
МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

САМОРОДНЫЙ КОБАЛЬТ НА ГЛУБИННЫХ ГОРИЗОНТАХ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ

© 2023 г. Т. А. Горностаева¹, *, д. чл. А. В. Мохов¹, П. М. Карташов¹, К. В. Лобанов²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии
и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

*e-mail: tagorn8@mail.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 13.12.2022 г.

Принята к публикации 14.12.2022 г.

Комплексом локальных аналитических методов (аналитическая сканирующая электронная микроскопия, EBSD) в образце амфиболита Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) с глубины 9630 м диагностирован самородный кобальт. Амфиболит имеет мелкозернистую структуру и сложен роговой обманкой, отвечающей по составу магнезиоферригорнблендиту. Для него характерна разнообразная акцессорная самородная, теллуридная, сульфотеллуридная и сульфидная (Au, Ag, Pd, Bi, Cu, Pb, Zn, Sb, Fe) минерализация. В амфиболите заключен ксенокласт клинопироксена, несущий принципиально иной набор аксессуаров — бедный сульфидами и включающий самородный кобальт. Установлено отсутствие в самородном кобальте каких-либо значительных примесей и определена его принадлежность к гексагональной α -модификации. Самородный кобальт, вероятно, образовался не только до этапа ретроградного метаморфизма и последующей гидротермальной переработки вмещающего его амфиболита, но, вероятно, и задолго до образования вулканогенно-осадочного протолита этой породы. Предполагается, что самородный кобальт относится к ранним высокотемпературным минеральным фазам, унаследованным от пород, образовавшихся в ходе древнего протерозойско-архейского основного вулканизма, тогда как время образования данного прослоя амфиболов датируется возрастом 2.4 млрд лет.

Ключевые слова: Кольская сверхглубокая скважина, СГ-3, самородный кобальт, аналитическая электронная микроскопия, СЭМ, ЭДС, FIB, EBSD

DOI: 10.31857/S0869605523010057, **EDN:** NFXGCU

ВВЕДЕНИЕ

Кольская сверхглубокая скважина (государственный индекс — СГ-3), выдающееся достижение советской науки и техники, заложена в северо-западной части Кольского полуострова на территории древнейших на Земле рудоносных тектонических структур раннего протерозоя и архея. СГ-3 пробурена в рамках программы “Изучение недр Земли и сверхглубокое бурение” (Повалихин, 2020). Главной ее задачей считалась возможность получить непосредственно с больших глубин фактический материал, крайне необходимый для познания эндогенных процессов и связанных с ними месторождений полезных ископаемых. Технологии, использованные при бурении этой скважины, были разработаны отечественными инженерами и учеными и до настоящего времени не имеют аналогов в мире. Беспрецедентное в мировой практике бурение с полным отбором

керна заняло более 20 лет — с 1970 по 1992 год — и позволило получить образцы с глубин до 12262 м (Повалихин, 2020; Лобанов и др., 2021a).

Исследования проводились на образцах керна, переданных в ИГЕМ АН СССР (в настоящее время — ИГЕМ РАН) представителями Кольской геологоразведочной экспедиции НПО “Недра” Мингео СССР с составлением специальных актов на всем интервале бурения до 12 км. Эти акты включали специализированную документацию многих сотен образцов керна. В ИГЕМ РАН, после завершения бурения в 1992 г., была создана тематическая группа, в которую вошли сотрудники отделов эндогенных рудных месторождений, петрографии, метасоматизма и метаморфизма, рентгеноспектральной лаборатории и лаборатории изотопных исследований. Работы были направлены на изучение эндогенных процессов в глубинных зонах земной коры, прежде всего процессов рудообразования. Они включали специализированную документацию керна, изучение типоморфизма минералов, минеральных парагенезисов горных пород и руд, наблюдения за внутренним строением разрывных нарушений, соотношениями между деформациями горных пород, их метаморфизмом и петрофизическими свойствами.

В ходе работ были выбраны рациональные методы изучения керна и построения специализированных разрезов. Была составлена собственная документация разреза Кольской сверхглубокой скважины с указанием всех отобранных и изученных образцов пород и руд. Главным направлением исследований в ИГЕМ было изучение взаимосвязи между метаморфизмом, тектоническими деформациями, петрофизическими свойствами пород и рудной минерализацией в разрезе СГ-3.

Уникальность полученной информации при изучении керна СГ-3 состоит в том, что на глубоких горизонтах обнаружены рудные минералы, происхождение которых связано не только с магматическими процессами, но и с формированием оруденения в зонах дислокационного метаморфизма до глубины 12 км. Одним из первых результатов изучения СГ-3 стало открытие повышенных содержаний золота в интервале 9500–11000 м (Козловский и др., 1988). Позже применение современных методов электронной микроскопии позволило обнаружить не только тонкодисперсную форму выделения золота, но и определить содержание в нем примесей. Кроме того, в образцах с глубины 9630 м удалось установить разнообразную благороднометалльно-редкоэлементную минерализацию (Лобанов и др., 2019). В дальнейшем использование метода дифракции электронов на отражение впервые для глубоких горизонтов СГ-3 (9630 м) позволило обнаружить и диагностировать собственный палладиевый минерал — меренскиит $\text{Pd}(\text{Te}, \text{Bi})_2$ (Лобанов и др., 2021b).

