

ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДОВ ЦИНКА В ЧЕРНЫХ КУРИЛЬЩИКАХ (ЗАДУГОВОЙ БАССЕЙН МАНУС, РАЙОН ПАПУА-НОВАЯ ГВИНЕЯ)

Н.Н. Мозгова,

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва

Н.И. Органова

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва

Ю.С. Бородаваев

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Н.В. Трубкин

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, Москва

М. Сундберг

Лаборатория Аррениуса Стокгольмского университета

С помощью комплекса методов (рудная микроскопия, электронная микроскопия, электронный рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская и электронная дифракция, высокоразрешающая электронная микроскопия) изучены гексагональные пластинчатые и призматические кристаллы ZnS (размером до 1 мм) из черных курильщиков одного из гидротермальных полей задугового бассейна Манус (район Папуа-Новая Гвинея). Наиболее существенной изоморфной примесью в исследованных кристаллах является железо (6,6–9,6 мол.% FeS в структуре ZnS). Дифракционными методами с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) установлено, что в кристаллах, несмотря на гексагональный облик, наnanoуровне существуют три структурно различные модификации цинкового сульфида (тонко прорастающие друг друга политипы 3C и 2H и дефектная фаза с чередующимся наложением слоев), что является следствием неравновесных условий их образования.

2 таблицы, 6 рисунков, в списке литературы 34 наименования.

В природе сульфида цинка встречается преимущественно в виде кубического сфалерита (3C) и гексагонального вюртцита (2H)¹, хотя среди синтетических продуктов известно более 190 политипов ZnS, большинство из которых образуется из газовой фазы (Mardix, 1986).

Синтетические кристаллы ZnS вызывают большой интерес, поскольку являются важными полупроводниковыми материалами. Дефекты структурных упаковок, двойникование, прорастания, дислокации в синтетических кристаллах ZnS детально обсуждались во многих статьях, причем некоторые исследования проведены с использованием высокоразрешающей электронной микроскопии (ВРЭМ) (Qin *et al.*, 1986; Mizera, Sundberg, 1986; Strock, Brophy, 1996 и др.). Равномерное распределение разных политипов (3C, 2H, 4H, 9R и др.) описаны также в природных кристаллах ZnS из разных континентальных месторождений (Fleet, 1975, 1977; Akizuki, 1981; Posfai *et al.*, 1988; Вергилов и др., 1992 и др.). Однако до сих пор остаются проблемы в понимании причин возникновения таких дефектных микроструктур в ZnS. Исследование сульфида цинка из океанских современных гидротермальных образований может помочь получить дополнительные данные, касающиеся этой проблемы.

Характерная черта океанских гидротермальных построек, образующихся на километровых глубинах, – присутствие сульфида труб, от «карандашных» размеров в несколько сантиметров до мощных колонн, поднимающихся на высоту 2-3-этажного дома (до 10 м и более). Трубы растут в местах выхода горячих (300–400°C) флюидов на фронте их смешения с холодной (около 2°C) морской водой. Скорость истечения флюидов обычно очень высокая (до 15 м в сек в Срединно-Атлантическом хребте). В местах истечения поднимающиеся флюиды в активную стадию образуют в морской воде обширные плюмы дыма (отсюда название «курильщики»), представленные тончайшей минеральной взвесью, в большом количестве рассеивающейся в океанской воде.

Минеральную основу океанских руд слагают сульфиды системы Cu-Fe-Zn-S. Из сульфида цинка к главным минералам подводных построек относится сфалерит, но часто отмечается и вюртцит, который в континентальных месторождениях не пользуется широким распространением. Это составляет одну из особенностей океанских руд (Мозгова, 1999, 2001, 2002; Mozgova, 2002). Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев вюртцит в связи с мелкими размерами выделений в подводных рудах диагностируется по гексагональной форме кристаллов.

¹ Матраит, третья модификация ZnS (R3m), названный по единственному месту находки, указан как самостоятельный минеральный вид – гексагональный (Anthony *et al.*, 1990), тригональный (Blackburn *et al.*, 1997), ромбический (Воган, Крейг, 1981) или как тригональная разновидность вюртцита (Минералы, 1960).

Цель настоящей работы – детальная характеристика гексагональных кристаллов ZnS из океанских современных сульфидных руд из бассейна Манус.

Геологическая позиция

Задуговой спрединговый центр бассейна Манус находится в пределах осевого вулканического свода «Ред Стар» внутреннего рифта шириной около 2 км и характеризуется исключительно высокими скоростями спрединга (до 12 см/год). Гидротермальные отложения формируются на подушечных базальтах на глубине около 2500 м и представлены многочисленными трубами высотой от 1 до 4 м (главная башня достигает 14 м). Цокольные части труб сложены рудными корками, состоящими в основном из барита и опала с рассеянной вкрапленностью сульфидов (Богданов, Сагалевич, 2002). Образцы для исследования получены из Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН. Они были отобраны в 21 рейсе нис «Академик Мстислав Келдыш» в 1990 г. (Лисицын и др., 1992).

