

© Почетный член Н. Н. МОЗГОВА,\* Ф. ФАРДУСТ,\*\*  
д. чл. Ю. С. БОРОДАЕВ,\*\* д. чл. Н. В. ТРУБКИН\*

## ПЕНТЛАНДИТ ИЗ ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ РЕЙНБОУ И ЛОГАЧЕВ (ИЗОМОРФИЗМ И НЕСТЕХИОМЕТРИЯ)

N. N. MOZGOVA, F. FARDOOST, Yu. S. BORODAEV, N. V. TRUBKIN. PENTLANDITE  
FROM BLACK SMOKERS IN HYDROTHERMAL FIELDS «RAINBOW»  
AND «LOGACHEV» (ISOMORPHISM AND NON-STOICHIOMETRY)

\* Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., 35

\*\* Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119899, Москва, Воробьевы горы; e-mail: nat@star.geal.msu.ru

Chemical compositions were compared for pentlandites from active black smokers «Rainbow» (20 new and 10 published microprobe analyses) and hydrothermal field «Logachev» (Mozgova e. al., 1996). On the contrary to cobalt pentlandite (Co 42.9—53.9, Ni 8.4—12.4, Fe 3.4—5.5, Cu 0.7—9.4) from Logachev, the mere pentlandite (Co 13.9—35.7, Ni 18.3—37.0, Fe 9.5—17.5, Cu 4—8.2) dominates in Rainbow. Statistical treatment of chemical data showed a negative correlation between concentrations of Co and (Fe+Cu) sum in pentlandite from Logachev, but two types of correlation in Rainbow: very strong negative relationship Co—Ni and a subordinated one Co—(Fe+Cu). It means that the ocean-floor pentlandite from different occurrences differs in type of isomorphic replacement. This is in accordance with two trends of isomorphic substitutions established by J. Rilay (1977). Appreciable deviation from the 9 : 8 metals/sulfur ratio was revealed in pentlandite from both occurrences. The interval of deviation is rather small and shifts to the metal-rich side in Logachev, but it is stronger and removed to the metal-deficit side in Rainbow. These findings are consistent with the suggestion of a narrow field of nonstoichiometry in pentlandite. Obtained data are discussed on the base of known ideas about structural peculiarities of these minerals (Prewitt, Rajamani, 1974). It is believed that differences in composition of oceanic pentlandites are related to an extent of maturity of hydrothermal sulfide mounds in the Mid-Atlantic Ridge.

На основании структурного сходства группа пентландита объединяет кубические сульфиды с общей формулой  $AB_8X_8$ , где A = Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb; B = Co, Cu, Fe, Ni; X = S, Se. Кроме «старейшего» и самого распространенного пентландита (открыт в 1856 г.) к ней относятся кобальтпентландит, аргентопентландит, жеффруаит, шадлунит, манганшадлунит (Mandarino, 1999). В качестве потенциального минерального вида предположительно указывается медистая разновидность пентландита (содержание Cu около 7 %) (Чвилева и др., 1988). Как следует из приведенной формулы (в наиболее общем виде — это  $Me_9S_8$ ), минералы группы относятся к соединениям, характеризующимся избытком металлов.

Начиная с первой расшифровки кристаллической структуры синтетического  $Co_9S_8$  (Lindquist e. a., 1936) и при ее дальнейших неоднократных уточнениях, на примере природного пентландита (Fe, Ni) $_9S_8$  (чистые Ni- и Fe-аналоги  $Co_9S_8$  не существуют) было установлено, что основа структуры ( $Fm\bar{3}m$ , Z = 4) представлена плотнейшей кубической упаковкой серы, в которой только половина тетраэдрических и одна восьмая часть октаэдрических пустот заняты ионами металлов. В элементарной ячейке из 36 атомов металлов (при 32 атомов серы) 4 находятся в октаэдрическом окружении серы, 32 — в искаженных тетраэдрах.  $MeS_4$ -тетраэдры объединяются по 8 в кубические кластеры, в которых вследствие наличия связей Me—Me катионы имеют формальную валентность меньше двух (Prewitt, Rajamani, 1974; Wuensch, 1974; Воган, Крейг, 1981, и др.).

Пентландит, являющийся главным источником никеля, образуется в широком температурном диапазоне. С одной стороны, он встречается в высокотемпературных сульфидных медно-никелевых месторождениях типа Норильск-Седбери и в кимбер-

литах Якутии, где температура распада халькопирит-пентландитовых твердых растворов оценивается выше 850 °С, с другой — совместно с пиритом, миллеритом и хизлевудитом образуется ниже 250 °С в серпентинизированных линзах гипербазитов в районе Марбридж (Канада) (Годовиков, 1983).

Несмотря на интенсивные исследования минералов группы пентландита из континентальных месторождений, до сих пор остаются спорные вопросы, касающиеся их конституции. Это относится к представлениям о возможном упорядочении катионов в структуре, об их изоморфных связях, а также о постоянстве или пределах колебаний отношения  $Me : S$ . Подобные разногласия находят отражение в существовании разных типов формул минералов и различных подходов к их номенклатуре и классификации.

В связи со сказанным особый интерес представляет открытая недавно кобальт-никелевая минерализация в подводных гидротермальных сульфидных рудах. Эта минерализация установлена в Срединно-Атлантическом хребте в сульфидных постройках гидротермальных полей Логачев и Рейнбоу, связанных с ультраосновными породами. Сначала в поле Логачев был обнаружен кобальтпентландит, охарактеризованный как типоморфный минерал подобных построек (Mozgova e. a., 1996). В позднее открытом поле Рейнбоу описаны пентландит и миллерит (Bortnikov e. a., 2001; Богданов и др., 2002; Леин и др., 2003, и др.). Все авторы отмечали в этих рудах повышенные содержания  $Co$  и  $Ni$ .

Цель настоящей работы — привести результаты изучения минералов группы пентландита из новых рудопроявлений восточной части поля Рейнбоу (молодые активные черные курильщики «зоны дымов») в сопоставлении с ранее опубликованными данными по полям Рейнбоу и Логачев и оценить соответствие полученных результатов системе общих представлений о конституции пентландитов, сделав акцент на наиболее спорных и неясных моментах.

**Материалы и методы исследования.** Образцы для исследования, переданные В. И. Старостинным, были отобраны им в рейсе 47 научно-исследовательского судна «Академик Мстислав Келдыш» в 2002 г. на участке распространения небольших активных курильщиков с глубины 2276 м. Образцы представляли собой небольшие трубки диаметром до 7 см, отломленные от более крупных активных труб (в длину до полутора метров). Трубы покрыты бурой коркой гидроокислов железа и имеют пустотелые каналы. Из поперечных спилов трубок изготавливались без нагрева полированные шлифы. По минеральному составу различаются медные и цинковые трубы.  $Co-Ni$ -сульфиды обнаружены в медных трубках.

