УДК 549.3+553.83(470.5)

DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-3-435-444

ВИСМУТ-НИКЕЛЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ХРОМИТИТАХ МАРИИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (УРАЛЬСКИЕ ИЗУМРУДНЫЕ КОПИ)

© 2018 г. М. П. Попов^{1, 2}, Ю. В. Ерохин¹, В. В. Хиллер¹

¹Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mails: popovmp1@yandex.ru, erokhin-yu@yandex.ru, hilvervit@mail.ru

²Уральский государственный горный университет, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30
Поступила в редакцию 01.06. 2017 г., принята к печати 10.09.2017 г.

В метасоматически-измененных хромититах Мариинского изумрудно-бериллиевого месторождения установлена необычная Ві-Nі-минерализация, представленная паркеритом, миллеритом, бисмутогаухекорнитом, висмутином, никелином и, возможно, никелевым аналогом смизита (?). Хромититы с Ві-Nі-минерализацией обнаружены в слюдитах на контакте с телами серпентинитов. С отобранных образцов хромитита изготовлены полированные шлифы, исследованные на электронно-зондовом микроанализаторе CAMECA SX 100 (ИГГ УрО РАН). При изучении сульфидной и арсенидной минерализации ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов – 30 нА, длительность измерения интенсивности на пике – 10 сек, на фоне – по 5 сек, диаметр точки анализа – 2 мкм. Для микрозондовых анализов использовались следующие стандартные образцы чистые металлы (Ві, Ni, Co), сплавы (GaSb) и сульфиды с арсенидами (пирротин, сфалерит, InAs). Образование данной необычной Ві-Nі-минерализации в метасоматически-измененных слюдизированных хромитовых рудах Уральских изумрудных копей напрямую связано со становлением редкометальных пегматитов близлежащего Адуйского гранитного массива. Кислый флюидный поток, связанный с внедрением пегматитовых жил, преобразовывал не только хромитовые тела, но и вмещающие их серпентиниты с формированием тальк-карбонатных и тальк-антофиллитовых пород, слюдитов и других высокотемпературных апогипербазитовых метасоматитов. Именно этот обогащенный Ве и F флюид, накладываясь на хромитовую матрицу, сформировал такой необычный метасоматический минеральный парагенезис – хромит, мусковит-алюминоселадонит, фторфлогопит, турмалин (фтордравит-дравит), мариинскит-хризоберилл, фторапатит, эсколаит, циркон, сульфиды, хромферид и самородные металлы. Источником висмута явно послужили кислые флюиды, никель содержится в самих гипербазитах, сера и мышьяк могли быть, как гипербазитовые (в них часто содержится вкрапленность миллерита, хизлевудита и маухерита), так и гранитоидные. Подобная минерализация характерна для сульфидных медно-никелевых руд и гидротермальных жил пятиэлементной формации, в офиолитовых телах и связанных с ними хромититах такая минеральная ассоциация не отмечалась. Находка бисмутогаухекорнита является первой, а паркерита – третьей на Урале. Формирование Bi-Ni-минерализации происходило в интервале температур от 300°C до 200°C.

Ключевые слова: паркерит, бисмутогаухекорнит, хромититы, Уральские изумрудные копи, Средний Урал

BISMUTH-NICKEL MINERALIZATION IN CHROMITITES OF MARIINSKII DEPOSIT (URALS EMERALD MINES)

Mikhail P. Popov^{1,2}, Yurii V. Erokhin¹, Vera V. Khiller¹

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Urals Branch of RAS, 15 Akad. Vonsovsky st., Ekaterinburg, 620016, Russia, e-mails: popovmp1@yandex.ru, erokhin-yu@yandex.ru, hilvervit@mail.ru

²Urals State Mining University, 30 Kuibyshev st., Ekaterinburg, 620144, Russia

Received 01.06.2017, accepted 10.09.2017

The unusual Bi-Ni mineralization, represented by parkerite, millerite, bismutohauchecornite, bismuthinite, nickeline and, possibly nickel analogue of smythite (?), found in the metasomatically altered chromite rocks of the Mariinsky emerald-be-ryllium deposit is described. Chromitites with Bi-Ni mineralization are found in the mica complexes in direct connection with serpentinite bodies., Polished sections from the selected chromite samples were examined with the CAMECA SX 100 electron probe microanalyzer (IGG UrB RAS). In the study of sulfide and arsenide mineralization, the accelerating voltage was 15 kV, the electron beam current - 30 nA, the duration of intensity measured at a peak was 10 sec, at the background was 5 seconds, the diameter of the analysis point was 2 μ . For microprobe analyzes, the following standard samples

Для цитирования: Попов М.П., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. (2018) Висмут-никелевая минерализация в хромититах Мариинского месторождения (Уральские изумрудные копи). *Литосфера*, **18**(3), 435-444. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-3-435-444

For citation: Popov M.P., Erokhin Yu.V., Khiller V.V. (2018) Bismuth-nickel mineralization in chromitites of Mariinskii deposit (Urals emerald mines). *Litosfera*, **18**(3), 435-444. DOI: 10.24930/1681-9004-2018-18-3-435-444

were used: pure metals (Bi, Ni, Co), alloys (GaSb) and sulphides with arsenides (pyrrhotite, sphalerite, InAs). The formation of the studied unusual Bi-Ni mineralization in metasomatically altered micaceous chromite ores of the Ural Emerald Mines is directly related to the formation of rare-metal pegmatites of the nearby Aduiskiy granite massif. The acidic fluid flow associated with the introduction of pegmatite veins transformed not only the chromite bodies, but also the serpentinites, which containing them, with the formation of talc-carbonate and talc-anthophyllite rocks, mica rocks and other high-temperature apohyperbasite metasomatites. This fluid, enriched in Be and F, which superimposed on the chromite matrix, that formed such unusual metasomatic mineral paragenesis as chromite, muscovite-aluminoseladonite, fluorophlogopite, tournaline (fluorodravit-dravite), mariniskite-chrysoberyl, fluorapatite, eskolaite, zircon, sulphide, chromferide and native metals. The source of bismuth certainly was acidic fluids, nickel is contained in the hyperbasites themselves, sulfur and arsenic could be from hyperbasitic intrusions (they often contain impregnations of millerite, hizlewoodite and mauherite) and from granitoid ones. Such mineralization is typical for sulfide copper-nickel ores and hydrothermal veins of a five-element formation, in ophiolite bodies and associated chromite rocks such mineral association was not observed. The discovery of bismutohauchecornite is the first, and parkerite – the third in the Urals. Formation of Bi-Ni-mineralization took place in the temperature range from 300°C to 200°C.