Учитывая ценность материалов СГ-3, сравнимых по уникальности с образцами лунного грунта, требовалось предельно тщательно изучить фрагмент керна с ранее обнаруженной минерализацией и провести поиск рудных фаз с максимально возможной локальностью. Задачей исследования являлось осуществление поиска и диагностики субмикронных выделений рудных минералов методами сканирующей электронной микроскопии с применением современных аппаратных возможностей.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для подготовки к исследованиям предварительно механически отполированного фрагмента шлифа для вскрытия интересующих фаз применялась установка GATAN PECS II с использованием ионов аргона с энергией пучка 8 кэВ и углами между ионным пучком и поверхностью образца 15 градусов. Поиск и первичная диагностика фаз выполнялись на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-5610LV с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford X-Max100 Aztec. Для точной структурной идентификации фаз возникла необходимость использовать дифракцию электронов на отражение, для чего использовался Tescan MIRA с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Oxford X-Max100 Aztec, дополнительно оснащенный системой

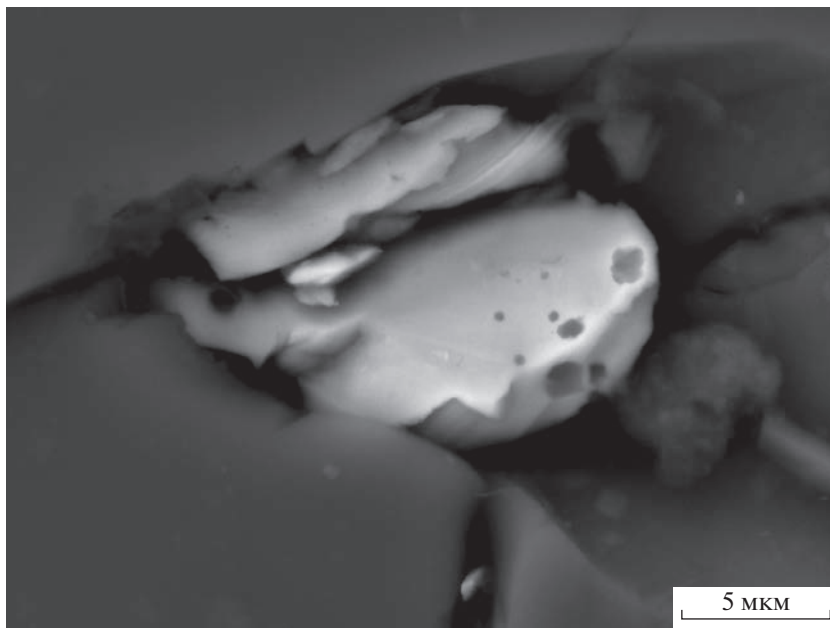


Рис. 1. Наиболее крупная частица самородного кобальта в амфиболе. СЭМ-изображение в режиме отраженных электронов.

Fig. 1. The largest particle of native cobalt inside amphibole. SEM image in regime of back-scattered electrons (BSE).

дифракции на отражение (EBSD) AZtecCrystal. Применение этого метода требует особо чистой поверхности изучаемого образца, что вызвало необходимость предварительного травления и полировки его ионным пучком на двухпучковом электронном микроскопе (FIB) Tescan AMBER. Травление ионами галлия было выполнено при напряжении 15 кВ, токе 5 нА и угле 10 градусов к поверхности образца на протяжении 4 ч. Полировка осуществлялось в течение 2 ч при напряжении 5 кВ, токе 1.4 нА, углом наклона к плоскости образца 10 градусов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении благороднометальной минерализации в образце зерна амфиболита с глубины 9630 м возникла необходимость ионной полировки зерна меренскиита (Лобанов и др., 2021б). При этом была захвачена область аншлифа, находящаяся приблизительно в 0.3 мм от изучаемого кристалла. В результате этой ионной полировки в пироксеновой матрице была частично вскрыта частица самородного кобальта, которая имела размер около 15×8 мкм (рис. 1). Качество вскрытой поверхности кобальтового зерна оказалось недостаточным для получения дифракционных картин, пригодных для расшифровки. С целью получения качественной поверхности была использована полировка и шлифовка образца ионами галлия на микроскопе FIB Tescan AMBER с непосредственным визуальным контролем процесса. Такая обработка позволила дополнительно вывести на поверхность несколько частиц кобальта, которые были вскрыты вместе с тонкой трещинкой (рис. 2). В составе самой крупной частицы, кроме самородного кобальта, была зафиксирована примесь марганца с содержанием 0.2 мас. %. Наличие в полученном ЭД спектре (рис. 3) пиков железа, скорее всего, вызвано флюоресцентным возбуждением окружающей железосодержащей авгитовой матрицы, пики остальных

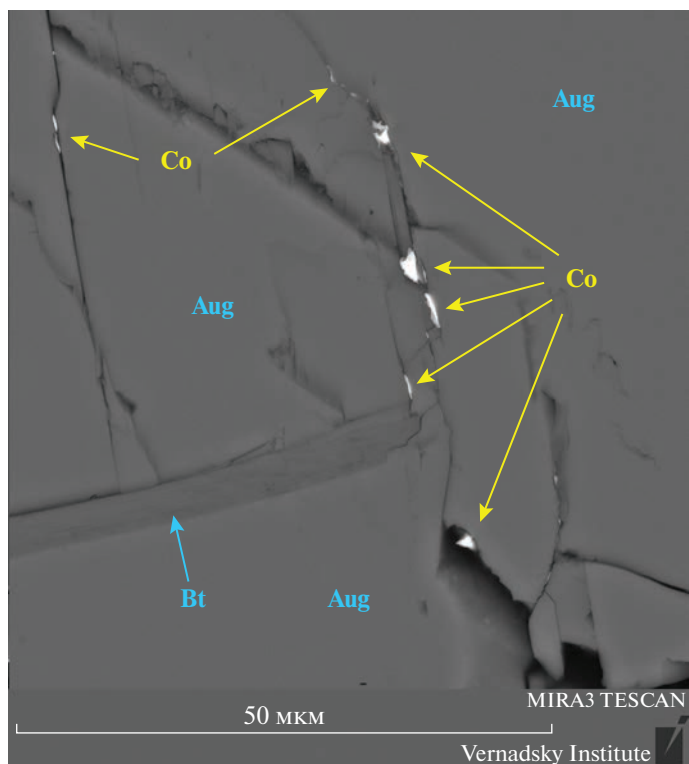


Рис. 2. Частицы самородного кобальта, вскрытые повторной ионной полировкой. Aug – авгит, Bt – биотит. СЭМ-изображение в режиме отраженных электронов.

