——— — МИНЕРАЛОГИЯ ———

УДК 548/549

ПРОЯВЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИИ НА ГЛУБИННЫХ ГОРИЗОНТАХ КОЛЬСКОЙ СВЕРХГЛУБОКОЙ СКВАЖИНЫ

© 2021 г. Член-корреспондент РАН К. В. Лобанов^{1,*}, Т. А. Горностаева^{2,**}, П. М. Карташов¹, А. В. Мохов², М. В. Чичеров¹

Поступило 17.03.2021 г. После доработки 28.04.2021 г. Принято к публикации 30.04.2021 г.

Впервые в образцах с глубоких горизонтов (в зоне разлома, около $10~\rm km$) Кольской сверхглубокой скважины (СГ-3) обнаружена палладиевая минерализация. Методами аналитической электронной микроскопии и EBSD обнаружен и диагностирован собственный палладиевый минерал — меренскиит с формулой $Pd_{1.00}(Te_{1.21}Bi_{0.79})_{2.00}$. Необычно высокое содержание висмута в обнаруженном кристалле меренскиита, вероятно, свидетельствует о пониженных температурах его образования из флюида, обогащенного висмутом. Это также подтверждается многочисленными находками сопутствующих висмутовых минералов (самородных и интерметаллидов, сульфидов, теллуридов и сульфотеллуридов). В составе богатой и разнообразной рудной минерализации в изученных образцах выявлена тесная геохимическая ассоциация благородных и редких элементов. Можно утверждать, что был обнаружен новый для пород СГ-3 тип оруденения — благороднометалльно (Au-Ag-Pd)-редкоэлементный (Bi-Te).

Ключевые слова: Кольская сверхглубокая скважина, палладиевая минерализация, меренскиит, майченерит, аналитическая электронная микроскопия, EBSD

DOI: 10.31857/S2686739721080065

ВВЕДЕНИЕ

Кольская сверхглубокая скважина — выдающееся достижение науки и техники, пробурена в кристаллических породах до глубины 12262 м. С ее помощью предполагалось получить с больших глубин материал для познания эндогенных процессов и связанных с ними месторождений.

В разрезе скважины выделено [2] шесть типов рудной минерализации: 1 — сульфидная медноникелевая и платинометалльная, 2 — сульфидная железная (колчеданная), 3 — оксидная железная, 4 — оксидная железо-титановая, 5 — сульфидная медно-цинковая (полиметаллическая) и 6 — самородная золотая. Медно-никелевое оруденение приурочено к продуктивной толще протерозойских пород на глубинах 1540—1810 м. Здесь оно связано к никеленосными гипербазитами. Со-

держания суммы ЭПГ в этой зоне колебались в широких пределах от 0.15 г/т в густовкрапленных рудах до 16.1 г/т в метагаббро (данные нейтронно-активационного анализа). По аналогии с рудами Печенгского рудного поля [3] было предположено, что платиноиды сосредоточены в форме твердых растворов в минералах ряда кобальтин-герсдорфит.

Информация о распределении ЭПГ на более глубоких горизонтах скважины, в архейских породах почти отсутствует. Фиксировалось убогое медно-никелевое оруденение, представленное пентландитом, никелевым пентландитом, аргентопентландитом, халькопиритом, борнитом, тиошпинелидами и никельсодержащими сульфидами железа (пиритом и пирротином). При этом к параамфиболитам, метапироксенитам и метаперидотитам тяготеет никелевая минерализация, а к метагаббро — медная. Что касается ЭПГ, то в некоторых образцах сульфидов определены лишь содержания до 0.3 г/т Pd и до 0.03 г/т Ru.

Верхняя граница золотоносного интервала в разрезе скважины совпадает с крупным разломом (9500—9700 м), который фиксируется в керне резким переходом от пологозалегающих биотит-амфиболитовых гнейсов к крутопадающим железистым кварцитам, горнблендитам, тальк-тремо-

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

² Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: lobanov@igem.ru

^{**}E-mail: tagorn8@mail.ru



Рис. 1. Кристалл меренскиита в отраженных электронах. СЭМ.

лит-флогопитовым сланцам и дайкообразному телу среднепротерозойских порфировидных гранитов лицко-арагубского комплекса (1.76 млрдлет). Золотая минерализация пространственно совпадает с зонами регрессивных изменений, что говорит о ее структурном контроле [5]. В интервале 410 м содержания золота превышают 0.1 г/т, а местами достигают 1—6.7 г/т. В шлифах из керна обнаружены мельчайшие выделения самородного золота, представленного (размером до 10 мкм) чешуйками и зернами неправильной формы в биотите, роговой обманке, плагиоклазе.