Keywords: parkerite, bismutohauchecornite, chromitites, Urals Emerald Mines, Middle Urals

Acknowledgements

The work was prepared with the support of the Comprehensive Program of the UrB RAS (Project 18-5-5-32).

ВВЕДЕНИЕ

Висмутовая минерализация на месторождениях Уральских изумрудных копей проявлена достаточно широко [Попов и др., 1998, Попов, 2014а; и др.]. Чаще всего она отмечается в пределах Мариинского изумрудно-бериллиевого месторождения и в редкометалльных пегматитах Квартального тантал-ниобиевого месторождения. Так, еще в 1938 г. на верхних горизонтах Мариинского месторождения Н.М. Успенский [1938] описал самородный висмут, который достаточно часто встречается в кварц-плагиоклазовых жилах. Позднее Г.Н. Вертушковым и А.И. Шерстюком на этом же объекте были описаны бисмутит и висмутин (по [Жернаков, 2009; Попов, 2014а]). В последующие годы в кварц-плагиоклазовых жилах были описаны и другие минералы висмута: тетрадимит [Власов, Кутукова, 1960], протожозеит [Завьялов, Бегизов, 1983], теллуровисмутит (И.Н. Мамаев, 1989, см. [Попов, 2014а]) Совсем недавно при изучении минеральной ассоциации хондродита в слюдитах Мариинского месторождения был обнаружен и описан пильзенит [Попов, 2014б].

В редкометалльных гранитных пегматитах Квартального тантал-ниобиевого месторождения были описаны жозеит и жозеит-В [Завьялов, Бегизов, 1983]. При изучении рудного концентрата, полученного при измельчении и флотации руды, установлены следующие минералы висмута: самородный висмут, висмутин, тетрадимит, жозеит-В, хедлейит, эвлитин, теллурит Ві, бисмутит, пухерит [Суставов и др., 2014].

Ранее авторами в пределах Мариинского месторождения был найден и описан новый минерал – мариинскит [Паутов и др., 2012]. Он установлен в хромититах с фторфлогопитом, хромсодержа-

щим мусковитом (Cr_2O_3 до 6.1 мас.%), эсколаитом, зональным турмалином (с зонами дравита, фтордравита и хромалюминоповондраита). Образование мариинскита связано с процессом метасоматического воздействия поздних гидротермальных растворов на гипербазиты, содержащие хромитовые тела. Параллельно с данным процессом происходило формирование изумрудоносных слюдитов. Позднее подобная минерализация с мариинскитом была описана авторами в хромититах Баженовского офиолитового комплекса [Ерохин и др., 2014], расположенного непосредственно восточнее Изумрудных копей и находящегося с ними в одной структурно-тектонической зоне. В настоящей работе описывается необычная минерализация висмута и никеля, встреченная нами в хромититах Мариинского месторождения в ассоциации с мариинскитом, фторфлогопитом, мусковитом, турмалином и эсколаитом.

ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МАРИИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Мариинское (бывшее Малышевское) месторождение расположено в северной части клина метаморфических пород между двумя гранитными массивами: в 1.5 км от контакта Адуйского массива (над прогибом его кровли) и в 0.5 км к западу от Малышевского массива, в пределах Малышевско-Аульской зоны меланжа. В поперечном сечении зона имеет веерообразное строение с выклиниванием на глубине более 600 м. На всем протяжении с запада рудная зона отделена от контакта с гранитами трещинными телами "очковых" диоритов пластинообразной формы, которые представляют собой? северное окончание Лесозаводского диоритового массива и чередуются с линзовидными бло-

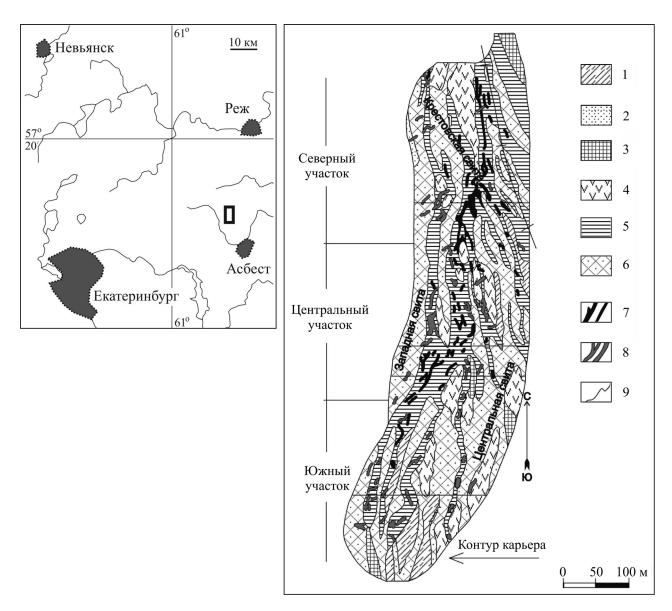


Рис. 1. Расположение и геологическое строение Мариинского месторождения. Геологическая карта составлена на уровне горизонта +220 м.

1 – углисто-кремнистые сланцы, 2 – кварциты, 3 – амфиболиты, 4 – серпентиниты, 5 – тальковые сланцы, 6 – диоритовые порфириты, 7 – слюдяные жилы, 8 – кварц-полевошпатовые жилы, 9 – геологические границы.

Fig. 1. Disposition and geological structure of the Mariinsky deposit. Geological map from horizon +220 m.

1- carbonaceous-siliceous shales, 2- quartzite; 3- amphibolites, 4- serpentinites, 5- talc schist, 6- diorite porphyry, 7- mica veins, 8- quartz-feldspar veins, 9- geological boundaries.