Минералы и их структурно-текстурные соотношения исследовались в отраженном свете под рудным микроскопом и под сканирующим электронным микроскопом (JEM-100C в ИГЕМ РАН, CamScan в МГУ). Химический состав определялся с помощью рентгеноспектрального микроанализатора CAMEBAX-SX-50 (МГУ), а также энергодисперсионного спектрометра Link ISIS на микроскопе JEM-100C (ИГЕМ РАН). Условия измерения на CAMEBAX-SX-50: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 30 нА, стандарты (элемент, линия): чистые металлы ( $Co_{K\alpha}$ ,  $Ni_{K\alpha}$ ,  $Au_{L\alpha}$ ,  $Ag_{L\alpha}$ )  $CuS$  ( $Cu_{K\alpha}$ ),  $FeS$  ( $Fe_{K\alpha}$ );  $ZnS$  ( $Zn_{K\alpha}$ ).

**Полученные результаты.** Медные трубки, в которых встречены  $Co-Ni$ -сульфиды, характеризуются четко проявленной зональностью (Бородаев и др., 2004). Основные зоны, следующие от центрального канала к периферии трубки, таковы: зона, сложенная фазой  $Y$  (близкой к изокубаниту), халькопиритовая, борнитовая и зона сульфидов меди. Ширина зон варьирует от долей до 1 см.  $Co=Ni$ -минералы локализованы вблизи халькопирит-борнитового контакта и в зоне сульфидов меди. Пентландит и кобальтпентландит представлены мелкими (до 10—15 мкм) зернами угловатой формы, приуроченными к прожилкам борнита в халькопирите (рис. 1, а), или отдельными вкрапленниками и тонкими червеобразными выделениями в приконтактных участках тех же минералов (рис. 1, б). В трещинах в халькопирите встречены также прожилки миллерита (рис. 1, в). В отличие от широких колебаний состава пентландитов (см. ниже) состав миллерита почти постоянен и близок к теоретическому. Средние содержания компонентов, по данным 12 рентгеноспектральных анализов миллерита,

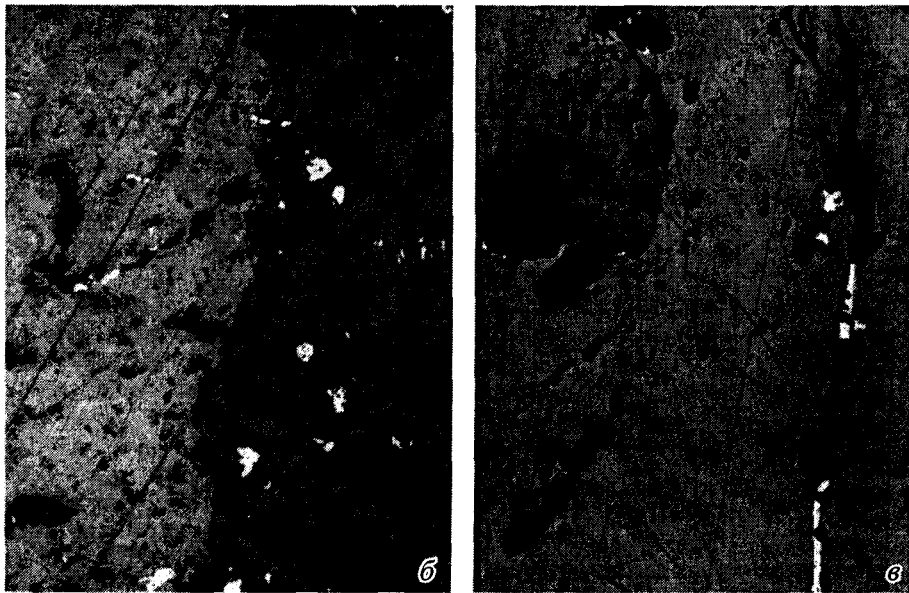


Рис. 1. Зерна Co-Ni-минералов в борните и халькопирите вблизи их контакта (Cu-трубка, Рейнбоу).  
В отраженном свете.

*a* — вкрапленники пентландита и кобальтпентландита (белое) (ан. 28, 29, 30) в борнитовых прожилках (темно-серое), секущих халькопирит (серое). Обр. 4393-1-2. Увел. 145; *b* — вкрапленность пентландита (белое) в борните (темно-серое) (ан. 7, 10, 17, 20) и халькопирите (светло-серое) (ан. 15). Обр. 4412-1-9. Увел. 500; *в* — прожилки миллерита (белое) в халькопирите. В верхнем левом углу зерно магнетита (с высоким рельефом и плохо полированное). Обр. 4407-1-1. Увел. 145.

Fig. 1. Grains of Co-Ni-minerals in bornite and chalcopyrite near their contact (Cu, tube, Rainbow); reflected light,  $\times 145$ —500.

Таблица 1

Химический состав (мас.%) пентландита из Рейнбоу (по данным рентгеноспектрального и энергодисперсионного анализов)

Chemical composition (wt%) of pentlandite from Rainbow (microprobe data)

№	Образец	Ni	Co	Fe	Cu	Ag	Au	S	Сумма
1*	3844-1-1	37.05	13.17	15.33	—	—	—	34.71	100.26
2*	—«—	35.96	15.06	14.85	—	—	—	32.40	98.27
3*	—«—	35.91	14.78	14.81	—	—	—	34.67	100.17
4*	—«—	35.83	17.95	12.47	—	—	—	34.42	100.67
5*	—«—	34.52	15.89	15.64	—	—	—	32.76	98.81
6*	3848-6-13	33.05	22.44	11.90	—	—	—	33.17	99.75
7	4412-1-9	31.82	17.22	15.37	2.51	—	—	33.09	100.01
8	—«—	31.51	19.68	13.20	1.93	046	—	32.38	99.16
9	—«—	31.34	19.29	14.28	2.78	—	—	34.41	102.10
10	4412-1-9	30.66	13.28	15.75	8.02	—	—	30.37	98.37
11	—«—	29.89	21.37	13.32	3.24	—	—	32.90	100.72
12*	3844-1-1	29.88	22.67	12.33	—	—	—	33.47	98.35
13*	—«—	29.51	23.29	12.94	—	—	—	33.09	98.83
14	4412-1-9	29.25	20.49	14.12	4.19	—	—	33.19	101.66
15	—«—	28.85	19.03	16.03	1.82	—	—	31.40	97.13
16	—«—	28.69	21.55	17.52	1.72	—	—	31.88	101.36
17	—«—	28.29	22.01	14.14	2.30	—	—	32.34	99.08
18	—«—	28.03	19.91	17.33	1.55	—	—	32.53	99.35
19	—«—	27.90	21.21	14.82	2.11	—	—	32.04	98.08
20	—«—	27.26	21.89	13.46	2.32	—	—	32.29	97.22
21	—«—	27.18	22.15	16.84	1.45	—	—	33.35	101.54
22	—«—	27.15	23.52	15.75	1.99	—	—	31.80	100.21
23	—«—	27.12	20.36	16.78	1.38	—	—	34.42	100.06
24	—«—	26.71	22.13	14.29	2.18	0.42	—	31.26	96.99
25	3844-1-1	26.57	23.14	15.76	1.47	—	—	32.32	99.26
26*	—«—	26.46	25.79	12.32	—	—	—	33.90	98.42
27*	4393-1-2	23.69	29.76	11.90	—	—	—	34.08	99.43
28	—«—	21.09	29.97	10.81	4.84	0.02	0.13	33.25	100.11
29	—«—	19.73	35.67	9.68	2.09	0.06	0.09	33.57	100.89
30	—«—	18.28	35.17	9.51	3.25	—	—	32.60	98.81

Примечание. Здесь и в табл. 2 \* — анализы по Ю. А. Богданову и др., 2002. № 1—28 — пентландит, № 29—30 — кобальтпентландит.