Методы исследования

Морфология обнаруженных кристаллов ZnS изучалась с помощью двух сканирующих электронных микроскопов – JEOL JSM-T20 и Hitachi S-800. Текстурно-структурные соотношения между сульфидами цинка и другими минералами (обр. №2255-15А) наблюдались под микроскопом в отраженном свете. Полированные шлифы и штуфы были изготовлены без нагрева.

Химический состав исследован на рентгеноспектральном микроанализаторе MS-46 «CAMECA» при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 20-40 нА, эталоны (аналитические линии) – ZnS (ZnK α и SK α), FeAsS (FeK α), CuFeS₂ (CuK α), CdSe (CdL α) и чистые металлы Mn и Ag (MnK α и AgL α).

Рентгеновские дифракционные характеристики получены с использованием камеры Гинье (Cu-излучение, внутренний стандарт – Si) и монокристалльных камер Лауэ и Вайссенберга. Электронная дифракция изучалась на микроскопах JEOL JEM 100CX (ИГЕМ) и JEOL JEM 200CX (лаборатория Аррениуса). На этом же материале получена дифрактограмма (ГИН РАН).

Для исследования под электронным микроскопом выбранные зерна ZnS растирались в агатовой ступке в присутствии *n*-бутанола и затем капля суспензии наносилась на медную сеточку. Изображения ВРЭМ получены на электронном микроскопе JEOL JEM 200CX, снабженным гониометрическим устройством (угол наклона $\pm 10^\circ$), при рабочем напряжении 200 кВ.

Описание образца

Изучался полированный поперечный срез неактивной трубы до 8 см в длину и около 6 см в ширину, пронизанный большим количеством пор и каналов неправильной формы, размером от 1-3 мм до 3 см (рис. 1). Большинство каналов пустые, некоторые заполнены ангидритом. Мелкозернистые агрегаты сульфидов, представленные в основном сульфидом цинка, окружают крупные каналы, повторяя их очертания. В распределении сульфидов вокруг каналов заметна зональность, в основном благодаря чередованию тонких зонок нерудных минералов (ангидрит и подчиненные количества опала).

Стенки каналов покрыты корками микродруз, состоящих из хорошо оформленных мелких кристаллов ZnS с зеркальными гранями – гексагональных призм высотой до 30 мкм при ширине до 20 мкм (рис. 2а) и гексагональных пластинок до 60 мкм в поперечнике (рис. 2б). Следует подчеркнуть, что призмы также обнаруживают субпараллельное поперечное строение. На гранях пластинчатых кристаллов заметны мелкие тетраэдры халькопирита. В основании микродруз располагаются конусообразные и столбчатые агрегаты, состоящие из поперечных субпараллельных пластинок (рис. 2в, г). Они составляют стенки каналов. В поперечных срезах видно, что величина пластин в конусообразных агрегатах возрастает в направлении канала и таким образом агрегат в этом направлении расширяется. Подобная морфология гексагональных кристаллов вортцита была описана в более ранних публикациях (Oudin, 1983; Rosch, Marchig, 1991). Конусовидная форма агрегатов и их пластинчатое строение хорошо проявляются в полированных шлифах в отраженном свете.



РИС. 1. Полированный штуф образца № 2255-15А из неактивной трубы. Сульфиды (в основном ZnS) расположены зонально вокруг каналов, которые в результате предварительной цементации штуфа заполнены эпоксидной смолой. Белые включения и тонкие зоны – нерудные минералы (ангидрит и частично опал).

Таблица 1. Химический состав сульфидов цинка из Мануса по данным рентгеноспектрального анализа (образец № 2255-15А)

Зерно	№ анал.	Содержание, мас. %								Формула
		Zn	Fe	Cu	Mn	Ag	Cd	S	Сумма	
I*	1	62,68	3,83	0,05	0,08	0,02	0,00	32,63	99,29	$(Zn_{0,94}Fe_{0,07})_{1,01}S_{0,99}$
	2	61,42	3,96	0,04	0,07	0,04	0,00	32,90	98,43	$(Zn_{0,92}Fe_{0,07})_{0,99}S_{1,01}$
	3	62,00	3,75	0,05	0,06	0,04	0,00	32,37	98,27	$(Zn_{0,94}Fe_{0,07})_{1,01}S_{1,00}$
II*	4	61,07	5,28	0,12	0,09	0,04	0,00	32,54	99,14	$(Zn_{0,91}Fe_{0,09})_{1,00}S_{0,99}$
	5	61,98	4,46	0,12	0,08	0,04	0,00	32,56	99,24	$(Zn_{0,93}Fe_{0,08})_{1,01}S_{0,99}$
	6	60,80	5,42	0,11	0,11	0,05	0,00	32,53	99,02	$(Zn_{0,91}Fe_{0,10})_{1,01}S_{0,99}$
	7	61,67	4,77	0,09	0,08	0,04	0,00	32,77	99,42	$(Zn_{0,92}Fe_{0,08})_{1,00}S_{1,00}$
III**	8	61,01	5,22	0,13	0,12	0,00	0,11	30,67	97,31	$(Zn_{0,94}Fe_{0,10})_{1,04}S_{0,96}$
	9	61,76	5,28	0,13	0,12	0,00	0,11	31,13	98,53	$(Zn_{0,94}Fe_{0,09})_{1,03}S_{0,96}$
IV**	10	62,04	3,83	0,06	0,08	0,00	0,00	33,30	99,31	$(Zn_{0,92}Fe_{0,07})_{0,99}S_{1,01}$
	11	62,04	4,03	0,33	0,09	0,00	0,11	34,11	100,72	$(Zn_{0,91}Fe_{0,07})_{0,98}S_{1,02}$
V**	12	62,09	4,74	0,23	0,09	0,00	0,00	34,47	101,62	$(Zn_{0,90}Fe_{0,08})_{0,98}S_{1,02}$