ками амфиболитов и углисто-кремнистых сланцев (рис. 1). В составе тектонического меланжа приблизительно в равных объемах присутствуют макробудины диоритов и серпентинитов и разделяющие их тектонические зоны, в которых серпентиниты изменены до тальковых сланцев. Механическая неоднородность вмещающей толщи определила возникновение рудных тел двух морфологических типов. В блоках находятся пологие кварцплагиоклазовые жилы, а между ними в зонах раз-

ломов среди пластичных тальковых сланцев развивались прожилково-метасоматические слюдитовые рудные зоны (слюдиты), изначальная морфология которых существенно изменена интенсивным пострудным дроблением и развальцеванием [Попов и др., 1998].

Рудное поле Мариинского месторождения локализуется в восточном крыле антиклинальной складки. Главными рудоконтролирующими и рудораспределяющими структурами на месторождении являются пространственно связанные между собой зоны разломов и дайки диоритов. Рудная зона месторождения имеет южное склонение под углом 50°. По простиранию она прослежена на 1100 м (горизонт — 30 м), а на глубину разведана до 360—500 м. Жильный комплекс представлен изумрудоносными слюдитовыми и бериллоносными кварц-плагиоклазовыми жилами [Попов, 2014а].

Первое раннее упоминание о хромите из Изумрудных копей приводит А.Е. Ферсман, он отмечал мелкие зерна его в образцах актинолита с Троицкого прииска. Более детально хромиты с Изумрудных копей описаны позже другими исследователями. Чаще всего встречаются первичные низкоглиноземистые хромиты (мол. %): $FeCr_2O_4 - 63$, $MgCr_2O_4 - 24$, $MgAl_2O_4 - 7$, $MnAl_2O_4 - 3$, $ZnAl_2O_4 - 1$, $FeV_2O_4 - 1$. При описании нового минерала мариинскита был встречен высокоглиноземистый хромитом (минальный состав, мол. %: $FeCr_2O_4 - 54$, $MgAl_2O_4 - 23$, $MgCr_2O_4 - 18$, $MnAl_2O_4 - 3$, $ZnAl_2O_4 - 1$, $FeV_2O_4 - 1$) [Паутов и др., 2012]. Небольшие тела хромититов чаще всего встречаются в слюдитовых метасоматитах, которые граничат с хлорит-тальковыми и антигоритовыми зонами. Описываемая ниже необычная Ві-Nі-минерализация обнаружена в тех же хромититах, в которых ранее был описан новый минерал – мариинскит [Паутов и др., 2012; и др.]. Данные хромититы обнаружены в слюдитовых комплексах в непосредственной связи с серпентинитовыми телами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

С отобранных образцов хромитита изготовлены полированные шлифы (ИГГ УрО РАН, инженер В.П. Каверина), которые исследованы на электроннозондовом микроанализаторе САМЕСА SX 100 (ИГГ УрО РАН, аналитик В.В. Хиллер). При изучении сульфидной и арсенидной минерализации ускоряющее напряжение составляло 15 кВ, сила тока пучка электронов — 30 нА, длительность измерения интенсивности на пике — 10 с, на фоне — по 5 с, диаметр точки анализа — 2 мкм. Для микрозондовых анализов использовались следующие стандартные образцы — чистые металлы (Ві, Ni, Co), сплавы (GaSb) и сульфиды с арсенидами (пирротин, сфалерит, InAs).

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

При детальном изучении хромитовой руды из Мариинского месторождения в слюдистой оторочке было установлено небольшое скопление зерен

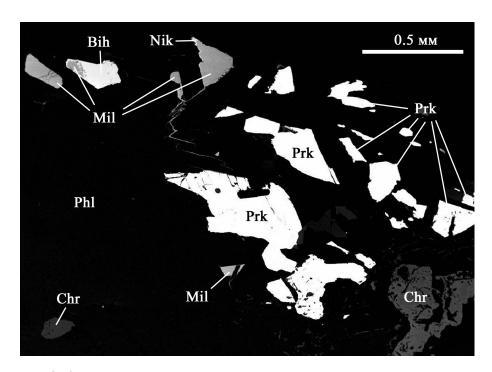


Рис. 2. Скопление Ві-Nі-минерализации в слюдистой матрице на контакте с хромитовой рудой.

Prk – паркерит, Mil – миллерит, Bih – бисмутогаухекорнит, Nik – никелин, Chr – хромит, Phl – флогопит. Фото в обратно-рассеянных электронах, CAMECA SX 100.

Fig. 2. The accumulation of Bi-Ni mineralization in micas matrix on contact with chromite ore.

Prk – parkerite, *Mil* – millerite, *Bih* – bismutohauchecornite, *Nik* – nickeline, *Chr* – chromite, *Phl* – phlogopite. Photo in back scattered electrons, CAMECA SX 100.

Таблица 1. Химический состав паркерита и висмутина в хромититах, мас. %

Table 1. The chemical composition of parkerite and bismuthinite in the chromitites, wt %