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящего исследования являлась ревизия данных о положительных геохимических аномалиях золота, выявленных ранее в амфиболитовых участках глубоких горизонтов СГ-3, а также изучение на современном аналитическом уровне вещественных особенностей благороднометалльной (Au, Ag, ЭПГ) минерализации этих пород. В соответствии с целью исследования была поставлена задача поиска субмикронных выделений собственных минералов элементов платиновой группы и золота. Для решения поставленной задачи было проведено изучение минерализации в трех аншлифах амфиболитов и гнейсов с глубины 9630 м.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обнаружение, выявление морфологических особенностей и анализ состава проводились методами аналитической электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) "JEOL" JSM-5610 с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OxfordAZtec. Картины дифракции на отражение были получены в

микроскопе FIB-SEM "TESCAN" S9000G. Для FIB-полировки были использованы ионы галлия с энергией пучка 5 кэВ, ток пучка 0.5 нА и углом между ионным пучком и поверхностью образца 20 градусов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

При изучении аншлифа амфиболита из керна К-9630 была обнаружена палладиевая фаза, образующая микроскопические выделения на контакте срастаний висмутина и не определенного сульфотеллурида висмута. Палладиевая фаза содержала в своем составе теллур и висмут, точные соотношения которых было невозможно измерить из-за окружающих более массивных рудных фаз. Решить этот вопрос стало возможным только тогда, когда на контакте зерен роговой обманки и клинохлора была обнаружена яркая в отраженных электронах частица размером 5 × 1 мкм. Ее очертания соответствовали сечению пластинчатого кристалла (рис. 1). Энергодисперсионный рентгеновский спектр помимо пиков Mg, Al, Si, Fe и O, возбужденных от силикатной матрицы, в качестве основных содержал пики Pd, Те и Ві (рис. 2). Количественный анализ с усреднением по 4 точкам дал следующие содержания этих элементов — Pd 25.14 \pm 0.29; Te 25.14 \pm 0.55; Bi 38.59 \pm ± 0.85 mac. %.

Атомные соотношения Pd: Te: Ві в обнаруженном минерале были близки к 1:1:1, что одинаково подходило к двум минералам - майченериту PdBiTe и меренскииту Pd(Te,Bi)₂. Пересчет этих составов на формульные коэффициенты приводил к одинаково удовлетворительным формулам $Pd_{1.005}Te_{1.000}(Bi_{0.786}Te_{0.209})_{0.995}$ для майченерита или $Pd_{1.005}(Te_{1.209}Bi_{0.786})_{1.995}$ для меренскиита. Причем, на этом этапе, майченерит был предпочтительнее, поскольку для меренскиита характерны заметно меньшие содержания Ві. Для разрешения возникшей неопределенности с обнаруженной частицы были получены картины дифракции электронов на отражение (EBSD) (рис. 3). Со средним угловым отклонением СУО = 0.26 по 12 линиям они были определены как меренскиит. Причем во всех точках исследованной частицы было зафиксировано одно и то же сечение кристаллической решетки, что подтвердило монокристальный характер фазы, наблюдавшийся визуально. Таким образом, исходя из структурных данных и состава обнаруженного минерала, доказано, что он является меренскиитом с округленной формулой $Pd_{1.00}(Te_{1.21}Bi_{0.79})_{2.00}$.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Меренскиит является относительно распространенным теллуридом палладия, известным во многих медно-никелевых месторождениях мира,

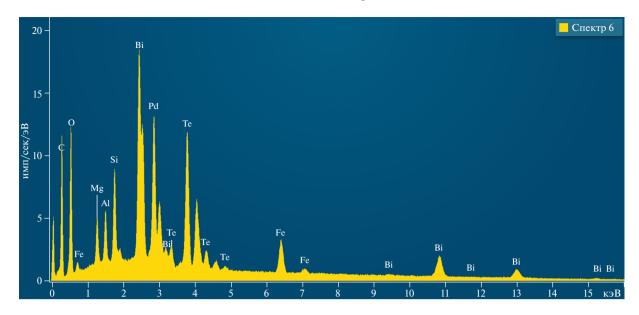


Рис. 2. ЭДС-спектр от кристалла меренскиита. СЭМ.

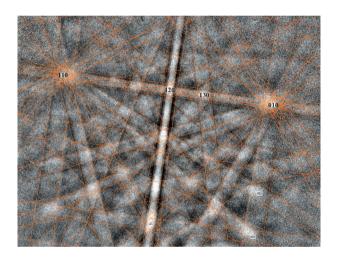


Рис. 3. Картина дифракции на отражение от кристалла меренскиита. СЭМ.