Fig. 2. Particles of native cobalt recovered by repeated ionic polishing. Aug – augite, Bt – biotite. BSE image.

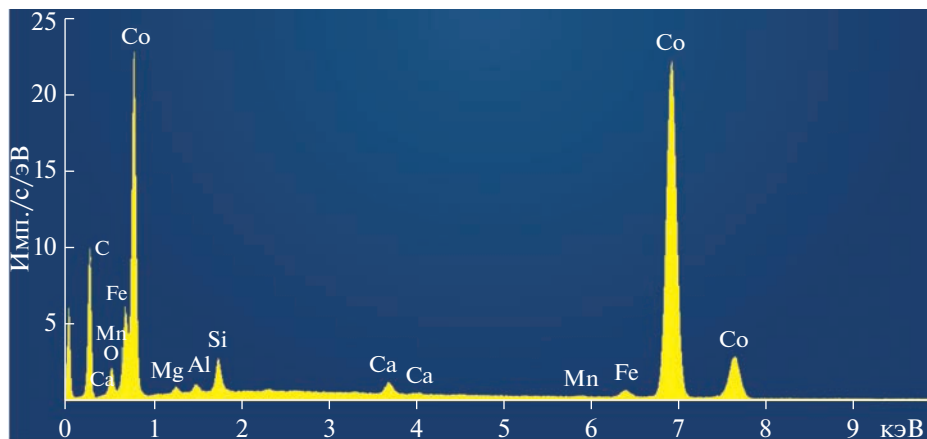


Рис. 3. ЭД-спектр характеристического рентгеновского излучения от частицы кобальта.

Fig. 3. ED-spectrum of characteristic X-ray emission from the cobalt particle.

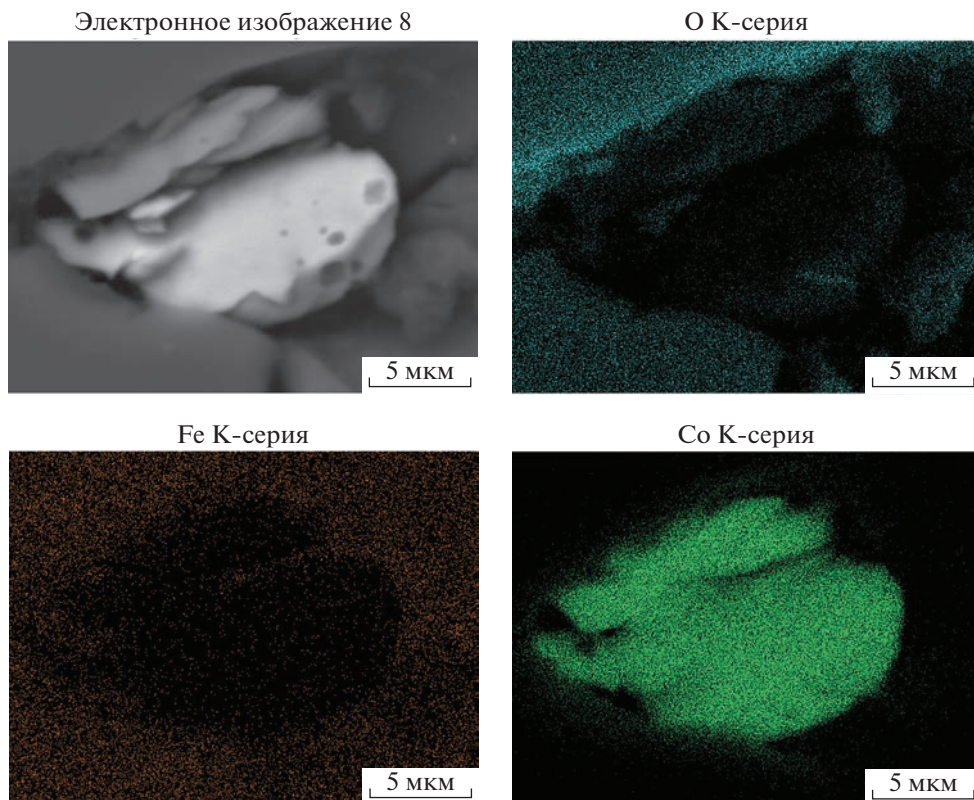


Рис. 4. Карты распределения элементов (в характеристическом рентгеновском излучении) по площади частицы самородного кобальта.

Fig. 4. Maps of distribution of elements over the native cobalt particle.

элементов которой (Mg, Al, Si и Ca) также присутствуют в спектре. В составе мелких частиц самородного кобальта примеси марганца (выше предела чувствительности метода) не было обнаружено.

Для области препарата с самой крупной частицей, представленной на рис. 1, были получены карты распределения кислорода, кремния, железа и кобальта по площади. Они подтвердили отсутствие в частице самородного кобальта кислорода, а также локализацию железа исключительно в окружающем самородный кобальт силикате (рис. 4).

Для всех обнаруженных частиц самородного кобальта были получены картины дифракции на отражение с использованием детектора EBSD. Наиболее отчетливую картину удалось получить для небольшой, около 3 мкм длиной, частицы, вытянутой вдоль трещины (рис. 5). Обработка и поиск по структурным базам, выполненные в программе AZtecCrystal, подтвердили металлическое (самородное) состояние кобальтовой частицы с удовлетворительным фактором достоверности — средним угловым отклонением $CUO = 0.96$, значение которого менее 1.0 считается показателем качественно диагностированной структуры. Обнаруженная фаза оказалась гексагональной α -модификацией кобальта (рис. 6), устойчивой до температуры 427°C, выше которой происходит полиморфный переход в кубическую β -модификацию, стабильную вплоть до температуры плавления металла при 1495°C.