следующие (мас.%): Ni 58.36, Co 5.10, Fe 1.60, Cu 0.25; сумма 99.95. Примеси кобальта колеблются от 3.39 до 7.07 мас.%, железа — от 0.37 до 4.20 мас.%. В четырех анализах обнаружено присутствие меди (от 0.35 до 1.12 мас.%). В некоторых зернах отмечены незначительные примеси Cu и Ag.

Результаты исследования химического состава пентландитов из Рейнбоу в сопоставлении с опубликованными ранее анализами приведены в табл. 1, где они размещены в порядке снижения содержания никеля. Из этих данных следует, что пентландиты в Рейнбоу характеризуются существенными колебаниями состава. Помимо серы, количество которой меняется от 30.37 до 34.71 мас.%, основными компонентами являются Co и Ni, содержания которых варьируют в значительно большем диапазоне (мас.%): Co 13.17—35.67, Ni 18.28—37.05; железо присутствует в подчиненных количествах (9.51—17.52), а медь (1.38—8.02) обнаружена приблизительно в двух третях анализов. Из элементов-примесей в единичных анализах встречены серебро (до 0.46 мас.%) и золото (до 0.13 мас.%).

Пересчет анализов проводился из расчета 17 атомов в формуле минерала и на 8 атомов S (табл. 2). Результаты показали, что в большинстве случаев величина (Ni+Fe+Cu) превышает коэффициент в формуле минерала для Co (отношение (Ni+Fe+Cu) : Co меняется от 1.22 до 4.13). И лишь в двух анализах (№ 29 и 30) кобальт преобладает [отношения (Ni+Fe+Cu) : Co равны соответственно 0.90 и 0.89]. При этом отношение Ni : Fe всегда >1 (от 1.28 до 2.73).

Учитывая рекомендации Комиссии по новым минералам и названиям минералов ММА о 50 %-ной границе для выделения минеральных видов в изоморфных рядах (Nickel, 1992) и принятую схему изоморфизма для пентландита  $\text{Co}_9\text{S}_8\text{—Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$  (Rajamani, Prewitt, 1973; Воган, Крейг, 1981, и др.; см. ниже в обсуждении), 28 проанализированных минеральных зерен отнесены к пентландиту, а 2 — к кобальтпентландиту. Следует особо отметить ан. № 10 с максимальным количеством меди (8.02 мас.%). При пересчете он дает формулу  $\sim\text{Cu}_{1.0}(\text{Ni}_{4.2}\text{Fe}_{2.3}\text{Co}_{1.8})_{8.3}\text{S}_{7.7}$ . Принимая во внимание присутствие подобных составов и в материалах из поля Логачев (ан. 1 и 2; Mozgova e. a., 1996), можно присоединиться к высказанному ранее предположению (Чвилева и др., 1988) о том, что они относятся к самостоятельному минералу в группе пентландита.

Статистическая обработка всех тридцати анализов из Рейнбоу (табл. 3) показала отрицательные корреляции между кобальтом и никелем (высокая) и между кобальтом и железом (значимая, но менее сильная).

Эти данные отличаются от зависимостей, полученных ранее для кобальтпентландита из поля Логачев, где при составе (мас.%): Co 42.9—53.9, Ni 8.4—12.4, Fe 3.4—5.5, Cu 0.7—9.4, S 31.6—32.9 установлена отрицательная связь между железом и кобальтом, а корреляция кобальт—никель отсутствует (Mozgova e. a., 1996).

Дополнительные детали тех же зависимостей наглядно проявляются при графическом отображении результатов пересчета анализов. Для Рейнбоу (рис. 2, а) относительно плавное снижение значения коэффициента никеля в формуле сопровождается возрастанием количества кобальта, но эта зависимость осложнена мелкими флуктуациями на кривой кобальта, отражающими обратную корреляцию с содержанием (Fe+Cu). В то же время на графике, построенном по опубликованным данным для кобальтпентландита из Логачева, наблюдается лишь обратная корреляция между Co и (Fe+Cu) при индифферентном поведении кривой Ni (рис. 2, б).

Выявленным связям отвечает распределение анализов на тройной диаграмме Co-Ni-(Fe+Cu), где в отличие от состава пентландитов из Рейнбоу, располагающихся в виде полосы, параллельной стороне Co-Ni-диаграммы, точки составов кобальтпентландита из поля Логачев линейно вытягиваются параллельно стороне Co-(Fe+Cu) (рис. 3). Можно отметить, что нанесенные на диаграмму точки анализов миллерита из Рейнбоу, проанализированного в тех же условиях, что и пентландиты, располагаются кучно вблизи точки теоретического состава.

Установленные зависимости, очевидно, свидетельствуют о различиях в характере изоморфных замещений в рассматриваемых минералах. В пентландитах Рейнбоу основную роль играет изоморфизм между Co и Ni при подчиненном значении замещения  $\text{Co} \leftrightarrow (\text{Fe}+\text{Cu})$  (точки анализов располагаются в виде полосы). В образцах из Логачева изоморфизм преимущественно происходит по схеме  $(\text{Co} \leftrightarrow (\text{Fe}+\text{Cu}))$ .