№ ан.	Bi	Sb	Ni	Co	Fe	S	As	Сумма			
1	63.40	0.04	26.51	0.00	0.00	9.78	0.23	99.96			
2	61.80	0.29	27.83	0.00	0.00	9.84	0.00	99.76			
3	61.10	0.25	27.42	0.09	0.02	9.78	0.00	98.66			
4	61.76	0.22	27.15	0.00	0.00	9.77	0.27	99.33			
5	61.69	0.30	26.79	0.00	0.01	9.70	0.22	98.80			
6	62.66	0.32	26.42	0.00	0.00	9.72	0.17	99.30			
7	62.23	0.38	26.09	0.00	0.00	9.83	0.23	98.75			
8	62.57	0.31	26.41	0.00	0.00	9.69	0.29	99.27			
9	80.06	0.46	2.14	0.00	0.10	17.77	0.16	100.69			
10	80.67	0.49	1.51	0.00	0.10	18.07	0.12	100.96			
Кристаллохимические формулы											
1	$Ni_{2.97}Bi_{2.00}(S_{2.01}As_{0.02})_{2.03}$										
2	$Ni_{3.08}(Bi_{1.92}Sb_{0.01})_{1.93}S_{1.99}$										
3	$(Ni_{3.06}Co_{0.01})_{3.07}(Bi_{1.92}Sb_{0.01})_{1.93}S_{2.00}$										
4	$Ni_{3.03}(Bi_{1.94}Sb_{0.01})_{1.95}(S_{2.00}As_{0.02})_{2.02}$										
5	$\mathrm{Ni}_{3.01}(\mathrm{Bi}_{1.95}\mathrm{Sb}_{0.02})_{1.97}(\mathrm{S}_{2.00}\mathrm{As}_{0.02})_{2.02}$										
6	$Ni_{2.98}(Bi_{1.98}Sb_{0.02})_{2.00}(S_{2.01}As_{0.01})_{2.02}$										
7	$Ni_{2.95}(Bi_{1.98}Sb_{0.02})_{2.00}(S_{2.03}As_{0.02})_{2.05}$										
8	$Ni_{2.98}(Bi_{1.98}Sb_{0.02})_{2.00}(S_{2.00}As_{0.02})_{2.02}$										
9	$(Bi_{1.95}Ni_{0.19}Sb_{0.02}Fe_{0.01})_{2.17}(S_{2.82}As_{0.01})_{2.83}$										
10	$(Bi_{1.96}Ni_{0.13}Sb_{0.02}Fe_{0.01})_{2.12}(S_{2.87}As_{0.01})_{2.88}$										

Примечание. Анализы сделаны на микроанализаторе CAMECA SX 100 (ИГГ УрО РАН, аналитик В.В. Хиллер). 1-8 — паркерит, 9-10 — висмутин (включения в паркерите).

Note. Analyses have been made on microanalyzer CAMECA SX 100 (IGG UB RAS, the analyst V.V. Khiller). 1–8 – parkerite, 9–10 – bismuthinite (inclusion in parkerite).

сульфидных минералов размером 1 × 2 мм, отличающихся своим цветом и блеском от матрицы хромита. Минералы находятся на границе зерен высокоглиноземистого хромита и флогопитового агрегата (рис. 2), в парагенезисе с мариинскитом и турмалином. По данным микрозондового изучения, скопление зерен представле собой практически мономинеральный агрегат паркерита с небольшими вкраплениями индивидов миллерита. В сульфиде никеля иногда отмечаются небольшие выделения и прожилки никелина, а также появление вторичных агрегатов бисмутогаухекорнита и необычного сульфида, возможно никелевого аналога смизита(?). В индивидах паркерита с краев также отмечается появление вторичных скоплений (или продукта распада) другого минерала – висмутина.

Паркерит — главный минерал в сульфидном скоплении, он слагает зерна размером от 0.08 до 0.5 мм. Имеет желтую окраску, металлический блеск и низкую твердость (около 3 по шкале Мооса). Форма зерен асимметричная, остроугольная, края рваные, местами индивиды разбиты тонкими открытыми трещинами. По данным микрозондового анализа, минерал отличается устойчивым химическим составом (табл. 1, ан. 1–8), который очень хорошо пересчитывается на достаточно редкую сульфосоль висмута и никеля — паркерит (Ni₃Bi₂S₂). Из значимых примесей в минерале

отмечаются только сурьма и мышьяк, в сумме не более 0.6 мас. %. [Коротеев и др., 2017]. Паркерит не подвержен каким-либо вторичным изменениям, но в краевых зонах зерен иногда содержит мелкие ("каплевидные") включения висмутина (рис. 3).

Паркерит является достаточно редким минералом и на Урале упоминался в массивах Рай-Из [Макеев, 1992] и Войкаро-Сынинском [Пыстин и др., 2011]. Причем на массиве Рай-Из находка сделана в метаморфизованных хромитовых рудах и аподунитовых серпентинитах в ассоциации с самородным висмутом, хизлевудитом, миллеритом, пентландитом, пиритом и т.д. [Макеев, 1992], что немного напоминает полученные нами данные. На Войкаро-Сынинском массиве паркерит установлен в верлит-клинопироксенитовом комплексе в ассоциации с борнитом, пентландитом и халькопиритом [Пыстин и др., 2011], что характерно для медно-никелевых сульфидных руд. В России паркерит известен на некоторых сульфидных медно-никелевых месторождениях. В Норильском рудном узле [Пономаренко и др., 1987; Спиридонов и др., 2007; и др.] и на Аллареченском месторождении никеля в западной части Кольского полуострова [Яковлев и др., 1972; Яковлев, Яковлева, 1974], а также в гидротермальных жилах месторождения Тэутэджак на Чукотке, где установлен обогащенный сурьмой

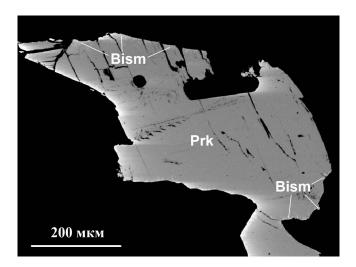


Рис. 3. Зерно паркерита с мелкими включениями висмутина.

Prk – паркерит, *Bism* – висмутин. Фото в обратнорассеянных электронах, CAMECA SX 100.

Fig. 3. Grain of parkerite with small inclusions of bismuthinite.

Prk – parkerite, *Bism* – bismuthinite. Photo in back scattered electrons, CAMECA SX 100.

паркерит [Горячев и др., 2004]. В зарубежных странах паркерит также в основном встречался и описывался в сульфидных медно-никелевых месторождениях [Michener, Peacock, 1943; Groves, Hall, 1978; и др.].

Висмутин образует мелкие удлиненные включения размером до 50–60 мкм в краевой части зерен паркерита. По данным микрозондового анализа, минерал отличается устойчивым химическим составом (табл. 1, ан. 9–10) и вполне уверенно определяется как висмутин. Сульфид содержит слабые примеси никеля (до 2.1 мас. %) и сурьмы (до 0.5 мас.%), т.е. относится к никельсодержащему висмутину. Как уже упоминалось, этот сульфид довольно часто находили на месторождениях Уральских изумрудных копей [Попов и др., 1998; Жернаков, 2009] и данная находка является необычной только из-за того, что минерал обнаружен в ассоциации с хромитовой рудой.