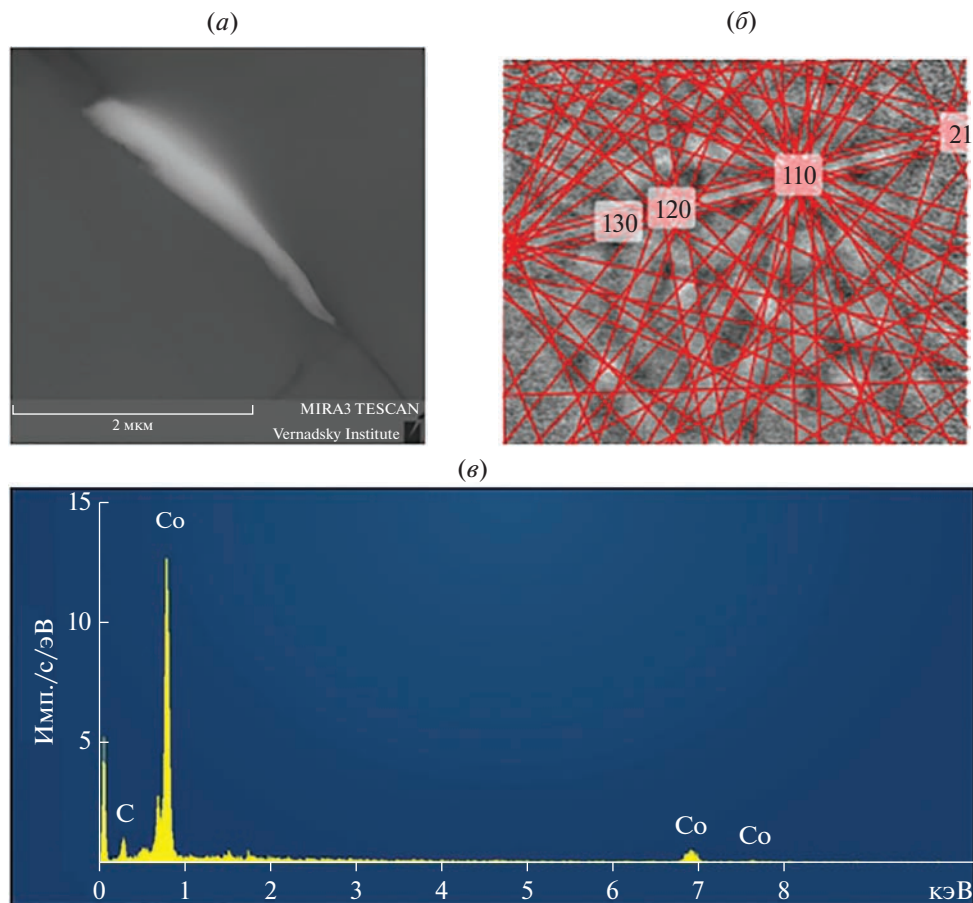


Рис. 5. Частица самородного кобальта (а), дифракционная картина на отражение (б) и ЭД-спектр (в).

Fig. 5. Particle of native cobalt (a), diffraction picture on reflection (b) and its ED-spectrum (c).

Дифракционные картины от остальных частиц имели похожий набор полос, что указывает на одинаковую для них всех кристаллографическую ориентацию. Однако их качество было хуже, и программная обработка не была столь успешной. Таким образом, найденные частицы однозначно диагностируются как металлический кобальт.

Дифракционные картины от основной силикатной фазы аншлифа (рис. 7) однозначно интерпретируются с $CUO = 0.18$ как роговая обманка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В отличие от восстановленных фаз на основе железа и никеля, сравнительно широко представленных как в земных (Lorand, Pinet et al., 1983; Challis, 1975; Новгородова, 1994), так и в космогенных (Юдин, 1987; Hua, 1995; Иванов и др., 2019) объектах, их аналоги на основе кобальта встречаются значительно реже. В настоящее время достоверно известно об обнаружении самородного кобальта на Луне (Мохов и др., 2020). На Земле описывались всего две металлических фазы с высоким содержанием кобальта – самородный кобальт (Новгородова, 1983) и более распространенный вайраут $CoFe$ (Chal-

Описание	
Имя:	Co
Ссылка:	Fiz. Met.Metalloved. [FMMTAK], (1968), Т. 26, страницы 140–143
Структура	
Кристаллическая система:	Hexagonal - High
Группа Лауэ:	9(6/mmm)
Пространственная группа:	194 (P 6 ₃ /m m c)
Элементарная ячейка	
a [Å]:	2.506
b [Å]:	2.506
c [Å]:	4.069
Альфа [°]:	90
Бета [°]:	90
Гамма [°]:	120
База данных	
База данных:	Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)
Изнач. ввод БД:	ICSD[52935]
Семейство баз данных:	228
Лучшее из семейства БД:	True
Состав:	
Co = 100 %	

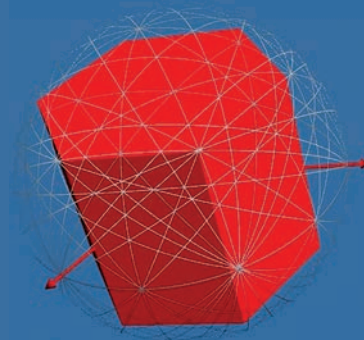


Рис. 6. Результат автоматической диагностики фазы по дифракционной картине самородного кобальта.

Fig. 6. Result of automatic diagnostics of the phase by the diffraction picture of native cobalt.

lis, Long, 1964; Lorand, Pinet et al., 1983). В природных условиях на Земле эффективная дифференциация никеля, кобальта и железа осуществляется лишь в относительно низкотемпературных условиях при участии водных флюидов и даже атмосферного кислорода (Challis, 1975; Новгородова, 1983, 1994). Таким образом, практически все находки металлических фаз на основе кобальта на Земле связаны с гидротермальными процессами в ходе серпентинизации гипербазитовых массивов и взаимодействием хромититов с восстановленными глубинными флюидами.