I* и II** – два кристалла, предварительно изученные рентгеновским монокристальным методом. анализ 1- ядро кристалла;

2 и 3 – его периферийная часть;

4–7 в разных точках второго кристалла (рис. 2а).

III**–V** – кристаллы ZnS, предварительно изученные под сканирующим электронным микроскопом.

8–9 – столбчатый агрегат темно-коричневых кристаллов с зеленоватым оттенком, содержащий обильные мелкие включения халькопирита (рис. 2в);

10 – гексагональные пластинки из микродруз;

11–12 – агрегат темно-коричневых неправильных зерен с включениями халькопирита из основания микродруз (рис. 2г)

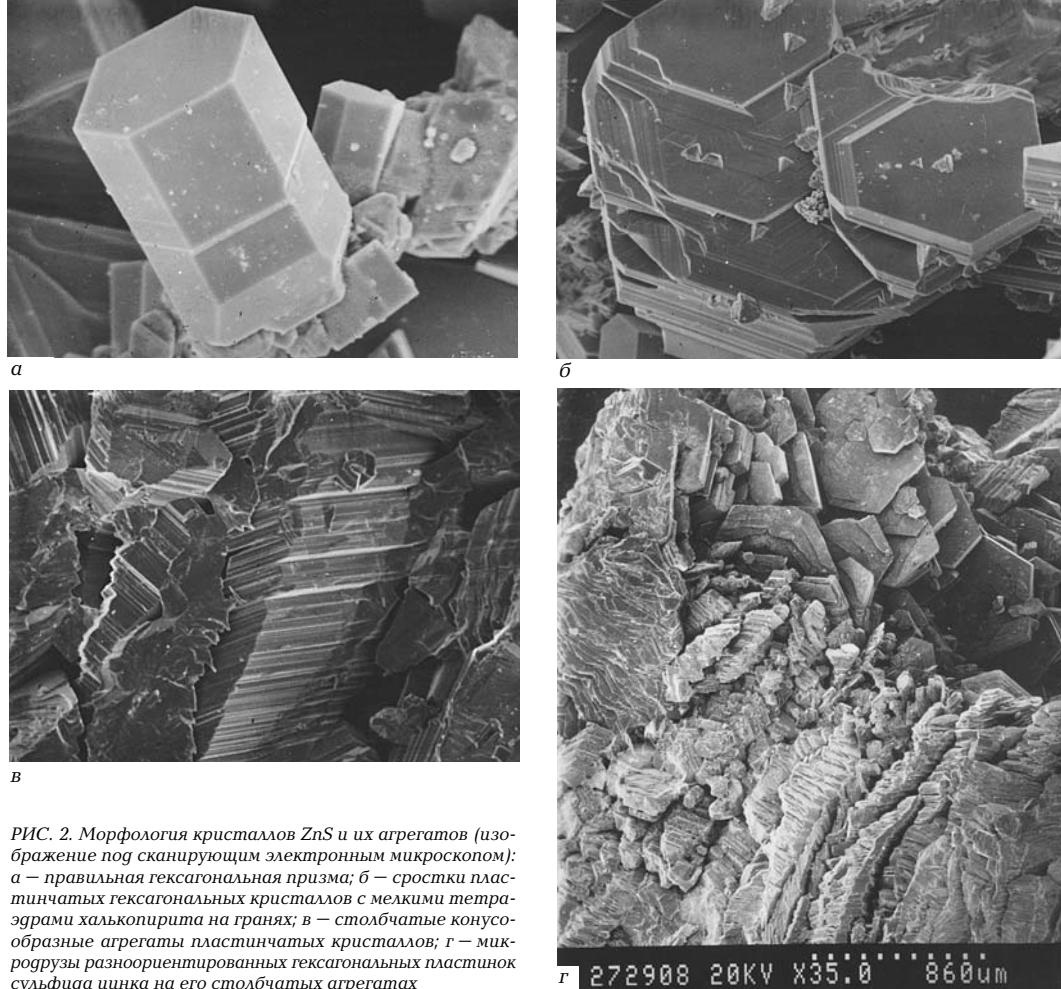


РИС. 2. Морфология кристаллов ZnS и их агрегатов (изображение под сканирующим электронным микроскопом): *а* – правильная гексагональная призма; *б* – сростки пластиничатых гексагональных кристаллов с мелкими тетраэдрами халькопирита на гранях; *в* – столбчатые конусообразные агрегаты пластиничатых кристаллов; *г* – микродрузы разноориентированных гексагональных пластинок сульфида цинка на его столбчатых агрегатах

те, причем обнаруживаются многочисленные вкрапленники халькопирита, приуроченные в основном к краям агрегатов ZnS (рис. 3). Столбчатые выделения с удалением от стенки канала обычно сменяются агрегатами неправильных зерен тех же сульфидов, скементированных ангидритом и опалом.

