZnCr_2S_4$ — a new natural sulfonospinel). Proceedings of RMS, 1985, part 114, Issue 5, pp. 622—627.
9. Biagioni C., Orlandi P., Camarda S., Chinellato M., Appiani R., Del Chiaro L., and Sanguineti G. Minerals from marbles of Carrara and the Apuan Alps. Vicchio (Firenze): LoGisma editore, 2019, 144 p.
10. Locock A. J. An Excel spreadsheet to classify chemical analyses of amphiboles following the IMA 2012 recommendations. Computers & Geosciences, 2014, V. 62, pp. 1—11.
11. Morino A., and Passarino G.. Minerali nel marmo di Carrara: solfuri e solfosali. Rivista Mineralogica Italiana, 2016, V. 40, No 1, pp. 22—33.
12. Vakh A. E., Moiseenko V. G., Stepanov V. A., and Avchenko O. V. The Berezitovy gold-base metal deposit. Doklady Earth Sciences, 2009, V. 425, No 1, pp. 253—255.
13. www.handbookofmineralogy.com
14. www.webmineral.com