Амфиболит с глубины 9630 м из СГ-3 представляет собой мелкозернистую меланократовую горную породу, сложенную главным образом роговой обманкой (табл. 1, ан. 1) отвечающей магнезио-ферри-горнблендиту по классификации (Leake et al., 2004). В подчиненных количествах в состав породы входят биотит (табл. 1 ан. 2), плагиоклаз (альбит с содержанием CaO менее 0.6 мас. %), переходный к омфакиту жадеит (табл. 1 ан. 4) и интерстициальный (очевидно, наложенный) кварц. Порода несет разнообразную полиметаллическую (Cu, Zn, Pb), благороднометалльную (Au, Ag, Pd, Pt) и редкометалльную (Bi, Te, Sb) акцессорную минерализацию (Лобанов и др., 2021б).

В амфиболит заключен изометричный макроскопически мономинеральный кластер размером 3 × 5 мм, сложенный среднезернистым клинопироксеном, состав которого отвечает низкокальциевому авгиту (табл. 1, ан. 5), переходному к пижониту. По межзерновым границам этот клинопироксен корродирован магнезиальным биотитом. Состав последнего (табл. 1, ан. 3) практически идентичен составу биотита из вмещающего амфи-

Описание	
Имя:	Hornblende
Ссылка:	American Mineralogist, (1989), Т. 74, страницы 1097–1105
Структура	
Кристаллическая система:	Monoclinic
Группа Лауэ:	2 (2/m)
Пространственная группа:	12 (C 2/m)
Элементарная ячейка	
a [Å]:	9.829
b [Å]:	18.060
c [Å]:	5.304
Альфа [°]:	90
Бета [°]:	104.7
Гамма [°]:	90
База данных	
База данных:	American Mineralogist (AM)
Изнач. ввод БД:	
Семейство баз данных:	419
Лучшее из семейства БД:	True
Состав:	
O = 61%, Na = 1%, Mg = 9%, Al = 3%, Si = 18%, Ca = 4%, Fe = 4%	

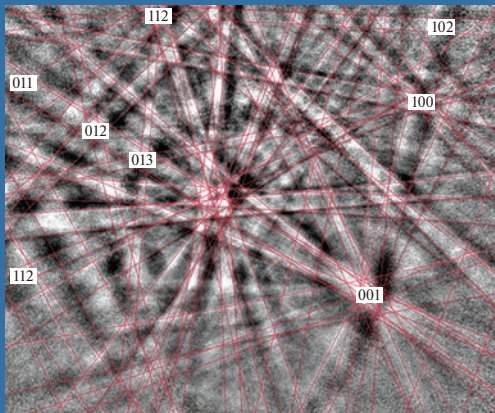


Рис. 7. Результат автоматической диагностики фазы по дифракционной картине от силикатной матрицы шлифа с частицами кобальта.

Fig. 7. Result of automatic diagnostics of the phase by the diffraction picture from the main silicate phase in thin section with cobalt particles.

болита, отличаясь лишь несколько повышенной железистостью. Вероятно, и это авгитовое включение, и амфиболитовая матрица подверглись биотитизации одновременно на этапе ретроградного метаморфизма. От вмещающей породы авгитовый фрагмент отличается бедным составом акцессорной минерализации. Она представлена фторапатитом и цирконом, составы которых близки к идеальным, ильменитом состава $(\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.06}\text{Mg}_{0.01})\text{TiO}_3$ и одиночным микроскопическим зерном сульфида состава $(\text{Fe}_{0.82}\text{Cu}_{0.10}\text{Ni}_{0.08})_{1.00}\text{S}_{1.10}$ (пирротин или макинавит — единственная Ni-содержащая фаза во всем изученном образце амфиболита). Именно в краевой части этого авгитового нодуля и были вскрыты включения самородного кобальта.

По опубликованным данным (Минералы, 1981), низкокальциевый авгит такого состава образуется при повышенных температурах в закалочных условиях и характерен для мегакристов основных и, реже, средних эффузивов. С учетом сказанного, можно предполагать, что прослой амфиболитов с глубины 9630 м возник в результате метаморфизма эффузивно-осадочной толщи основного состава, сложенной фрагментами пород разного размера. При метаморфизме материала песчаной размерности образо-

Таблица 1. Усредненный химический состав породообразующих силикатов амфиболита
Table 1. Averaged chemical composition of rock-forming silicates in the amphibolites (*n* – number of analyses)

Номер анализа	Амфибол	Слюды		Пироксены	
	1	2	3	4	5
SiO ₂	51.80	37.50	37.04	57.19	51.97
TiO ₂	н.о.	2.28	2.07	н.о.	0.35
Al ₂ O ₃	5.82	15.46	14.77	15.77	4.98
Cr ₂ O ₃	н.о.	0.33	н.о.	н.о.	н.о.
MgO	15.88	13.20	12.03	4.22	14.31
CaO	11.01	н.о.	н.о.	5.87	13.18
MnO	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	0.31
FeO	11.41	18.00	20.36	4.44	13.70
Na ₂ O	1.06	н.о.	н.о.	11.50	0.69
K ₂ O	н.о.	9.62	10.09	н.о.	0.21
Сумма	96.98	96.39	96.39	98.99	99.70
Число анализов	11	7	3	5	7

Примечание. Фтор во всех анализах не обнаружен. Результаты расчета формул минералов катионным методом (анализ 1 на 12 катионов, анализ 2 на 7 катионов, анализы 3 и 4 на 4 катиона):

1. магнезиоферригорнблендит

$(\text{Ca}_{1.67}\text{Na}_{0.29})_{1.96}(\text{Mg}_{3.35}\text{Fe}_{1.35}^{3+}\text{Al}_{0.30})_{5.00}[\text{Si}_{7.33}\text{Al}_{0.67}]_{8.00}\text{O}_{22}(\text{OH})_{1.31}$