Призматические и пластинчатые кристаллы ZnS в микродрузах светло-коричневого цвета, столбчатые агрегаты – темно-коричневые с зеленоватым оттенком. В полированных шлифах в отраженном свете обе разновидности ZnS имеют обычный серый цвет и характеризуются сильными красновато-коричневыми внутренними рефлексами. Несмотря на гексагональный облик кристаллов анизотропия у них не отмечена.

Рентгеноспектральный микроанализ

Химический состав определен на полированных шлифах, изготовленных из пяти кристаллов ZnS. Предварительно два из них были изучены методом монокристалльной съемки, остальные три, представляющие разные зоны, – методом электронной микроскопии (табл. 1). Результаты показали, что основной изоморфной примесью во всех изученных образцах является железо, содержание которого колеблется от 3,75 до 5,42 мас.%, что соответствует 6,6–9,6 мол. % FeS. Это значительно меньше величин, отмечавшихся для сходных зерен ZnS из черных курильщиков в Восточно-Тихоокеанском поднятии – 20,1 мол. % FeS (Rosch, Marching, 1991) и 21,4–32,8 мол. % FeS (Oudin, 1983). В пределах отдельных кристаллов и зерен вариации количества железа не превышают 1 мас.%.

Как видно из табл. 1, десять из двенадцати рассчитанных формул показывают незначительные отклонения от стехиометрии – от

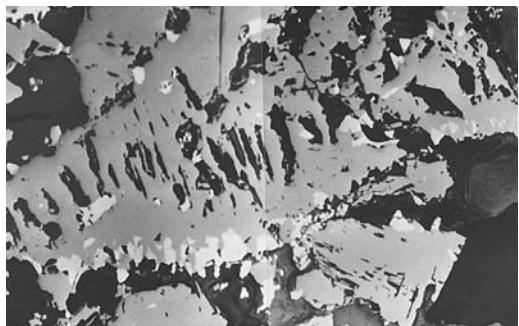


РИС. 3. Вид конусообразных столбчатых агрегатов ZnS в полированных шлифах под микроскопом в отраженном свете; пластинчатое строение агрегата подчеркивается поперечными темными полосами дефектов полировки (белые зерна – халькопирит, черное слева – канал).

Таблица 2. Расчеты порошкограмм сульфида цинка из Мануса в сопоставлении со стандартными данными для вюртцита и сфалерита

<i>I</i>	<i>d</i>	вюртцит JCPDS 36-1450			сфалерит JCPDS 5-566		
		<i>I</i>	<i>d</i>	(<i>hkl</i>)	<i>I</i>	<i>d</i>	(<i>hkl</i>)
5	3,311	100	3,310	100			
10	3,131	84	3,129	002	100	3,123	111
4	2,934	87	2,926	101			
2	2,707				10	2,705	200
1	2,276	28	2,2734	102			
10	1,914	81	1,9103	110	51	1,912	220
1	1,766	54	1,7642	103			
2	1,657	11	1,6543	200			
10	1,633	47	1,6303	112	30	1,633	311
1	1,603	12	1,5994	201			
1	1,566	2	1,5641	004	2	1,561	222
1	1,251	6	1,2506	210			
1	1,240				9	1,240	331
1	1,229	9	1,2264	211			
1	1,213	2	1,2103	114	2	1,209	420

0,5 до 2 ат.% для S, что согласуется с известными данными о незначительной нестехиометрии ZnS (общий ее объем составляет около 1 ат.%) (Scott, 1968; Scott, Barnes, 1972). В большинстве случаев (8 из 10) эти отклонения в наших анализах направлены в сторону уменьшения серы. И лишь два анализа наиболее темных зернистых агрегатов из оснований микродруз характеризуются некоторым избытком этого элемента.

Суммарное количество остальных примесей (Mn, Cu, Ag, Cd) не выше 0,5 мас.%. Содержание меди возможно частично обязано загрязнению халькопиритом, особенно в образцах III и V, где под рудным микроскопом наблюдаются особенно обильные мелкие включения этого минерала.