Миллерит является вторым по значимости минералом в сульфидном скоплении и слагает отдельные зерна размером до 0.3 мм. Имеет желтую окраску, полуметаллический блеск и низкую твердость (около 3—4 по шкале Мооса). Форма зерен изометричная и удлиненная, местами индивиды разбиты тонкими открытыми и залеченными трещинами. В ВЅЕ-режиме миллерит очень хорошо отличается от зерен паркерита менее яркой окраской. По данным микрозондового анализа, сульфид никеля имеет устойчивый химический состав (табл. 2, ан. 1—5), который полностью соответствует миллериту. Из

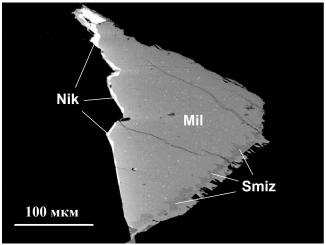


Рис. 4. Зерно миллерита с развитием по нему никелевого аналога смизита(?) и прожилком никелина.

Mil — миллерит, Nik — никелин, Smiz — никелевый аналог смизита(?). Фото в обратнорассеянных электронах, CAMECA SX 100.

Fig. 4. Grain of millerite with the development on it of the nickel analogue of smythite(?) and the vein of nickeline.

Mil – millerite, *Nik* – nickeline, *Smiz* – nickel analogue of smythite(?). Photo in back scattered electrons, CAMECA SX 100.

значимых примесей в сульфиде отмечается только железо, не более 0.5 мас. %. В некоторых зернах миллерита присутствуют трещины и скопления, выполненные никелином (рис. 4), а также наблюдается частичное замещение агрегатом бисмутогаухекорнита (рис. 5) и развитие необычного сульфида, возможно никелевого аналога смизита (?).

В целом миллерит является вполне обычным минералом метаморфизованных и метасоматически измененных уральских гипербазитов [Спиридонов и др., 1995; и др.], в том числе и связанных с ними хромититов.

Бисмутогаухекорнит развивается по отдельным удлиненным зернам миллерита размером до 0.3 мм. Имеет желтую окраску и металлический блеск. При замещении бисмутогаухекорнита в зернах сохраняются реликтовые фрагменты чистого миллерита, а сама матрица Ві-Nі-сульфосоли выглядит пятнистой и неоднородной, что очень хорошо наблюдается в BSE-режиме (см. рис. 5, по всей видимости, в агрегате сульфосоли также сохраняется механическая реликтовая примесь миллерита). По данным микрозондового анализа, Ві-Nісульфосоль отличается несколько вариабельным химическим составом (см. табл. 2, ан. 6–9), что, видимо, связано с присутствием мельчайших реликтов миллерита в матрице минерала. Этим объясняется несколько завышенные концентрации никеля и серы в полученных анализах. Из значимых при-

Таблица 2. Химический состав миллерита, бисмутогаухекорнита и никелина (в мас.%) в хромитите

Table 2. The chemical composition of millerite, bismutohauchecornite and nickeline (in wt.%) in chromitite

№ ан.	Bi	Со	Ni	Zn	Fe	S	Sb	As	Сумма		
1	0.00	_	65.21	0.03	0.20	34.96	0.01	_	100.39		
2	_	_	66.19	0.01	0.35	35.10	_	_	101.65		
3	_	_	65.44	0.06	0.21	34.94	_	_	100.65		
4	0.08	_	65.73	0.00	0.22	34.59	_	_	100.62		
5	0.00	_	65.01	0.04	0.49	34.92	_	_	100.45		
6	28.23	_	48.01	0.03	0.00	23.38	0.04	_	99.71		
7	32.67	_	45.32	0.00	0.00	21.43	0.17	_	99.58		
8	27.36	_	47.69	0.00	0.05	23.53	0.00	_	98.63		
9	30.41	_	45.14	0.00	0.08	21.27	0.66	_	97.56		
10	0.00	0.02	44.41	_	0.09	0.83	0.18	55.04	100.57		
11	0.02	0.00	44.78	_	0.05	0.82	0.13	55.17	100.98		
12	0.00	0.00	44.81	_	0.20	0.85	0.15	54.58	100.58		
13	0.00	0.07	43.37	_	0.12	0.88	0.18	55.47	100.10		
Кристаллохимические формулы											
1	$Ni_{1.01}S_{0.99}$										
2		$(Ni_{1.01}Fe_{0.01})_{1.02}S_{0.98}$									
3		Ni _{1.01} S _{0.99}									
4	$Ni_{1.02}S_{0.98}$										
5	$(Ni_{1.00}Fe_{0.01})_{1.01}S_{0.99}$										
6	$Ni_{9.24}Bi_{1.53}S_{8.23}$										
7		$Ni_{9.18}(Bi_{1.86}Sb_{0.02})_{1.88}S_{7.94}$									
8	$(Ni_{9.20}Fe_{0.01})_{9.21}Bi_{1.48}S_{8.31}$										
9	$(Ni_{9,22}Fe_{0,02})_{9,24}(Bi_{1,75}Sb_{0,06})_{1.81}S_{7.95}$										
10	$Ni_{1.00}(As_{0.97}S_{0.03})_{1.00}$										
11	$Ni_{1.00}(As_{0.97}S_{0.03})_{1.00}$										
12		$(Ni_{1.00}Fe_{0.01})_{1.01}(As_{0.96}S_{0.03})_{0.99}$									
13	$Ni_{0.98}(As_{0.98}S_{0.04})_{1.02}$										

Примечание. Анализы сделаны на микроанализаторе CAMECA SX 100 (ИГГ УрО РАН, аналитик В.В. Хиллер). Ан. 1-5 – миллерит, ан. 6-9 – бисмутогаухекорнит, ан. 10-13 – никелин. Прочерк – элемент не определялся.