2. биотит, развивающийся по амфиболу

$\text{K}_{0.93}(\text{Mg}_{1.49}\text{Fe}_{1.14}\text{Al}_{0.22}\text{Ti}_{0.13}\text{Cr}_{0.02})_{3.00}[\text{Si}_{2.84}\text{Al}_{1.16}]_{4.00}\text{O}_{10.00}(\text{OH}_{1.73}\text{O}_{0.27})_{2.00}$

3. биотит, развивающийся по авгиту

$\text{K}_{0.99}(\text{Mg}_{1.38}\text{Fe}_{1.31}\text{Al}_{0.19}\text{Ti}_{0.12})_{3.00}[\text{Si}_{2.85}\text{Al}_{1.15}]_{4.00}\text{O}_{10.00}(\text{OH}_{1.73}\text{O}_{0.27})_{2.00}$

4. жадеит

$(\text{Na}_{0.78}\text{Ca}_{0.22})_{1.00}(\text{Al}_{0.65}\text{Mg}_{0.22}\text{Fe}_{0.13}^{3+})_{1.00}[\text{Si}_{2.00}\text{O}_{6.00}]$

5. авгит

$(\text{Ca}_{0.53}\text{Na}_{0.05}\text{K}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})_{0.60}(\text{Mg}_{0.80}\text{Fe}_{0.46}\text{Al}_{0.13}\text{Ti}_{0.01})_{1.40}[\text{Si}_{1.91}\text{Al}_{0.09}]_{2.00}\text{O}_{6.00}$

вался основной объем амфиболитовой матрицы, а авгитовый кристаллокласт остался неизменным, сохранив внутри себя исходный набор аксессуарных фаз. В дальнейшем при ретроградном метаморфизме (биотитизации) и гидротермальной переработке амфиболитовой толщи авгитовый кластер сохранил свою целостность и непроницаемость для флюидов, о чем говорит разительное отличие в наборах аксессуарной минерализации между авгитовым нодулом и амфиболитовой матрицей.

Таким образом, обнаруженный нами самородный кобальт, вероятно, относится к ранним высокотемпературным фазам древнего протерозойско-архейского основного вулканизма (данный прослой амфиболитов датируется возрастом 2.4 млрд лет – раннекарельской эрой). Благодаря своему инертному к агентам метаморфизма составу и несовершенной спайности авгитовый кластер сохранил самородный кобальт от контакта с агрессивными флюидами и позднейших трансформаций. Трудно сказать, в ходе какого процесса происходило столь глубокое фракционирование кобальта от никеля и железа в протерозойско-архейской коре, однако можно утверждать, что его частицы были захвачены уже в твердом состоянии (температура плавления металлического кобальта составляет 1495°C) краевой зоной растущего из магматического расплава кристалла авгита. Таким образом, самородный кобальт является одной из наиболее ранних минеральных фаз изученного амфиболита.

Подчеркивая важность сделанной находки, следует заметить, что впервые индивиды самородного кобальта обнаружены на Земле не в протоочных пробах или при по-

лировке аншлифа абразивами, а вырезаны пучком ионов из целостной, механически не поврежденной и химически не измененной силикатной матрицы. Факт их вскрытия из-под поверхности аншлифа ионными пучками исключает возможность контаминации образца техногенным материалом. При этом надо учитывать, что при разработке и создании бурового оборудования для сверхглубокого бурения конструкторами были осуществлены специальные мероприятия по недопущению техногенного воздействия и сохранению керна. В частности, было снижено давление на забой бурового инструмента, понижена до 100–200 об./мин скорость вращения коронки, осуществлено дополнительное охлаждение омывающего ее бурового раствора, состоящего из водной эмульсии глинистых минералов с добавлением барита и органических компонентов (Повалихин, 2020). Максимальная температура в скважине достигала 250°C градусов, а оцениваемая температура коронки, согласно технологической документации СГ-3, не превышала 1000°C. Таким образом, расплавления кобальта, возможно, присутствовавшего в буровой коронке, произойти не могло. Возможность загрязнения путем проникновения компонентов бурового раствора и фрагментов буровых инструментов при проходке СГ-3 по трещинам подробно рассматривалось в работе (Казанский и др., 1989). Авторы привели список возможных контаминантов, в котором кобальт отсутствует.

Следует подчеркнуть и факт единой кристаллографической ориентации всей группы обнаруженных частиц кобальта. Это означает, что мы имеем дело с единым дендритовым скелетным монокристаллом, а не с группой произвольно ориентированных зерен. Происхождение микротрещины, вмещающей агрегат кобальта, эпигенетическое и связано с разгрузочным эффектом при извлечении образца с глубины, что обусловлено различиями коэффициентов термического расширения металла и силиката. Более того, изначально данная микротрещина не выходила не только на поверхность керна, но даже на механически полированную поверхность шлифа. Поэтому неудивительно, что данная трещина не содержит никаких следов проникновения в нее бурового раствора (несущего частицы глинистых минералов, барита и продуктов абразивного разрушения буровой коронки) или полировочного шлама, возникающего при изготовлении аншлифа. Таким образом, можно исключить вероятность попадания частиц постороннего кобальта в трещину образца.

Более ранние находки самородного кобальта на Земле не отличаются подобной степенью достоверности. Впервые в природных условиях металлический кобальт был найден в протоловках золотосодержащих тальк-хлоритовых сланцев Айдырлинского района на Южном Урале (Новгородова, 1983). Самородный кобальт был здесь установлен в виде полиминеральных агрегатов, сложенных цюйсунитом (WC), оксидами титана (рутилом, анатазом, брукитом), кварцем, мусковитом-2M₁ и графитом. В тех же протоловочных пробах отмечался и вайраут CoFe. Предполагалось, что восстановленные высококобальтовые фазы образовались в ходе относительно низкотемпературных процессов серпентинизации и гидротермальной переработки гипербазитов. Однако тесная ассоциация уральского самородного кобальта с карбидом вольфрама может объясняться засорением проб (в особенности, если они были кернавые) буровым шламом от бурения твердосплавными коронками. Дело в том, что распространенные композитные твердосплавные материалы на основе дисперсного карбида вольфрама, сцементированного матрицей из металлического Co, широко используются для изготовления буровых коронок во всем мире с начала XX в. В СССР такой твердый сплав был широко известен как “победит”, что вносит элемент сомнения в природное происхождение этого кобальта.