Рентгеновская дифракция от порошка

Рентгенограмма, полученная в камере Гиные, показала четкие рефлексы, которые могут быть приписаны двум модификациям ZnS – 3С и 2Н. Расчеты порошкограмм изученных образцов даны в сопоставлении с эталонами для вюртцита и сфалерита (табл. 2). Большинство линий перекрываетя и не может быть использовано для диагностики политипа. В то же время, как видно из таблицы, в экспериментальной рентгенограмме присутствуют два отражения ($d = 3,311$ и $d = 2,934$), близкие интенсивным рефлексам вюртцита ($d = 3,310$ и $d = 2,926$), и пара линий ($d = 2,707$ и $d = 1,240$), характерных для сфалерита ($d = 2,705$ и $d = 1,24$). Все это свидетельствует о присутствии обеих модификаций в исследованных зернах. Распределение интенсивностей в экспериментальных данных не может объясняться механической смесью двух фаз, так как интенсив-

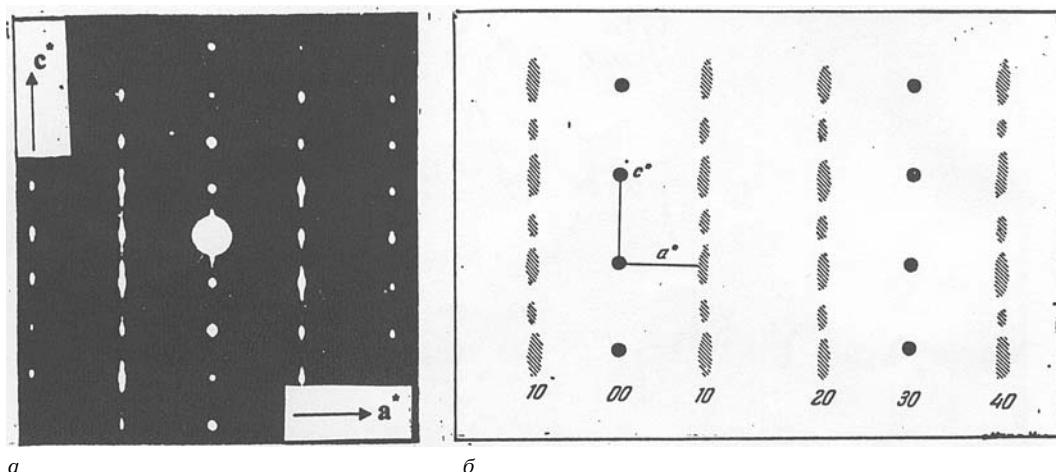


РИС. 4. Дифракция электронов от микромонокристалла ZnS и ее интерпретация: а – типичная микродифракция изученного материала, снятого вдоль [010]. Содержит отражения от вюрцитита и сфалерита. Рефлексы при $h = 3n$ вытянуты вдоль оси c^* (при $h = 1,2$), что свидетельствует о дефектности микрокристалла; б – схема той же области обратного пространства дефектного кристалла ZnS (по Гинье, 1961).

ности соответствующих линий не отвечают суммам интенсивностей двух модификаций.

Дифракция от монокристаллов

Результаты электронной микродифракции показаны на рис. 4а, где представлен типичный снимок микрокристалла вдоль [010]. Сравнение его со схемой (рис. 4б) показывает, что в объеме микрокристалла присутствуют и вюрцитит, и сфалерит. Диффузный характер отражений на «слоевых» линиях с индексом $h = 1, 2$ – признак ошибок наложения плотноупакованных слоев из атомов серы, а их вытянутость вдоль оси c^* , включая нулевой узел – признак малой толщины чередующихся слоев.

На рентгенограмме, полученной в камере Вайссенберга (рис. 5), показана нулевая развертка ($h0l$) одного из кристалликов, где представлена та же плоскость обратной решетки, содержащая диффузные «штабы», при тех же значениях h , что и на снимке микродифракции (рис. 4).

Высокоразрешающая электронная микроскопия

На снимках, полученных методом высокоразрешающей электронной микроскопии (рис. 6а-в), отчетливо видны многочисленные ошибки наложения плотноупакованных слоев ZnS. При изготовлении препаратов материал раскалывается в водяной суспензии ультразвуком по плоскостям (100), благодаря чему создается возможность на-

блюдать особенности ошибок упаковки и их чередования вдоль оси [001] вюрцитита. Это избавляет от необходимости приготовлять препарат нужной ориентировки и толщины. На всех снимках прослеживается чередование сфалеритовых и вюрцититовых областей наряду с участками смешанного их наложения. Так, на рис. 6а превалируют участки кубической упаковки с толщиной около 50 Å, на рис. 6б – гексагональной. Изображение 6в содержит участок кристалла с наибольшей концентрацией дефектов упаковки.

Интерпретация особенностей дифракции и ВРЭМ-изображений изученного материала

В работах В.А.Дрица с соавторами (Drits *et al.*, 1994; Дриц и др., 1995, 2003) показано, что последовательное чередование плотноупакованных слоев сульфида цинка подчиняется статистике Маркова, для которой предполагается зависимость способа наложения каждого последующего слоя от расположения предыдущих слоев, что приводит к некоторому порядку. Это означает возможность дифракции от вещества, которое можно рассматривать находящимся в состоянии дефектности, промежуточном между кристаллическим и аморфным. Метод расчета подобных слоистых материалов неоднократно описан (Drits, Tshoubar, 1991 и др.).