Колебания состава океанических пентландитов проявляются также в вариациях отношения  $\text{Me} : \text{S}$ . Оно отклоняется от стехиометрического соотношения 9 : 8 как в сторону избытка металлов (преимущественно), так и в сторону их недостатка. Это можно показать в обобщенной формуле путем добавления величины  $x$  к суммарному коэффициенту металлов —  $\text{Me}_{9 \pm x}\text{S}_8$ . Для сравнительной оценки степени нестехиометрии пентландита из руд полей Рейнбоу и Логачев были получены значения  $x$  из пересчетов анализов на 8 атомов серы (табл. 2). В пентландите из Рейнбоу разброс этих отклонений составляет от -0.66 до +0.76, в кобальтпентландите из Логачева — от -0.17 до +0.30. Распределение полученных данных на гистограмме (рис. 4) отчетливо показывает, что в поле Логачев кобальтпентландит, характеризующийся, как сказано выше, только одним типом изоморфизма  $\text{Co} \leftrightarrow (\text{Fe}+\text{Cu})$ , имеет гораздо меньший ин-

Таблица 2

Коэффициенты в формулах и их соотношения (пересчеты анализов из табл. 1)  
 Formula coefficients and their relations (results of calculation of analyses from table 1)

№	Ni	Co	Fe	Cu	Ag	Au	ΣMe	S	$x$ из Me <sub>9</sub> ± xS <sub>8</sub>	Ni : Fe	(Ni+Fe+ +Cu) : Co
1*	4.85	1.72	2.11	—	—	—	8.68	8.32	-0.66	2.30	4.05
	4.66	1.65	2.03	—	—	—	8.34	8			
2*	4.86	2.02	2.11	—	—	—	8.99	8.01	-0.02	2.30	3.45
	4.85	2.02	2.15	—	—	—	8.98	8			
3*	4.71	1.93	2.04	—	—	—	8.68	8.32	-0.66	2.31	3.50
	4.53	1.86	1.69	—	—	—	8.34	8			
4*	4.69	2.34	1.72	—	—	—	8.75	8.25	-0.52	2.73	2.74
	4.55	2.27	1.66	—	—	—	8.48	8			
5*	4.63	2.13	2.20	—	—	—	8.96	8.04	-0.04	2.10	3.21
	4.60	2.11	2.19	—	—	—	8.91	8			
6*	4.37	2.96	1.65	—	—	—	8.97	8.03	-0.06	2.65	2.03
	4.35	2.94	1.65	—	—	—	8.94	8			
7	4.22	2.28	2.14	0.31	—	—	8.96	8.04	-0.09	1.72	2.39
	4.20	2.26	2.13	0.31	—	—	8.91	8			
8	4.24	2.64	1.87	0.24	0.03	—	9.02	7.98	+0.03	2.27	2.41
	4.25	2.64	1.87	0.24	0.03	—	9.03	8			
9	4.06	2.49	1.95	0.33	—	—	8.83	8.17	-0.35	1.78	2.55
	3.98	2.44	1.91	0.33	—	—	8.65	8			
10	4.22	1.82	2.28	1.02	—	—	9.34	7.66	+0.76	1.85	4.13
	4.41	1.90	2.38	1.07	—	—	9.76	8			
11	3.96	2.82	1.85	0.40	—	—	9.02	7.98	+0.05	2.14	2.20
	3.97	2.83	1.86	0.04	—	—	9.05	8			
12*	4.01	3.03	1.74	—	—	—	8.78	8.22	-0.46	2.30	1.90
	3.90	2.95	1.69	—	—	—	8.54	8			
13*	3.95	3.11	1.82	—	—	—	8.88	8.12	-0.24	2.17	1.86
	3.90	3.06	1.80	—	—	—	8.76	8			
14	3.84	2.68	1.95	0.51	0.03	—	9.01	7.99	+0.03	1.56	2.35
	3.85	2.69	1.95	0.51	0.03	—	9.03	8			
15	3.96	2.60	2.31	0.23	—	—	9.11	7.89	+0.23	1.71	2.50
	4.02	2.64	2.34	0.23	—	—	9.23	8			
16	3.80	2.84	2.44	0.21	—	—	9.28	7.72	+0.62	1.43	2.27
	3.93	2.94	2.50	0.22	—	—	9.62	8			
17	3.80	2.65	2.00	0.29	—	—	9.04	7.96	+0.08	1.66	2.30
	3.82	2.96	2.01	0.29	—	—	9.08	8			
18	3.75	2.65	2.44	0.19	—	—	9.03	7.97	+0.07	1.43	2.41
	7.76	2.66	2.45	0.19	—	—	9.07	8			
19	3.79	2.87	2.12	0.26	—	—	9.04	7.96	+0.08	1.59	2.15
	3.80	2.88	2.12	0.27	—	—	9.08	8			
20	3.72	2.98	1.93	0.29	—	—	9.93	8.07	-0.16	1.71	1.99
	3.69	2.95	1.91	0.29	—	—	8.84	8			
21	3.56	2.89	2.32	0.18	0.04	—	9.00	8.00	-0.01	1.42	2.10
	3.56	2.89	2.32	0.18	0.04	—	8.99	8			
22	3.63	3.13	2.21	0.25	—	—	9.22	7.78	+0.48	1.48	1.195
	3.73	3.22	2.28	0.25	—	—	9.48	8			
23	3.56	2.67	2.32	0.17	—	—	8.72	8.28	-0.58	1.53	2.27
	3.44	2.57	2.24	0.16	—	—	8.42	8			
24	3.68	3.04	2.07	0.28	0.03	—	9.10	7.90	+0.23	1.57	1.98
	3.73	3.08	2.10	0.28	0.03	—	9.23	8			
25	3.56	3.09	2.22	0.18	—	—	9.06	7.94	+0.13	1.48	1.93
	3.59	3.12	2.24	0.18	—	—	9.13	8			

Таблица 2 (продолжение)

№	Ni	Co	Fe	Cu	Ag	Au	ΣMe	S	$\frac{x}{Me_9 \pm xS_8}$	Ni : Fe	(Ni+Fe+Cu) : Co
26*	3.54	3.43	1.73	—	—	—	8.70	8.30	-0.61	2.05	1.54
	3.41	3.31	1.67	—	—	—	8.39	8			
27*	3.14	3.93	1.66	—	—	—	8.79	8.27	-0.56	1.89	1.22
	3.04	3.80	1.60	—	—	—	8.44	8			
28	2.81	3.97	1.51	0.60	—	—	8.90	8.10	-0.22	1.33	1.24
	2.77	3.92	1.49	0.59	—	—	8.78	8			
29	2.60	4.69	1.34	0.26	—	—	8.89	8.11	-0.22	1.62	0.90
	2.57	4.62	1.32	0.25	—	—	8.78	8			
30	2.47	4.73	1.35	0.40	—	—	8.95	8.05	-0.11	1.41	0.89
	2.45	4.70	1.34	0.40	—	—	8.89	8			

Примечание. Верхняя строка в каждом анализе — пересчет на 17 атомов, нижняя — на 8 атомов S.

тервал колебаний отношения Me : S и он сдвинут в сторону избытка металлов. В Рейнбоу, где в богатом никелем пентландите проявлены два типа замещений, Ni ↔ Co и Co ↔ (Fe+Cu), разброс значений намного шире и он смещен в область недостатка металлов.

**Обсуждение.** В свете полученных данных о пентландите из современных подводных гидротермальных рудопроявлений рассмотрим некоторые основные вопросы конституции этого минерала, возглавляющего данную группу.

Усилиями многих исследователей пентландита в континентальных месторождениях и при экспериментальном изучении соответствующих систем (в последние десятилетия — с интенсивным использованием локальных рентгеноспектральных микроанализаторов) показано, что минерал характеризуется обширной областью составов в системе Ni—Fe(Cu)—Co—S.