То же самое можно сказать и о последующих находках самородного кобальта, описанных в литературе (Yang et al., 2015). Авторы выделяли ультра-тяжелые фракции из больших протоловочных проб массивных хромититов массива Рай-Из на Полярном Урале. Самородный кобальт в этих концентратах ассоциировал с большим набором самородных металлов, интерметаллидов, карбидов, алмазом и все тем же цюйсунитом. Проба

хромититов была отобрана на старом разведочном хромитовом карьере. Шпур для отпалки карьерных уступов бурились с применением твердосплавных буровых коронок. В результате взрывов буровой шлам, содержащий фрагменты “победита”, мог загрязнить частицами металлического кобальта и карбида вольфрама не только впадину карьера, но и окружающие его склоны горного массива (где была отобрана вторая проба). Современные методики лабораторной сепарации минералов вполне способны сконцентрировать рассеянные примеси таких плотных веществ как металлический кобальт (8.9 г/см^3) и карбид вольфрама (15.7 г/см^3) даже при ничтожных их содержаниях на поверхности породы.

Сходные результаты были получены китайскими исследователями при изучении концентратов из протолочных проб хромититов массива Луобуса в Тибете (Robinson et al., 2004; Xu et al., 2009). Ими был опубликован сходный список самородных металлов, интерметаллидов и карбидов, включая и цюйсунит. Собственно, и в статье с первым описанием цюйсунита (Zhang et al., 1986) приведены микроснимки, где кристаллы карбида вольфрама погружены в кобальтовую матрицу и полностью повторяют рисунок распределения фаз в “победите”.

ВЫВОДЫ

Впервые в метаморфических породах на глубинных горизонтах (в зоне разлома на глубине 9630 м) Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) обнаружен самородный кобальт. Этот минерал, очевидно, образовался на высокотемпературном этапе, не только до их гидротермальной переработки, но, вероятно, и задолго до образования вулканогенно-осадочного протолита этих пород.

Высоколокальные методы аналитической электронной микроскопии с использованием дифракции на отражение и методов пробоподготовки с травлением и полировкой препаратов ионными пучками доказали свою эффективность в поиске и диагностике субмикронных уникальных минеральных фаз и подтвердили природное происхождение самородного кобальта.

В связи с вышесказанным, данная находка самородного кобальта приобретает особое значение для подтверждения статуса этого минерала.

Авторы выражают благодарность к. ф.-м. н. М.В. Лукашовой за помощь в подготовке и проведении исследований. Работа выполнена за счет госбюджетных средств по госзаданию ГЕОХИ РАН в рамках темы “Новые комплексные подходы к фундаментальной проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. Минералы метеоритов — новый каталог // Геохимия. **2019**. Т. 64. № 8. С. 869–932.

Казанский В.И., Новгородова М.И., Смирнов Ю.П., Бронихин В.А. Необычные минеральные ассоциации на нижних горизонтах Кольской сверхглубокой скважины // Геология руд. месторожд. **1989**. № 6. С. 75–82.

Козловский Е.А., Губерман Д.М., Казанский В.И. Рудоносность глубинных зон древней континентальной земной коры // Советская геология. **1988**. № 9. С. 3–11.

Лобанов К.В., Чичеров М.В., Чижова И.А., Горностаева Т.А., Шаров Н.В. Глубинное строение и рудообразующие системы Печенгского рудного района (арктическая зона России) // Арктика: экономика и экология. **2019**. № 3. С. 107–122.

Лобанов К.В., Чичеров М.В., Шаров Н.В. Пятидесятилетняя годовщина начала бурения Кольской сверхглубокой скважины // Арктика и Север. **2021a**. № 44. С. 267–284.

Лобанов К.В., Горностаева Т.А., Карташов П.М., Мохов А.В., Чичеров М.В. Проявление палладиевой минерализации на глубинных горизонтах Кольской сверхглубокой скважины // Докл. РАН. **2021b**. Т. 499. № 2. С. 26–31.

Минералы. Справочник под редакцией Ф.В. Чухрова, М.: Наука, 1981. Т. III. Вып. 2. С. 283–300.

Мохов А.В., Горностаева Т.А., Карташов П.М., Рыбчук А.П., Богатииков О.А. Самородный кобальт из реголита Моря Кризисов // Докл. РАН. **2020**. Т. 491. № 2. С. 42–45.

Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. **1983**. М.: Наука, 288 с.

Новгородова М.И. Кристаллохимия самородных металлов и природных интерметаллических соединений // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. **1994**. Т. 29. С. 156.

Повалихин А.С. 50 лет научному прорыву в исследовании Земли. Кольская сверхглубокая скважина: путь к энергетическому и сырьевому обеспечению человечества // Инженер-нефтяник. **2020**. № 1. С. 5.

Юдин И.А., Коломенский В.Д. Минералогия метеоритов // Свердловск: УНЦ АН СССР, **1987**. 200 с.