Для данного объекта расчет проведен по ранее описанным программам (Сахаров и др., 1982). В связи с тем, что с использованием

ВРЭМ-изображений удалось подсчитать, сколько предыдущих слоев воздействует на положение последующего, в расчете использовано значение фактора ближнего порядка, равного 2 (обычно его значение определяется перебором до получения лучшего согласия с экспериментом).

От большого объема исследуемого вещества, представляющего совокупность описанных выше кристаллов, была получена дифрактограмма. Проводился теоретический расчет интенсивностей линий порошковой дифрактограммы в области углов 2θ с максимальными интенсивностями отражений для каждой из трех фаз – вюртцита, сфалерита и смешанной фазы. Сравнение эксперимента с теоретическими смесями с различными количественными соотношениями компонентов позволило установить, что наилучшее согласие (fitting) с экспериментом отвечает соотношению 14:17:69. Последовательность цифр соответствует сфалериту, вюртциту и дефектному ZnS, что указывает на превалирование в образце наиболее неорганизованного материала.

Обсуждение

Вюртцит традиционно считается высокотемпературной полиморфной модификацией ZnS. Согласно Д.Вогану и Дж.Крейгу (1980), область устойчивости вюртцита лежит выше 1020°C . В то же время на примере вюртцита и других минералов было убедительно показано, что «существуют вынуждающие факторы, благодаря которым высокотемпературные формы не только образуются вне полей своей устойчивости, но и сохраняются в метастабильном состоянии или состоянии вынужденного равновесия в течение длительного времени» (Урусов и др., 1997, стр 57). Один из существенных факторов вынужденного равновесия – фазовый размерный эффект (ФРЭ), представляющий собой «изменение параметров физико-химических превращений под влиянием размера фаз или другого связанного с размером параметра, полагаемого независимым» (там же, стр.58). Механизм действия этого фактора также неоднократно рассматривался на примере сульфида цинка (Таусон, Чернышев, 1981; Таусон, Абрамович, 1982, Урусов и др., 1997 и др.). В качестве вынуждающих факторов, кроме того, отмечались: межзёренные и межблочные границы, дефектность структуры, стабилизирующее действие примесей, влияние активности серы, высокое гидростатическое давление, задерживающее увеличение поверхности минеральных фаз, и другие. Эта концепция помогает понять появление гек-

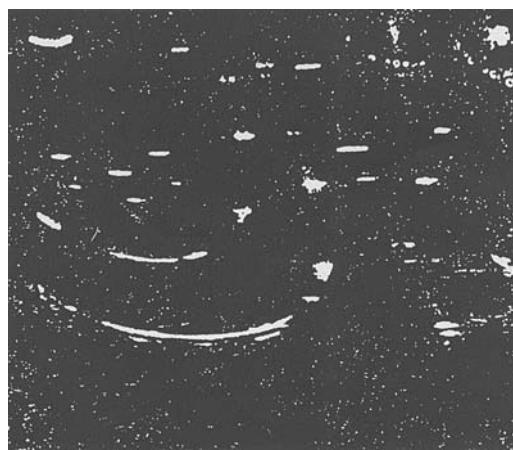
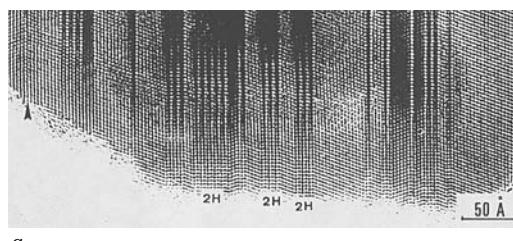
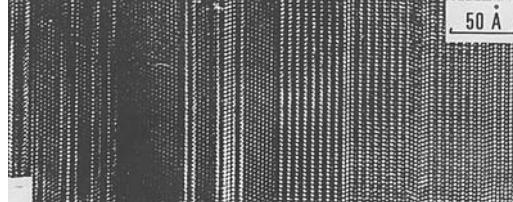


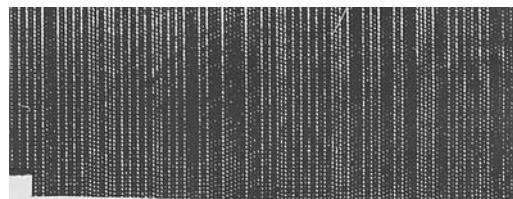
РИС.5. Нулевая развертка ($h0l$), снятая в камере Вайссенберга. Изогнутые ряды рефлексов с индексами $10l$ и $20l$ состоят из сплошных «штабов» в обратном пространстве, что является следствием ошибок наложения.



а



б



в

РИС. 6. ВРЭМ-изображения некоторых изученных кристаллов. Вертикальные ряды из белых точек – плоскости плотнейшей упаковки. Кристаллические участки в них с наклонными рядами – изображения кубических областей; двухслойная периодичность соответствует гексагональной упаковке: а – участок структуры с доминирующей кубической упаковкой (выделены вюртцитовые слои 2H); б – участок с доминирующей гексагональной упаковкой; в – часть кристалла со смешанной дефектной упаковкой (именно на ней проводился подсчет последовательности наложения слоев).