Note. Analyses have been made on microanalyzer CAMECA SX 100 (IGG UB RAS, the analyst V.V. Khiller). An. 1–5 – millerite, an. 6–9 – bismutohauchecornite, an. 10–13 – nickeline. Dash – the element was not determined.

месей в минерале отмечается только сурьма, не более 0.7 мас. %. В целом полученные составы сульфосоли вполне хорошо согласуются с бисмутогаухекорнитом ($Ni_9Bi_2S_8$), который ранее на Урале не был обнаружен [Коротеев и др., 2017].

В России этот минерал был установлен на Октябрьском медно-никелевом месторождении Норильского рудного узла [Коваленкер и др., 1978], а недавно обнаружен на Аллареченском месторождении никеля на Кольском полуострове (устное сообщение А.В. Касаткина). В обоих случаях сульфосоль встречалась в ассоциации с паркеритом. В зарубежных странах бисмутогаухекорнит описывался в медно-никелевых сульфидных рудах и гидротермальных жилах пятиэлементной формации в Канаде, Австрии, Китае и Японии [Watkinson et al., 1975; и др.].

Никелин образует два типа выделений, слагает тонкие прожилки (мощностью до 15–20 мкм) в зернах миллерита и развивается пятнами размером до 50 мкм в агрегате бисмутогаухекорнита с примесью миллерита (см. рис. 5). В ВSЕ-режиме нике-

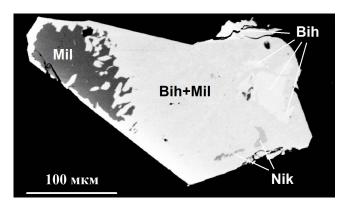


Рис. 5. Зерно миллерита, (Mil) частично замещенное агрегатом бисмутогаухекорнита (Bih) с никелином (Nik).

Фото в обратнорассеянных электронах, CAMECA SX 100.

Fig. 5. The grains of millerite (*Mil*), partly replaced by aggregate bismutohauchecornite (*Bih*) with nickeline (*Nik*).

Photo in back scattered electrons, CAMECA SX 100.

лин очень хорошо отличается от зерен миллерита более яркой окраской, а от бисмутогаухекорнита, наоборот, — более темной. По данным микрозондового анализа, минерал имеет устойчивый химический состав (см. табл. 2, ан. 10–13), который полностью соответствует никелину. Из значимых примесей в арсениде никеля отмечается только сера (до 0.9 мас. %). Никелин является обычным минералом медно-никелевых сульфидных руд и гидротермальных жил пятиэлементной формации, довольно часто встречается в гипербазитах и базитах [Спиридонов, Плетнев, 2002; и мн. др.].

Никелевый аналог смизита(?) отмечается исключительно в корродированных краевых частях зерен миллерита. Образует пятна размером не более 15-20 мкм, хорошо распознаваемые в BSE-режиме, благодаря темной окраске на сером фоне матрицы миллерита (см. рис. 3). По данным микрозондового анализа, минерал имеет довольно простой и устойчивый химический состав (мас. %): Ni – 47–49, Fe – 10–12, S – 40–41, сумма – 99–100. Подобные составы не подходят ни к одному известному сульфиду никеля и железа. При этом минерал по содержанию серы, а также по соотношению никеля и железа (только обратному) очень напоминает известный сульфид – смизит ($Fe_{3+x}S_4$, где x = 0-0.3), который часто замещает первичный пирротин в сульфидных рудах или образуется в низкотемпературных гидротермальных жилах. Вполне вероятно, что мы обнаружили новый минерал, никелевый аналог смизита, в связи с чем его изучение будет продолжено.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На наш взгляд, образование изученной необычной Bi-Ni-минерализации в метасоматически измененных слюдизированных хромитовых рудах Уральских изумрудных копей напрямую связано со становлением редкометалльных пегматитов близлежащего Адуйского гранитного массива. Кислый флюидный поток, связанный с внедрением пегматитовых жил, преобразовывал не только хромитовые тела, но и вмещающие их серпентиниты с формированием тальк-карбонатных и талькантофиллитовых пород, слюдитов и других высокотемпературных апогипербазитовых метасоматитов. Именно этот обогащенный Ве и F флюид, накладываясь на хромитовую матрицу, сформировал такой необычный метасоматический минеральный парагенезис: хромит, мусковит-алюминоселадонит, фторфлогопит, турмалин (фтордравит-дравит), мариинскит-хризоберилл, фторапатит, эсколаит, циркон, сульфиды, хромферид и самородные металлы [Паутов и др., 2012; и др.]. При этом очевидно, что в описанной Ві-Nі-ассоциации миллерит является более ранним реликтовым минералом, принадлежащим гипербазитовому парагенезису, так

как корродируется и замещается бисмутогаухекорнитом, никелином и никелевым аналогом смизита. Источником висмута явно послужили кислые флюиды, никель содержится в самих гипербазитах, сера и мышьяк могли быть как гипербазитовые (в них часто содержится вкрапленность миллерита, хизлевудита и маухерита), так и гранитоидные. Температуру образования Ві-Nі-минерализации оценить достаточно сложно, поскольку специализированного изучения минералов системы Bi-Ni-As-S пока не проводилось. При этом можно утверждать, что миллерит, как более ранний сульфид из гипербазитового (хромититового) парагенезиса, формировался при температурах ниже 250°C, по [Спиридонов, Плетнев, 2002; и др.]. Образование наложенной Bi-Ni-минерализации можно оценить по главному минералу ассоциации – паркериту. Установлено, что паркерит – характерный минерал сульфидных руд метаморфизованных в условиях цеолитовой (и пренит-пумпеллиитовой) фаций в медноникелевых месторождениях Норильска, Печенги и других сходных объектах [Спиридонов и др., 2007]. Это хорошо согласуется с нашими наблюдениями, поэтому можно утверждать, что формирование Ві-Ni минерализации происходило в интервале температур от 300 до 200°C.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в метасоматически измененных хромититах Мариинского изумрудно-бериллиевого месторождения установлена необычная Ві-Nі минерализация, представленная паркеритом, миллеритом, бисмутогаухекорнитом, висмутином, никелином и, возможно, никелевым аналогом смизита(?). Подобная минерализация характерна для объектов из сульфидных медно-никелевых руд и гидротермальных жил пятиэлементной формации, в офиолитовых телах и связанных с ними хромититах такая минеральная ассоциация не отмечалась. Находка бисмутогаухекорнита является первой, а паркерита – третьей на Урале. Формирование Ві-Nі минерализации происходило в интервале температур от 300 до 200°С.

