

© 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.geol.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-100С 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-100С (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,

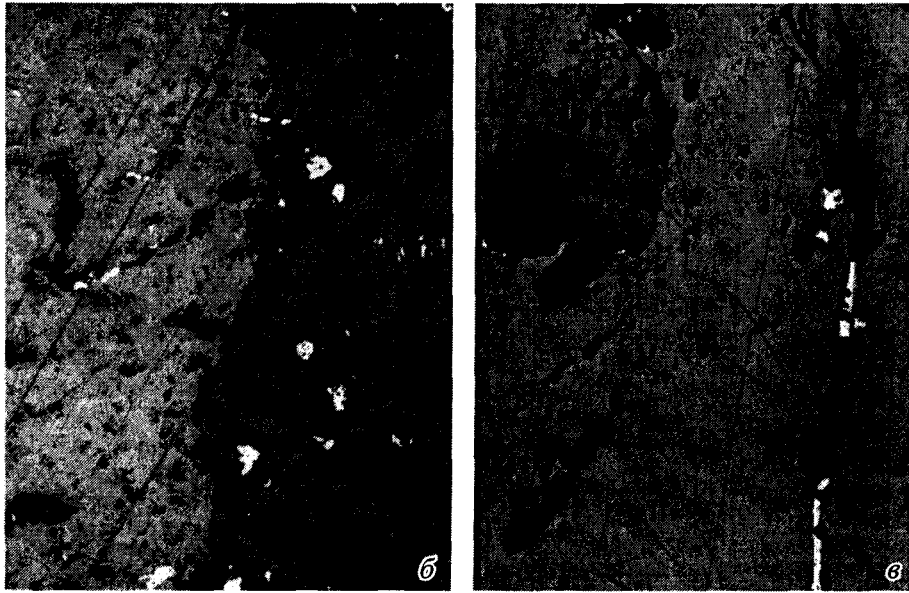


Рис. 1. Зерна Co-Ni-минералов в борните и халькопирите вблизи их контакта (Cu-трубка, Рейнбоу).  
В отраженном свете.

*а* — вкрапленники пентландита и кобальтпентландита (белое) (ан. 28, 29, 30) в борнитовых прожилках (темно-серое), секущих халькопирит (серое). Обр. 4393-1-2. Увел. 145; *б* — 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* — прожилок 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  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Cu})$  превышает коэффициент в формуле минерала для Co (отношение  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Cu}) : \text{Co}$  меняется от 1.22 до 4.13). И лишь в двух анализах (№ 29 и 30) кобальт преобладает [отношения  $(\text{Ni}+\text{Fe}+\text{Cu}) : \text{Co}$  равны соответственно 0.90 и 0.89]. При этом отношение  $\text{Ni} : \text{Fe}$  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  $(\text{Fe}+\text{Cu})$ . В то же время на графике, построенном по опубликованным данным для кобальтпентландита из Логачева, наблюдается лишь обратная корреляция между Co и  $(\text{Fe}+\text{Cu})$  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			