В связи с широкими вариациями состава минералов группы пентландита предпринимались разные попытки их классификации, в основу которых брались содержания или соотношения маркирующих металлов. Так, Н. Н. Шишкин и соавторы (1974) предлагали различать по содержанию кобальта две разновидности: высококобальтовый (Co > 10 ат.% от суммы металлов) и доминирующий в обработанных ими 450 анализах низкокобальтовый пентландит (Co < 10 ат.%). Последний по отношению Ni : Fe делился на три разновидности: никелистый пентландит (Ni : Fe > 1.30), собственно пентландит (Ni : Fe от 0.90 до 1.30) и железистый пентландит (Ni : Fe < 1.90). Д. Харрис и Е. Никель выделяли по количеству кобальта собственно пентландит (Co < 10 мас.%), кобальтистый пентландит (Co от 12 до 14 мас.%) и кобальтпентландит (Co > 20 мас.%) (Harris, Nickel, 1973). Хотя эти классификации базирова-

Таблица 3

Коэффициенты корреляции между концентрациями элементов в пентландите из Рейнбоу  
Correlation coefficients between concentrations of elements in pentlandite from Rainbow

Элемент	Ni	Co	Fe	Cu	S
Ni	1	-0.92	0.43	0.06	0.36
Co		1	-0.68	-0.15	-0.24
Fe			1	-0.21	-0.18
Cu				1	-0.44
S					1

Примечание. На основе 30 анализов. С 95 %-ной доверительной вероятностью коэффициенты корреляции, превышающие значение 0.25 (по абсолютной величине), являются значимыми.

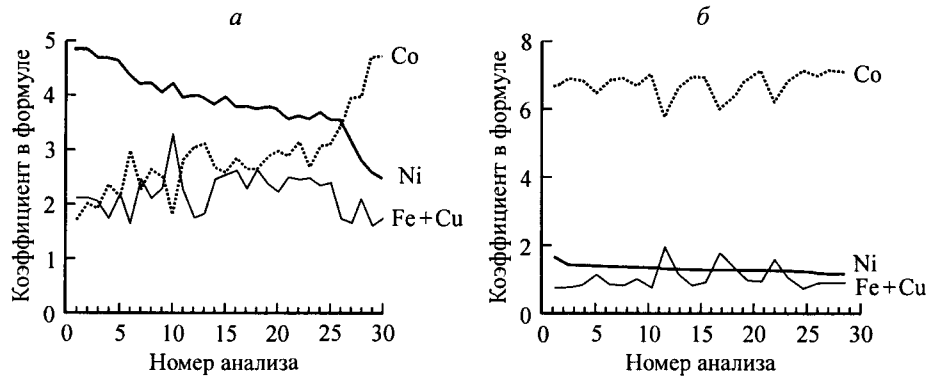


Рис. 2. Соотношение основных элементов в проанализированных зернах пентландита и кобальтпентландита из Рейнбоу (а) и Логачева (б).

Анализы расположены в порядке возрастания содержания Ni.

Fig. 2. Relationship of major elements in analyzed grains of pentlandite and cobalt pentlandites from Rainbow (a) and Logachev (b).

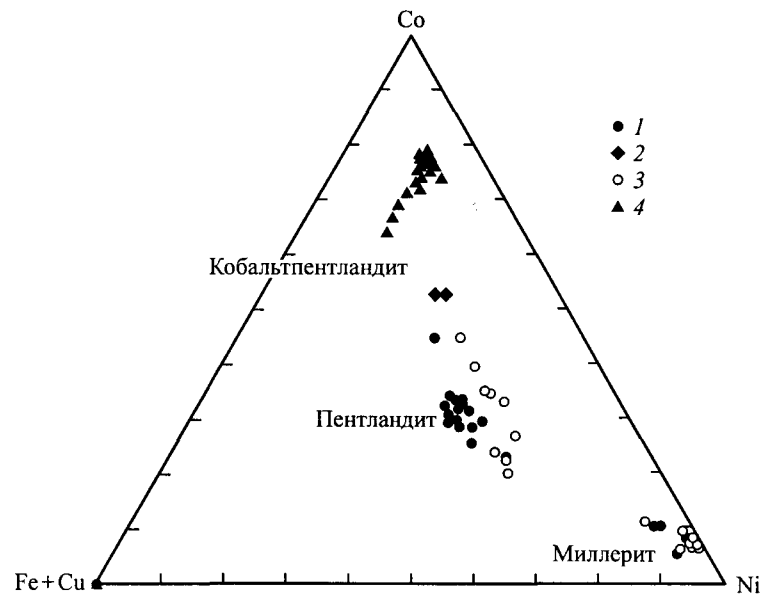


Рис. 3. Распределение составов минералов из подводных сульфидных руд на диаграмме Co-Ni-(Fe+Cu).

1—3 — Рейнбоу: 1 — пентландит; 2 — кобальтпентландит (данные авторов); 3 — пентландит (Богданов и др., 2002); 4 — Логачев: кобальтпентландит (Mozgova e. a., 1996).

Fig. 3. Distribution of mineral compositions from submarine massive sulfide ores on the Co-Ni-(Fe+Cu)-diagram.



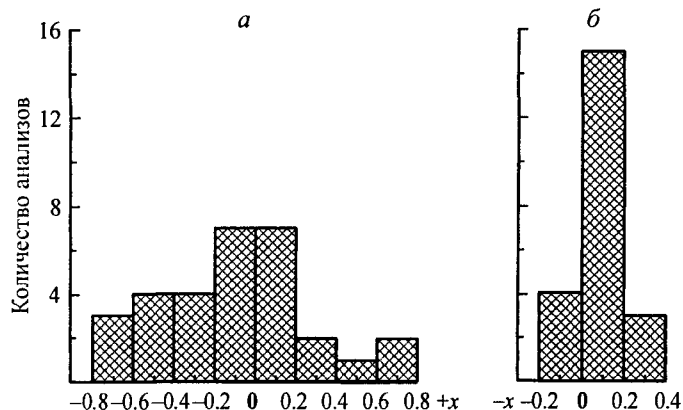


Рис. 4. Интервалы нестехиометрии и частота встречаемости коэффициента  $\pm x$  в формуле  $Me_{9\pm x}S$ .

*a* — Рейнбоу, *б* — Логачев.

Fig. 4. Intervals of non-stoichiometry and the frequency distribution of coefficient  $\pm x$  values in formula  $Me_{9\pm x}S$ : *a* — Rainbow, *б* — Logachev.

лись на большом аналитическом материале, распространения они не получили. Очевидно, для разработки классификации в данной области составов системы Ni—Fe(Cu)—Co—S необходимо выяснение особенностей изоморфизма в ней, чтобы руководствоваться рекомендациями Комиссии по новым минералам и названиям минералов ММА (Nickel, 1992).