Работа подготовлена при поддержке Комплексной программы УрО РАН (проект 18-5-5-32).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Власов К.А., Кутукова Е.И. (1960) Изумрудные копи. М.: АН СССР, 251 с.

Горячев Н.А., Гамянин Г.Н., Заякина Н.В., Попова С.К., Сидоров В.А. (2004) Первая находка сурьмянистого паркерита на северо-востоке России. Докл. PAH, **339**(4), 524-527.

Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Золоев К.К., Попов М.П., Григорьев В.В. (2014) Мариинскит из Баженовского офиолитового комплекса – вторая находка в мире.

- Докл. АН, 455(4), 441-443.
- Жернаков В.И. (2009) Изумрудные копи Урала: заметки по минералогии. *Минер. альманах*, **14**(2), 124 с.
- Завьялов Е.Н., Бегизов В.Д. (1983) Новые данные о конституции и номенклатуре сульфотеллуридов висмута семейства жозеитов. *Зап. ВМО*, **112**(5), 589-601.
- Коваленкер В.А., Евстигнеева Т.Л., Бегизов В.Д., Вяльсов Л.П., Смирнов А.В., Краковецкий Ю.К., Балбин В.С. (1978) Гаухекорнит из медно-никелевых руд Октябрьского месторождения (первая находка в СССР). Тр. Минер. музея АН СССР, (26), 201-205.
- Коротеев В.А., Попов М.П., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В. (2017) О паркерите и бисмутогаухекорните в хромититах Урала (на примере Уральских изумрудных копей). Докл. АН, 473(5), 555-557.
- Макеев А.Б. (1992) Минералогия альпинотипных ультрабазитов Урала. СПб.: Наука, 197 с.
- Паутов Л.А., Попов М.П., Ерохин Ю.В., Хиллер В.В., Карпенко В.Ю. (2012) Мариинскит $BeCr_2O_4$ новый минерал, хромовый аналог хризоберилла. Зап. РМО, (6), 43-62.
- Пономаренко А.И., Коваленкер В.А., Тронева Н.В. (1987) Паркерит. *Тр. Минер. музея АН СССР*, **34**. М.: Наука, 108-114.
- Попов М.П., Жернаков В.И., Золотухин Ф.Ф., Самсонов А.В. (1998) Уральские изумрудные копи. Екатеринбург: УГГГА, 90 с.
- Попов М.П. (2014а) Геолого-минералогические особенности редкометалльной минерализации в восточном экзоконтакте Адуйского массива в пределах Уральской изумрудоносной полосы. Екатеринбург: УГГУ, 136 с.
- Попов М.П. (20146) Хондродит с Уральских изумрудных копей. *Вестн. Уральского отд. РМО*, (11). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 72-77.
- Пыстин А.М., Потапов И.Л., Пыстина Ю.И., Генералов В.И., Онищенко С.А., Филлипов В.Н., Шлома А.А, Терешко В.В. (2011) Малосульфидное платинометалльное оруденение на Полярном Урале. Екатеринбург: УрО РАН, 152 с.
- Спиридонов Э.М., Барсукова Н.С., Перелыгина Е.В., Бобров А.В. (1995) Минералы никеля и кобальта в метагипербазитах и метабазитах Баженовского, Карабашского и Нуралинского массивов Урала. Матлы Уральской минер. школы—1995. Екатеринбург: УГГГА, 29-34.
- Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д., Пономаренко А.И. (2007) Метаморфогенно-гидротермальные паркерит и ассоциирующие с ним минералы Норильского рудного поля. *Зап. РМО*, (6), 39-49.
- Спиридонов Э.М., Плетнев П.А. (2002) Месторождение медистого золота Золотая гора (о "золотородингитовой" формации). М.: Науч. мир, 220 с.
- Суставов С.Г., Попов М.П., Огородников В.Н., Хиллер В.В. (2014) Висмутовая минерализация на Квартальном месторождении редкометалльных пегматитов (Средний Урал). *Вести. Уральского отд. РМО*, (11). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 98-104.
- Успенский Н.М. (1938) К минералогии Изумрудных копей. *Зап. ВМО*, **67**(3), 481-484.
- Яковлев Ю.Н., Дубакина Л.С., Быков В.П. (1972) Находка паркерита в медно-никелевых рудах Аллареченского района (Мурманская область). Докл. АН СССР, **203**(6), 1382-1385.

- Яковлев Ю.Н., Яковлева А.К. (1974) Минералогия и геохимия метаморфизованных медно-никелевых руд (на примере Аллареченского района). Л.: Наука, 330 с.
- Groves D.I., Hall S.R. (1978) Argentian pentlandite with parkerite, joseite A and the probably Bi-analogue of ullmannite from Mount Widdara, Western Australia. *Canad. Mineral.*, **16**, 1-7.
- Michener C.E., Peacock M.A. (1943) Parkerite (Ni₃Bi₂S₂) from Sudbury, Ontario: redefinition of the species. *Amer. Mineral.*, **28**, 343-355.
- Watkinson D.H., Heslop J.B., Ewert W.D. (1975) Nickel sulphide-arsenide assemblages associated with uranium mineralization, Zimmer Lake area, Northern Saskatchewan. *Can. Mineral.*, **13**, 198-204.