Native Cobalt in Deep Levels of the Kola Superdeep Borehole

T. A. Gornostaeva^{a,*}, A. V. Mokhov^a,
P. M. Kartashov^a, and K. V. Lobanov^b

^aInstitute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

^bVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

*e-mail: tagorn8@mail.ru

Native cobalt was found in amphibolite of the Kola ultra-deep borehole (SG-3) from a depth of 9630 m by a complex of local analytical methods (analytical scanning electron microscopy, EBSD). The studied amphibolite is a fine-grained melanocratic rock composed mainly of magnesio-ferri-hornblende and containing accessory native-metal, telluride, sulphotelluride and sulphide (Au, Ag, Pd, Bi, Cu, Pb, Zn, Sb, Fe) mineralization. It includes a clinopyroxene xenoclast which poor in sulphides and including native cobalt. The absence of any significant impurity in native cobalt and its belonging to the hexagonal α -modification was determined. Native cobalt was formed probably before both the stage of retrograde metamorphism with the hydrothermal alteration of amphibolite and the formation of the volcano-sedimentary protolith of this rock. Native cobalt probably belongs to the early high-temperature mineral phases inherited from the older Proterozoic-Archean basic volcanism, while the time of formation of this layer of amphibolites is 2.4 billion years.

Keywords: Kola ultra-deep borehole, SG-3, native cobalt, analytical electron microscopy, SEM, EDS, FIB, EBSD

REFERENCES

- Challis G.A., Long J.V.P. Wairauite, a new cobalt-iron mineral. *Miner. Mag.* **1964**. Vol. 33. P. 9423948.
- Challis G.A. Native nickel from the Jerry River, South Westland, New Zealand: An example of natural refining. *Miner. Mag.* **1975**. Vol. 40. P. 247–251.
- Hua X., Eisenhour D.D., Buseck P.R. Cobalt-rich, nickel-poor (wairauite) in the Ningqiang chondrite. *Meteoritics*. **1995**. Vol. 30. N 1. P. 106–109.
- Ivanov A.V., Yaroshevskiy A.A., Ivanova M.A. Meteorite minerals. *Geochem. Int.* **2019**. Vol. 57. N 8. P. 931–939.
- Kazansky V.I., Novgorodova M.I., Smirnov Yu.P., Boronikhin V.A. Unusual mineral assemblages in the lower horizons of the Kola ultra-deep well. *Geol. Ore Deposits*. **1989**. N 6. P. 75–82 (in Russian).
- Kozlovsky E.A., Guberman D.M., Kazansky V.I. Ore-bearing of deep zones of the ancient continental crust. *Soviet Geol.* **1988**. N 9. P. 3–11 (in Russian).
- Leake B.E., Woolley A.R., Birch W.D., Burke E.A., Ferraris G., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kisch H.J., Krivovichev V.G., Schumacher J.C., Stephenson N.C. Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. *Amer. Miner.* **2004**. Vol. 89. P. 883–887.
- Lobanov K.V., Chicherov M.V., Chizhova I.A., Gornostaeva T.A., Sharov N.V. Deep structure and ore-forming systems of the Pechengsky ore district (Arctic zone of Russia). *Arctic: Economics and Ecology*. **2019**. N 3. P. 107–122 (in Russian).
- Lobanov K.V., Chicherov M.V., Sharov N.V. Fiftieth anniversary of the beginning of drilling of the Kola ultra-deep well. *Arctic and North*. **2021a**. N 44. P. 267–284 (in Russian).

Lobanov K.V., Gornostaeva T.A., Kartashov P.M., Mokhov A.V., Chicherov M.V. Occurrence of palladium mineralization at the deep horizons of the Kola superdeep borehole. *Doklady Earth Sci.* **2021b**. Vol. 499. N 2. P. 623–627.

Lorand J.P., Pinet M. Sur la présence de fer natif et de wairauite (FeCo) dans les périodites serpentinisées du massif ultramafique de Ronda (Cordillère Bétique; Espagne du Sud). *Comptes-rendus des séances de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique-physique, chimie, sciences de l'univers, sciences de la terre.* **1983**. Vol. 297. N 6. P. 501–504.

Minerals. Handbook edited by F.V. Chukhrov. Moscow: Nauka, **1981**. Vol. III. Is. 2. P. 283–300 (in Russian).

Mokhov A.V., Gornostaeva T.A., Kartashov P.M., Rybchuk A.P., Bogatkov O.A. Native cobalt from the regolith of Mare Crisium. *Doklady Earth Sci.* **2020**. Vol. 491. N 2. P. 224–226.

Novgorodova M.I. Native metals in hydrothermal ores. Moscow: Nauka, **1983**. 288 p. (in Russian).

Novgorodova M.I. Crystal chemistry of native metals and natural intermetallic compounds. *Results Sci. Technol. Crystal Chemistry Ser.* **1994**. Vol. 29. P. 156 (in Russian).

Povalikhin A.S. 50 years of scientific breakthrough in the study of the Earth. Kola ultra-deep well: the way to energy and raw materials supply of mankind. *An Oil Engineer.* **2020**. N 1. P. 5 (in Russian).

Robinson P.T., Bai W., Malpas J., Yang J.S., Zhou M.F., Fang Q.S., Hu X.F., Cameron S., Staudigel H. Ultra-high pressure minerals in the Luobusa Ophiolite, Tibet, and their tectonic implications. *Geol. Soc. London Spec. Publ.* **2004**. Vol. 226. N 1. P. 247–271.

Xu X., Yang J., Chen S., Fang Q., Bai W., Ba D. Unusual mantle mineral group from chromitite ore-body Cr-11 in Luobusa ophiolite of Yarlung-Zangbo suture zone, Tibet. *J. Earth Sci.* **2009**. Vol. 20. N 2. P. 284–302.

Yang J., Meng F., Xu X., Robinson P.T., Dilek Y., Makeyev A.B., Wirth R., Wiedenbeck M., Cliff J. Diamonds, native elements and alloys from chromitites of the Ray-Iz ophiolite of the Polar Urals. *Gondwana Res.* **2015**. Vol. 27. N 2. P. 459–485.

Yudin I.A., Kolomenskiy V.D. Mineralogy of meteorites. Sverdlovsk: USSR Academy Sci., **1987**. 200 p.

Zhang J.H., Yang G.J., Li Z.H. Discovery of natural tungsten carbide (WC) in China. *Chinese Sci. Bull.* **1986**. Vol. 6. P. 344–349.