Несмотря на длительную историю исследования пентландита, до сих пор сохранились разные толкования его состава, что отмечалось еще 50 лет назад (Елисеев, 1955). Это находит отражение в разнообразии формул минерала, приводимых в современной литературе (табл. 4). После неоднократных расшифровок и уточнений структуры первоначальная формула пентландита (Fe, Ni)S с простым отношением металлов и серы, существовавшая до второй половины прошлого столетия, по аналогии с синтетическим  $Co_9S_8$  сменилась формулой  $(Fe, Ni)_9S_8$  с избытком суммы металлов относительно серы. Последнее в настоящее время признается всеми авторами. Разногласия и неопределенность остаются в представлениях об упорядочении, изоморфных замещениях и нестехиометрии в пентландите, что осложняется возможностью размещения разных металлов по двум типам позиций в структуре.

Уже полвека назад на основе химических различий Fe и Ni высказывались соображения об упорядоченном распределении этих элементов в тетраэдрических позициях, что нашло отражение в формуле  $Fe_4^{IV}Ni_4^{IV}(CoNi, Fe)_{от 0 до 1}S_8$  (Елисеев, 1955). В то же время в формулах пентландита,  $Ni(Fe, Ni, Co)_8S_9$  и кобальтпентландита  $Co(Co, Ni, Fe)_8S_9$  (Чвилева и др., 1988), где один преобладающий катион выносится за скобки (в октаэдрическую позицию), а остаток вместе с другими металлами относится к тетраэдрически координированным элементам, предполагается другой тип упорядочения. Согласно же неоднократным спектроскопическим исследованиям эффекта Мессбауэра, было показано, что железо в природном пентландите обнаруживает тенденцию к упорядочению расселения преимущественно в октаэдрических позициях, хотя отжиг при 200 °C вызывает предпочтительную миграцию этого металла в тетраэдры (Кнор е. а., 1970; Wuensch, 1974; Воган, Крейг, 1981, и др.).

Как следует из данных табл. 4, многие авторы, в том числе и в минералогических справочниках, приводят химические формулы пентландита, отражающие постоянные отношения Me : S, хотя в литературе по этому вопросу имеются разные мнения. Большинство авторов (Curlook, Pidgeon, 1953; Елисеев, 1955; Stumpfl, Clark, 1964; Кнор е. а., 1965; Shewman, Clark, 1970; Годовиков, 1983, и др.) указывают, что и в природном, и в синтетическом пентландите отношение Me : S обычно незначительно отклоняется в сторону дефицита серы. Однако неоднократно высказывалось опасение

Некоторые формулы пентландита, используемые в современной литературе  
 Selected formulae of pentlandite used in modern publications

Формула	Авторы	Примечание
$\text{Fe}_4^{\text{IV}}\text{Ni}_4^{\text{IV}}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_{\text{от } 0 \text{ до } 1}\text{S}_8$	Елисеев, 1955	IV — тетраэдрическая координация
$(\text{Fe}, \text{Ni})\text{S}$	Рамдор, 1962	Химическая
$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$	Минералы, 1960; Anthony e. a., 1990; Mandarin, 1999 и др.	С учетом структурных данных
$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$		Наиболее часто используемая
$[\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}](\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \square)_8\text{S}_8$	Prewitt, Rajamani, 1973; Воган, Крейг, 1981	$\square$ — вакансии в позициях $\text{Ni}^{\text{IV}}$ (в богатых Ni) или дополнительные атомы $\text{Fe}^{\text{IV}}$ (в богатых Fe)
$\text{Fe}_4\text{Ni}_4(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_{\leq 1}\text{S}_8$	Годовиков, 1983	Отвечает составу многих классических пентландитов
$\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_8\text{S}_8$	Чвилева и др., 1988	Пентландит
$\text{Co}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_8\text{S}_8$		Кобальтпентландит
$\text{Fe}_5\text{Ni}_4\text{S}_8$	Булах и др., 2003	Пентландит

(Harris, Nickel, 1972; Шишкин и др., 1974, и др.), что колебания во многом могут объясняться недостаточной точностью определения серы.

Особенности изоморфных замещений в структуре пентландита обсуждались с позиций химических связей и электронных взаимодействий (Prewitt, Rajamani, 1974; Воган, Крейг, 1981). Прежде всего было обращено внимание на отсутствие в природе крайних членов  $\text{Ni}_9\text{S}_8$  и  $\text{Fe}_9\text{S}_8$  и на ограниченность индивидуальных замещений кобальта никелем или железом (Кнор, Ibrahim, 1961). В то же время при их совместном присутствии наблюдается полный изоморфный ряд  $\text{Co}_9\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$ , о чем свидетельствует группировка большинства точек анализов вдоль данного сечения на диаграмме  $\text{Fe}_9\text{S}_8\text{—Co}_9\text{S}_8\text{—Ni}_9\text{S}_8$  (Rajamani, Prewitt, 1973). Эта схема изоморфизма является основополагающей для пентландита и кобальтпентландита. В качестве примера можно привести кобальтсодержащий пентландит магматического происхождения из Бушвельда (Ю. Африка), где Co замещается Fe и Ni практически в равной пропорции: на основе 1306 анализов пентландита установлены коэффициенты корреляции  $\text{Co-Fe} = -0.962$  и  $\text{Co-Ni} = -0.983$  (Merkle, von Gruenewaldt, 1986).

В качестве возможной причины, определяющей характер изоморфизма в структуре пентландита, указывалось на необходимость сохранения фиксированного числа  $d$  электронов в кубическом кластере  $\text{MeS}_4$ -тетраэдров (Prewitt, Rajamani, 1974). Данное условие выполняется при замещении в тетраэдрах  $\text{Co}(d^7)$  равными количествами железа и никеля:  $[\text{Fe}^{2+}(d^6) + \text{Ni}^{2+}(d^8)]/2$ , что дает те же  $7d$  электронов, как у кобальта. Это и определяет существование полного изоморфного ряда  $\text{Co}_9\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$ . В случае неравных соотношений Fe и Ni в пентландите при  $\text{Ni} : \text{Fe} > 1$  необходимое число электронов в кластере может сохраняться за счет перехода никеля в октаэдрическую позицию с образованием вакансий в тетраэдрах; при  $\text{Fe} : \text{Ni} > 1$  то же достигается вхождением дополнительного количества железа в пустующие тетраэдрические позиции кластера. В результате авторами была предложена структурная формула  $[\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}](\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \square)_8\text{S}_8$ , где  $\square$  — вакансии в тетраэдрических позициях Ni или дополнительные атомы Fe в кластерах. Таким образом, теоретически была показана возможность существования не только изоморфной схемы  $\text{Co}_9\text{S}_8 \leftrightarrow \text{Ni}_{4.5}\text{Fe}_{4.5}\text{S}_8$ , но и преимущественное замещение кобальта никелем или железом при соответствующем перераспределении металлов по двум структурным позициям. Авторы также отмечают, что добавление металла или образование вакансий обуславливают нестехиометрию пентландита.