REFERENCES

- Erokhin Yu.V., Khiller V.V., Zoloev K.K., Popov M.P., Grigoriev V.V. (2014) Mariinskite from Bazhenovsky ophiolite complex the second find in the world. *Dokl. RAN*, **455**(4), 441-443. (In Russian)
- Goryachev N.A., Gamyanin G.N., Zayakina N.V., Popova S.K., Sidorov V.A. (2004) The first finding of antimony parkerite in the northeast of Russia. *Dokl. RAN*, **339**(4), 524-527. (In Russian)
- Groves D.I., Hall S.R. (1978) Argentian pentlandite with parkerite, joseite A and the probably Bi-analogue of ullmannite from Mount Widdara, Western Australia. *Can. Mineral.*, **16**, 1-7.
- Koroteev V.A., Popov M.P., Erokhin Yu.V., Khiller V.V. (2017) About parkerite and bismuthohauchecornite in the chromitites of the Urals (on the example of the Ural Emerald Mines). *Dokl. RAN*, **473**(5), 555-557. (In Russian)
- Kovalenker V.A., Evstigneeva T.L., Begizov V.D., Vyal'sov L.P., Smirnov A.V., Crakovetskii Yu.K., Balbin V.S. (1978) Hauchecornite from copper-nickel ores of the Oktyabrsky deposit (the first discovery in the USSR). *Tr. Miner. muzeya AN SSSR*, (26), 201-205. (In Russian)
- Makeev A.B. (1992) Mineralogiya al'pinotipnykh ul'trabazitov Urala [Mineralogy alpinotypic ultrabasites of the Urals]. Saint-Petersburg, Science Publ., 197 p. (In Russian)
- Michener C.E., Peacock M.A. (1943) Parkerite (Ni₃Bi₂S₂) from Sudbury, Ontario: redefinition of the species. *Amer. Miner.*, **28**, 343-355.
- Pautov L.A., Popov M.P., Erokhin Yu.V., Khiller V.V., Karpenko V.Yu. (2012) Mariinskite BeCr₂O₄ is a new mineral, a chrome analogue of chrysoberyl. *Zap. RMO*, (6), 43-62. (In Russian)
- Ponomarenko A.I., Kovalenker V.A., Troneva N.V. (1987) Parkerite. *Tr. Miner. muzeya AN SSSR*, **34**. Moscow, Science Publ., 108-114. (In Russian)
- Popov M.P., Zhernakov V.I., Zolotukhin F.F., Samsonov A.V. (1998) Ural'skie Izumrudnye kopi [The Ural Emerald Mines]. Ekaterinburg, USMGA Publ., 90 p. (In Russian)
- Popov M.P. (2014a) Geologo-mineralogicheskie osobennosti redkometall'noi mineralizatsii v vostochnom ekzokontakte Aduiskogo massiva v predelakh Ural'skoi izumrudonosnoi polosy [Geological and mineralogical features of rare metal mineralization in the eastern exoconface of the Aduisk Massif within the Ural Emerald Strip]. Ekat-

- erinburg, USMU Publ., 136 p. (In Russian)
- Popov M.P. (20146) Chondrodite from the Ural Emerald Mines. *Vestn. Ural'skogo otd. RMO*, (11). Ekaterinburg, IGG UrB RAS Publ., 72-77. (In Russian)
- Pystin A.M., Potapov I.L., Pystina Yu.I., Generalov V.I., Onishchenko S.A., Fillipov V.N., Shloma A.A, Tereshko V.V. (2011) Malosul'fidnoe platinometall'noe orudenenie na Polyarnom Urale [Little sulphide platinum-metal mineralization in the Polar Urals]. Ekaterinburg, UrB RAS Publ., 152 p. (In Russian)
- Spiridonov E.M., Barsukova N.S., Perelygina E.V., Bobrov A.V. (1995) Minerals of nickel and cobalt in metahyperbasites and metabasites of the Bazhenovsky, Karabash and Nuralinsky massifs of the Urals. *Matly Ural'skoi miner. shkoly–1995* [Materials of the Ural Mineralogical School–1995]. Ekaterinburg, USMGA Publ., 29-34. (In Russian)
- Spiridonov E.M., Gritsenko Yu.D., Ponomarenko A.I. (2007) Metamorphogenic-hydrothermal parkerite and associated minerals of the Norilsk ore field. *Zap. RMO*, (6), 39-49. (In Russian)
- Spiridonov E.M., Pletnev P.A. (2002) Mestorozhdenie medistogo zolota Zolotaya gora (o "zoloto-rodingitovoi" formatsii) [The gold-bearing gold deposit (about the "gold-rodingite" formation)]. Moscow, Scientific World Publ., 220 p. (In Russian)
- Sustavov S.G., Popov M.P., Ogorodnikov V.N., Khiller V.V. (2014) Bismuth mineralization in the Quater-

- nary deposit of rare-metal pegmatites (Middle Urals). *Vestn. Ural'skogo otd. RMO*< (11). Ekaterinburg, IGG UrB RAS Publ., 98-104. (In Russian)
- Uspenskii N.M. (1938) To the mineralogy of the Emerald Mines. *Zap. VMO*, **67**(3), 481-484. (In Russian)
- Vlasov K.A., Kutukova E.İ. (1960) Izumrudnye kopi [Emerald Mines]. Moscow, Akad. Nauk SSSR Publ., 251 p. (In Russian)
- Watkinson D.H., Heslop J.B., Ewert W.D. (1975) Nickel sulphide-arsenide assemblages associated with uranium mineralization, Zimmer Lake area, Northern Saskatchewan. *Can. Mineral.* **13**, 198-204.
- Yakovlev Yu.N., Dubakina L.S., Bykov V.P. (1972) Finding parkerite in copper-nickel ores of Allarechensky district (Murmansk region). *Dokl. AN SSSR*, **203**(6), 1382-1385. (In Russian)
- Yakovlev Yu.N., Yakovleva A.K. (1974) Mineralogiya i geokhimiya metamorfizovannykh medno-nikelevykh rud (na primere Allarechenskogo raiona) [Mineralogy and geochemistry of metamorphosed copper-nickel ores (on the example of Allarechensky district)]. Leningrad, Science Publ., 330 c. (In Russian)
- Zhernakov V.I. (2009) Emerald Mines of the Urals: Notes on Mineralogy. *Mineralogicheskii al`manakh*, **14**(2), 124 p. (In Russian)
- Zav'yalov E.N., Begizov V.D. (1983) New data on the constitution and nomenclature of bismuth sulphotellurides of the Joseite family. *Zap. VMO*, **112**(5), 589-601. (In Russian)