сагональных и ромбоэдрических политипов ZnS в относительно низкотемпературных месторождениях на континентах (Вергилов и др., 1992; Minceva-Stefanova, 1993 и др.) и широкое распространение вюрцитита в океанских гидротермальных рудах, температура образования которых не превышает 400 °С (Краснов и др., 1992).

Проведенное исследование показало, что кристаллы сульфида цинка из бассейна Манус, несмотря на гексагональный облик, представлены сосуществующими на наноуровне тремя структурно различными модификациями цинкового сульфида: тонко прорастающими друг друга политипами 3С и 2Н и частично упорядоченной дефектной фазой. Принимая во внимание указанные выше условия образования черных курильщиков, механизм формирования подобных «смешанных» структурных состояний сульфида цинка можно трактовать с позиций концепции вынужденных равновесий (Урусов и др., 1997). Первоначально возникают кристаллы 2Н, как наиболее термодинамически устойчивые в микрочастицах (вынуждающий фактор — «развитая поверхность фаз», Таусон, Абрамович, 1982). По мере роста кристаллов с их выходом из размерного интервала действия ФРЭ начинаются структурные превращения в более устойчивую в создающихся условиях фазу 3С. Однако воздействие других вынуждающих факторов (структурные примеси и дефекты — внутренние факторы, высокое гидростатическое давление и уменьшение с развитием процесса концентрации серы — внешние) создает новое состояние вынужденного равновесия, при котором сохраняются возникшие смешанные структуры и не достигается истинного равновесия с полным преобразованием кристаллической структуры в сфалеритовую.

Согласно В.Л. Таусону и Л.В. Чернышеву (1981), тонкодисперсные гетерогенные системы благоприятны для микроблокового роста кристаллов, когда кристалл растет за счет присоединения не отдельных атомов, а их блоков. Поскольку плюмы-дымы курильщиков относятся к подобным системам, можно полагать, что описанное выше пластинчатое строение гексагональных призм объясняется именно таким механизмом роста.

Обнаруженные в изученных образцах сульфида цинка незначительные отклонения отношения Me/S от идеального значения согласуются с представлениями о нестехиометрии этого соединения (Scott, 1968; Scott, Barnes, 1972). По данным, приведенным в цитируемых работах, вюрцит характеризуется некоторым недостатком серы и соответственно избытком

цинка, а сфалерит имеет обратные соотношения этих элементов. Отсюда можно полагать, что вариации этого отношения в образцах Мануса отражают изменчивость количественных соотношений трех различных модификаций сульфида цинка, установленных в пределах разных исследованных гексагональных кристаллов ZnS. При этом надо отметить, что поскольку все три модификации встречаются в пределах одного «монокристала», то следовательно форма кристаллов в данном случае не может служить достаточным диагностическим признаком для вюрцитита и сфалерита. Как говорилось выше, при оптических исследованиях в полированных шлифах под рудным микроскопом эта наногетерогенность также не обнаруживается. Очевидно следует согласиться с Э.Уден (Oudin, 1983), описавшей морфологически сходные кристаллы в океанских рудах 21°с.ш. под общим названием «сульфид цинка».

Благодарности

Авторы благодарны А.П.Лисицыну и Ю.А.Богданову за содействие в получении образцов для исследования, Т.И.Головановой за проведение рентгеноспектральных микроанализов и А.В.Ефимову за помощь в подготовке полированных шлифов. Н.Н.Мозгова и Н.И.Органова признательны Королевской Шведской Академии наук за финансирование кратковременного визита в Лабораторию Аррениуса для проведения научных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-05-64679) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ (проект 3.2.2. Федеральной целевой программы «Мировой Океан»).

Литература

- Богданов Ю.А., Сагалевич А.М. Геологические исследования с глубоководных обитаемых аппаратов «Мир». М.: Научный мир. 2002. 270 с.
 Вергилов З.В., Додонь И., Петров С.Л., Бресковска В.В. Структурные исследования на радиально-льгчест ZnS от Маджарово // Годишник на Софийския университет «Св. Климент Охридски». Геолого-географски факултет. 1992. Кн. 1 — Геология. Т. 82. С. 119-130.
 Боган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. М.: Мир. 1981. 573 с.
 Гинье А. Рентгенография кристаллов. 1961. М.: ГИЗ физ.-мат.лит. 604 с.
 Дриц В.А., Сахаров Б.А., Органова Н.И. Распределение дефектов упаковки в кристаллах сульфида цинка: анализ изображе-