С этой теоретической схемой изоморфизма согласуются установленные в минералах группы пентландита зависимости. Так, два тренда изоморфизма по схемам  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Fe}$  и  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Ni}$  были выявлены при обработке опубликованных данных по составу пентландита (Riley, 1977). Первый характерен для пентландита из серпентинитов и гидротермальных жил; второй — для образцов из метаморфизованных колчеданных руд Скандинавии. Как показали наши исследования, два типа изоморфизма присутствуют и в изученных пентландитах из современных океанических гидротермальных образований: в кобальтпентландите из неактивного рудного поля Логачев наблюдаются замещения  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Fe}$ , тогда как в пентландитах из молодых активных труб в поле Рейнбоу доминируют замещения  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Ni}$  с количественно подчиненным изоморфизмом по схеме  $\text{Co} \leftrightarrow \text{Fe}$ . В соответствии с этим в более никелистых образцах из Рейнбоу по сравнению с кобальтпентландитом из Логачева (количество Ni 2.5—4.7 против 1.1—1.4 формульных единиц) большая часть анализов (18 из 30) характеризуется дефицитом металлов относительно стехиометрического соотношения  $\text{Me} : \text{S} = 9 : 8$  (табл. 2 и рис. 4).

С учетом схемы, предложенной Прюитом и Раджамани (Prewitt, Rajamani, 1974), становится понятным неоднократно отмечавшееся в литературе возрастание параметров элементарной ячейки пентландита с увеличением количества железа — это вызывается вхождением дополнительного железа в тетраэдрические позиции. Согласно Дж. Рили (Riley, 1977), при увеличении количества Fe от 0.7 атома в формуле (5 мас.%) до 6 (43.1 мас.%) параметр  $a$  соответственно возрастает с 9.96 до 10.17 Å.

Таким образом, теоретическое рассмотрение К. Прюитом и В. Раджамани структуры пентландита показывает важное регулирующее влияние кубического кластера металлов на особенности изоморфизма в этих минералах. В этом отношении данная структура может быть показательной.

Большой минералогический интерес пентландит вызывает в связи с тем, что он является стабильным компонентом многих сульфидных ассоциаций и чутко реагирует на изменение условий. Закономерные вариации отношения Ni : Fe в пентландите в зависимости от парагенезиса отмечались неоднократно как при экспериментальных исследованиях (Misra, Fleet, 1973; Vaughan, Craig, 1997, и др.), так и в природных ассоциациях (Шишкин и др., 1974; Riley, 1977; Merkle, Von Gruenewaldt, 1986; Дистлер и др., 1988, и др.). Было показано, что в кобальтсодержащем пентландите количество кобальта связано с ассоциацией минерала (Lindahl, 1973): когда пентландит встречается вместе с линнеитом и арсенидами кобальта, содержание Co в нем составляет более 80 ат.% от суммы металлов; в ассоциации пирротин—халькопирит—кубанит—сфалерит — 50—80 ат.%, в кобальт-никелевых рудах с доминирующим парагенезисом пирротин—пирит—халькопирит — 10—55 ат.%. Содержание Co в нормальном «классическом» пентландите обычно ниже 10 ат.%.

В этом отношении результаты исследования океанического пентландита занимают несколько особое место. Оба подводных месторождения, из которых изучен пентландит, связаны с ультраосновными породами. От подводных руд на базальтовых субстратах они отличаются рядом типоморфных особенностей. Одна из них — присутствие аксессуарных минералов Co и Ni. Минеральная ассоциация, вмещающая Co-Ni-минерализацию, в гидротермальных полях Логачев и Рейнбоу почти одинакова: это халькопирит, борнит и сульфиды меди. В поле Логачев она дополняется находящимся в тех же образцах изокубанитом; в исследованной медной трубке из Рейнбоу присутствуют близкая к изокубаниту фаза Y и миллерит. Несмотря на указанное сходство, кобальтпентландит в поле Логачев содержит 64—79 ат.% Co, а пентландит из Рейнбоу — лишь 20—53 ат.% Co. Первый интервал лежит в пределах, указанных выше для континентальной ассоциации с кубанитом, второй — для ассоциации пирротин—пирит—халькопирит.

Можно предполагать, что установленные различия в составе пентландита в какой-то мере связаны с возрастом, активностью и степенью зрелости полей Логачев и Рейнбоу. По этим параметрам они значительно различаются. Возраст поля Логачев достигает 66.5 тыс. лет, оно в основном неактивно и характеризуется высокой степе-

нюю зрелости. Свидетельства последнего — медная специализация руд и обильные признаки их посткристаллизационной переработки, которые включают разнообразные многоступенчатые структуры распада изокубанитовых и борнитовых твердых растворов (интервал температур ~250—40 °С). Большая зрелость сульфидных образований в поле Логачев приближает их к континентальным рудам, в связи с чем зависимость состава пентландита от парагенезиса в нем достаточно близка к закономерностям, установленным для парагенезисов на континенте.

Участок поля Рейнбоу («зона дымов»), где были взяты образцы для исследования, наоборот, характеризуется высокой активностью черных курильщиков, которые появились лишь в последние 3—4 года. Среди трубок различаются как медные, так и цинковые типы, в которых распады твердых растворов системы Cu—Fe—S проявлены гораздо менее интенсивно и наряду с распавшимся изокубанитовым раствором встречается гомогенный изокубанит (Мозгова и др., 2000; Бородаев и др., 2004). Возможно, что пролонгированное поступление горячих флюидов вызывает здесь эффект отгонки от канала кобальта («зонная чистка»), который локализуется в виде Co-Ni-минералов в периферийных частях труб при встрече с просачивающейся снаружи морской водой. Явления «зонной чистки» в сульфидных трубах, определяющие концентрически зональное распределение кобальта с обогащением периферических зон курильщиков, известны по результатам исследования методом нейтронно-активационной бета-автордиографии (Жмодик и др., 2001). Все это свидетельствует о продолжающемся неустойчивом активном развитии и становлении сульфидных трубок, что, возможно, объясняет отклонения от закономерностей, известных в континентальных Co-Ni-ассоциациях. В заключение следует отметить, что описанные находки океанического пентландита следует рассматривать как новый генетический тип месторождений этого минерала. Таким образом, диапазон условий образования минералов пентландитовой группы расширяется от магматических сульфидных медно-никелевых месторождений типа Норильск-Седбери до сравнительно низкотемпературных ассоциаций в подводных сульфидных рудах, возникающих в результате посткристаллизационных преобразований под влиянием поступающих флюидов и окружающей морской воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 01-05-64679) и Министерства науки и технологии РФ (Проект № 3.2.2. Федеральная программа «Мировой Океан»).

Авторы выражают признательность профессору А. Г. Булаху за конструктивную критику и ценные советы, а также доктору Эрнсту Никелю за полезное обсуждение номенклатуры минералов группы пентландита.