- ний, полученных с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии, в свете статистики Маркова // Кристаллография. **1995.** Т. 40. № 4. С. 721-728.
- Краснов С.Г., Черкашев Г.А., Айнемер А.И. и др.* Гидротермальные сульфидные руды и металлоносные осадки океана. СПб: Недра. **1992.** 277 с.
- Алисицын А.П., Крук К., Богданов Ю.А., Зонненшайн Л.П., Муравьев К.Г., Туфар В., Гуревич Е.Г., Гордеев В.В., Иванов Г.В.* Гидротермальное поле рифтовой зоны бассейна Манус // Изв. РАН. Сер геол. **1992.** № 10. С. 34-55.
- Минералы. Справочник. Т. 1. М.: АН СССР. **1960.** 616 с.
- Мозгова Н.Н.* Типоморфизм минералов в океанских сульфидных рудах // Тезисы докладов к IX съезду Минералогического общества при РАН, посвященному 275-летию Российской Академии Наук. Санкт-Петербург, 17-21 мая **1999.** С. 93-94.
- Мозгова Н.Н.* Минералогические особенности современных гидротермальных руд на дне Океана // Тезисы докладов на XIV международной научной школе по морской геологии. М.: ГЕОС. **2001.** С. 251-252.
- Мозгова Н.Н.* Значение исследований современного гидротермального рудообразования на дне океана для минералогии // Материалы Всероссийской научной конференции «Геология, Геохимия, Геофизика на рубеже XX и XXI веков», к 10-летию Российского фонда фундаментальных исследований. Том 2. «Петрология, геохимия, минералогия, геология месторождений полезных ископаемых, геэкология». – М. ООО «СВЯЗЬ-ПРИНТ». **2002.** С. 298 -299.
- Сахаров Б.А., Наумов А.С., Ариц В.А.* Рентгеновские интенсивности, рассеянные слоевыми структурами с параметрами ближнего порядка $S>=1$, $Q>=1$ // ДАН СССР. **1982.** Т.265. С.871-874.
- Таусон В.Л., Чернышев Л.В.* Экспериментальные исследования по кристаллохимии и геохимии сульфида цинка. Новосибирск: «Наука» Сибирское отделение. **1981.** 190 с.
- Таусон В.Л., Абрамович М.Г.* О полиморфизме сульфидов цинка и кадмия и фазовом размежном эффекте // Минер. журн., **1982.** Т.4. № 3. С. 35 – 43.
- Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В.* Геохимия твердого тела. М.: ГЕОС. **1997.** 500 с.
- Akizuki V.* Investigation of phase transition of natural ZnS minerals by high resolution electron microscopy // Amer. Miner. **1981.** V. 66. P. 1006-1012.
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C.* Handbook of mineralogy. I. Elements, sulfides, sulfosalts. Mineral Data Publishing. Tuscon, Arisona. **1990.** 588 с.
- Blackburn W.H., Dennen W.H., Russell P.I.* Encyclopedia of Mineral Names. Canadian Mineralogist. Special Publication. **1997.** 360 p.
- Drits V.A., Tshoubar C.* X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application. Springer. Berlin Heidelberg New York. **1991.**
- Drits V.A., Sacharov B.A., Organova N.I., Salyn A.L.* Packing faults distribution in ZnS crystals HRTEM images analysis and simulation of diffraction effects // Coll. Abstracts Powder Diffraction Int. Conf. St.Peterbourg. **1994.**
- Fleet M.T.* Wurzite: long-period polytypes in disordered 2H crystals // Science. **1975.** V. 190. P. 885-886.
- Fleet M.T.* Structural transformations in natural ZnS // Amer. Miner. **1977.** V. 62. P. 540-546.
- Mardix S.* Crystallographic aspects of polytypism in ZnS // Bulletin de Mineralogie. **1986.** V. 109. P. 131-142
- Minceva-Stefanova J.* A morphological SEM study of wurtzite-sphalerite relationships in specimens from Zvezdel, Bulgaria // Mineralogy and Petrology. **1993.** V. 49. P. 119-126.
- Mizera E., Sundberg M.* Stacking faults in ZnS crystals – X-ray and HREM investigations // International Conference on Polytypes and Modulated Structures. Wroclaw, Poland, 11-14 August **1986.**
- Mozgova N.N.* Mineralogy of hydrothermal sulfide ores on the modern seafloor and in the areas of active volcanism on land – features of similarity and distinction // 18th IMA General meeting «Mineralogy for the New Millennium». 1-6 September **2002.** Edinburg, Scotland. Programm with Abstracts. P. 278.
- Oudin E.* Hydrothermal sulfide deposits of the East Pacific Rise (21°N). Part I: Descriptive mineralogy // Marine Mining. **1983.** V. 4. P. 39-72.
- Pászai M., Do'dony I., Soo's M.* Stacking disorder in the ZnS from Gyöngyö soroszi, Hungary // Neues Jahrbuch für Mineralogy. Monatshefte. **1988.** H. 10. S. 438-445.
- Qin L.C., Li D.X., Kuo K.H.* An HREM study of the defects in ZnS // Philosophical Magazine. **1986.** A 53. P. 543-555.
- Rösch H., Marchig V.* An unusual occurrence of wurtzite in massive sulfide vents from the East Pacific Rise // Geologische Jahrbuch. **1991.** A 127. S. 589-592.
- Scott S.D.* Stoichiometry and phase changes in zinc sulfide. Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania. **1968.**
- Scott S.D., Barnes H.L.* Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry // Geochemica et Cosmochimica Acta. **1972.** V. 36. P. 1275-1295.
- Strock L.W., Brophy V.A.* Synthetic zinc sulphide polytype crystals // Amer. Miner. **1995.**