#### Список литературы

- Богданов Ю. А., Бортников Н. С., Викентьев И. В. и др. Минералого-геохимические особенности гидротермальных сульфидных руд и флюида поля Рейнбоу, ассоциированного с серпентинитами, Срединно-Атлантический хребет (36° 14' с. ш.) // Геология рудных месторождений. 2002. Т. 44. № 6. С. 510—542.
- Бородаев Ю. С., Мозгова Н. Н., Габлина И. Ф. и др. Зональные трубки черных курильщиков из гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет 36° 14' с. ш.) // Вестник МГУ. Сер. Геология. 2004. № 3.
- Булах А. Г., Золотарев А. А., Кривовичев В. Г. Классификация, формулы и структуры минералов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2003. 151 с.
- Воган В., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир, 1981. 575 с.
- Годовиков А. А. Минералогия. М.: Недра, 1983. 647 с.
- Дистлер В. В., Гроховская Т. Л., Евстигнеева Т. Л. и др. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1988. 232 с.
- Елисеев Э. Н. О составе и кристаллической структуре пентландита // ЗВМО. 1955. № 1. С. 53—62.
- Жмодик С. М., Лисицын А. П., Симонов В. А. и др. Пространственное распределение Au в образцах океанических гидротермальных сульфидных руд (поля Логачев и Брокен Спур, САХ) // Металлогения древних и современных океанов-2001. Миасс, 2001. С. 61—67.
- Леин А. Ю., Черкашев Г. А., Ульянов А. А. и др. Минералогия и геохимия сульфидных руд полей Логачев-2 и Рейнбоу: черты сходства и различия // Геохимия. 2003. № 3. С. 304—328.

- Мозгова Н. Н., Бородаев Ю. С., Габлина И. Ф. и др.* Исокубанит из сульфидных руд гидротермального поля Рейнбоу (Срединно-Атлантический хребет, 36° 14' с. ш.) // ЗВМО. **2002.** № 5. С. 61—70.
- Минералы.* Справочник. М.: АН СССР, **1960.** Т. I. 617 с.
- Рамдор П.* Рудные минералы и их сростания. М.: ИЛ, **1962.** 1132 с.
- Чылева Т. Н., Безмертная М. С., Спиридонов Э. М. и др.* Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. М.: Недра, **1988.** 504 с.
- Шишкин Н. Н., Карпенков А. М., Кулагов Э. А., Мутенков Г. А.* О классификации минералов группы пентландита // ДАН АН СССР. **1974.** Т. 217. № 1. С. 194—197.
- Antony J. W., Bideaux R. A., Bladh K. W., Nichols M. C.* Handbook of mineralogy. Vol. I. Elements, sulfides, Sulfosalts // Miner. Data Publishing: Tucson, Arizona, **1990.** 588 p.
- Bortnikov N. S., Vikentyev I. V., Apollonov V. N. e. a.* The Rainbow serpentinite—related hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, 36° 14' N: Mineralogical and geochemical features // Miner. deposits at the beginning of the 21<sup>st</sup> Century. **2001.** P. 265—268.
- Curlook W., Pidgeon L. M.* The Co—Fe—S system // Canad. Inst. Mining Metall. Bull. **1953.** Vol. 46. P. 297—301.
- Harris D. C., Nickel E. H.* Pentlandite compositions and associations in some mineral deposits // Canad. Miner. **1972.** Vol. 11. P. 861—878.
- Knop O., Huang C., Woodhams F. W. D.* Chalcogenides of the transition elements. VII. A Mössbauer study of pentlandite // Am. Miner. **1970.** Vol. 55. P. 1115—1130.
- Knop O., Ibrahim M. A.* Chalcogenides of the transition elements. II. Existence of the  $\pi$  phase in the  $M_9S_8$  section of the system Fe—Co—Ni—S // Canad. J. Chem. **1961.** Vol. 39. P. 297—317.
- Knop O., Ibrahim M. A., Sutarno.* Chalcogenides of the transition elements. IV. Pentlandite, a natural phase // Canad. Miner. **1965.** Vol. 8. P. 291—316.
- Lindahl I.* Cobalt pentlandite from Kongsfjell, Norway and Birtvarre, northern Troms // Norges Geol. Unders. **1973.** N 294. P. 9—19.
- Lindquist M., Lindquist D., Westgren A.* The crystal structure of  $Co_9S_8$  and of pentlandite  $(Ni, Fe)_9S_8$  // Svensk Kem. Tidskr. **1936.** Vol. 48. N 7. P. 156—160.
- Mandarino J. A.* Fleischer's glossary of mineral species, Tucson, Arizona, **1999.** Eight ed. 225 p.
- Merkle R. K. W., Von Gruenewaldt G.* Compositional variation of Co-rich pentlandite: relation to the evolution of the upper zone of the Western Bushveld complex, South Africa // Canad. Miner. **1986.** Vol. 24. P. 529—546.
- Misra K. C., Fleet M. E.* The chemical compositions of synthetic and natural pentlandite assemblages // Econ. Geol. **1973.** Vol. 68. P. 518—539.
- Mozgova N. N., Krasnov S. G., Batuyev B. N. e. a.* The first report of cobalt pentlandite from a Mid-Atlantic Ridge hydrothermal deposit // Canad. Miner. **1996.** Vol. 34. P. 23—38.
- Nickel E. H.* Solid solutions in mineral nomenclature // Canad. Miner. **1992.** Vol. 30. P. 231—234.
- Prewitt C. T., Rajamani V.* Electron interaction and chemical bonding in sulfides // Sulfide mineralogy. Mineralogical Society of America. Short Course Notes. **1974.** Vol. 1. Ch. 3. P. 1—41.
- Rajamani V., Prewitt C. T.* Crystal chemistry of natural pentlandites // Canad. Miner. **1973.** Vol. 12. P. 178—187.
- Riley J. F.* The pentlandite group  $(Fe, Ni, Co)_9S_8$ : New data and an appraisal of structure-composition relationships // Miner. Mag. **1977.** Vol. 41. P. 345—349.
- Shewman R. W., Clark L. A.* Pentlandite phase relations in the Fe—Ni—S system and notes on the monosulfide solid solution // Canad. J. Earth Sci. **1970.** Vol. 7. P. 67—85.
- Stumpfl E. F., Clark A. M.* A natural occurrence of  $Co_9S_8$ , identified by X-ray microanalyses // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. **1964.** S. 240—245.
- Vaughan D. J., Craig J. R.* Sulfide ore mineral stabilities, morphologies, and intergrowth textures // In Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Third edition. N. Y., **1997.** P. 367—434.
- Wuensch B. J.* Sulfide crystal chemistry // Sulfide mineralogy. Mineralogical Society of America. Short Course Notes. **1974.** Vol. 1. Ch. 2. P. 21—44.

Поступила в редакцию  
2 июня 2004 г.