где совместно с другими минералами ЭПГ может образовывать промышленные концентрации. Наиболее яркими особенностями меренскиита из СГ-3 являются полное отсутствие в нем платины и необычно высокое содержание висмута, сближающее его с составом майченерита PdBiTe. По данным изучения тройной системы Pd—Bi—Te [6], меренскиит образует протяженное поле твердых растворов с составами от PdTe₂ до $Pd_{1.05}Te_{1.34}Bi_{0.61}$. При этом $PdTe_2$ более устойчив при повышении температуры, чем висмутсодержащие составы, и плавится при 740°C. В то же время майченерит образует твердые растворы в интервале составов $Pd_{0.99}Bi_{0.79}Te_{1.22}-Pd_{0.95}Bi_{1.11}Te_{0.94}$. У майченерита так же более теллуристые разновидности более тугоплавки (т. пл. 501°C), чем более висмутовые (т. пл. 489°С). Таким образом, состав меренскиита из СГ-3 попадает в зазор между полями стабильности меренскиита и майченерита по экспериментальным данным.

В литературе имеется довольно много данных по составам меренскиита Карело-Кольского региона [6—11]. Однако диапазон замещения теллура висмутом в них в основном колеблется в пределах $Te_{2.00}$ — $Te_{1.75}Bi_{0.25}$ и достигает $Te_{1.41}Bi_{0.59}$ лишь в рудах Мончегорска [12].

Можно предположить, что аномально высокое содержание висмута в найденном меренскиите обусловлено его образованием при пониженных температурах (184—323°С) [6] из флюидов, резко обогащенных висмутом. Об этом говорит обилие висмутовой минерализации, выявленной нами в

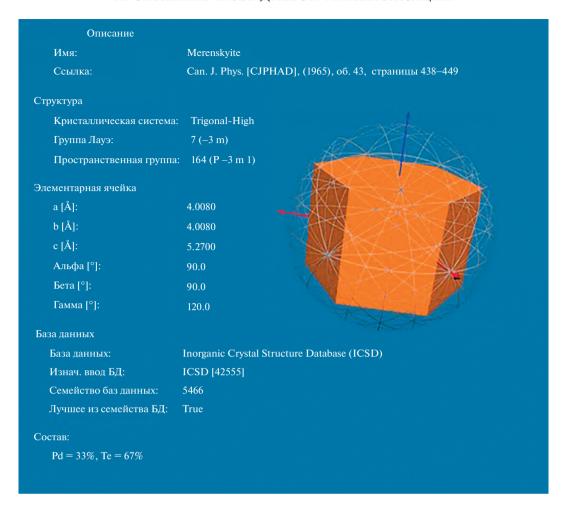


Рис. 4. Результат автоматической диагностики приведенной на рис. 3 дифракционной картины. СЭМ.

изученных образцах. Наряду с самородным висмутом, висмутином, широким спектром теллуридов и сульфотеллуридов висмута (цумоит, теллуровисмутит, пильзенит, жозеит, алексит?), нами были встречены точно не установленные Au—Bi- и Ag—Bi-фазы в тесных срастаниях с, предположительно, котульскитом. Сопутствующая благороднометалльная минерализация была представлена самородными серебром и золотом, аргентитом и гесситом. Другие сульфиды из этой ассоциации представлены пирротином, халькопиритом, сфалеритом, галенитом и антимонитом.

Таким образом, данную тесную геохимическую ассоциацию благородных (Au, Ag, Pd) и редких (Bi,Te) элементов нельзя причислить ни к сульфидному медно-никелевому и платинометалльному, ни к самородно золотому типам рудной минерализации, отмеченным ранее в породах СГ-3. Обращает на себя внимание полное отсутствие (в пределах чувствительности метода) никеля в составе сопутствующих данной минерализации сульфидов железа. В отличие же от описанного ранее самородно-золотого типа рудной

минерализации, самородное золото в изученных нами образцах тесно ассоциирует с самородным висмутом, теллуридами и сульфотеллуридами висмута и гесситом. Можно утверждать, что рассмотренная выше Au—Ag—Pd—Bi—Te-минерализация представляет новый тип благороднометалльного оруденения, вскрытого скважиной СГ-3.

Вопрос о положении золотого оруденения в разрезе СГ-3 в общей последовательности эндогенных процессов остается открытым. Возможны три варианта: 1) перераспределение золота при метаморфизме за счет первичных концентраций во вмещающих породах; 2) избирательное осаждение на периферии зон регрессивных изменений и гидротермальной сульфидной минерализации; 3) отложение из восстановительных флюидов глубинного происхождения.

Температуры образования гидротермальной сульфидной минерализации оценивались по распределению кобальта в срастаниях пирротина и пирита. Значения температур, вычисленные по коэффициенту распределения кобальта в этих

сульфидах, в основном укладываются в интервале 184—323°C, т.е. они существенно более низкие, чем температуры, характерные для амфиболитовой фации метаморфизма вмещающих пород.

Необходимо отметить, что на преобразование рудных минералов в зоне разлома оказал влияние регрессивный зональный метаморфизм, впервые установленный на таких глубинах [13].

выводы

- 1. Впервые на глубоких горизонтах (около 10 км) обнаружена собственная палладиевая минерализация. Найден и с высокой точностью диагностирован палладиевый минерал меренскиит с формулой $\text{Pd}_{1.00}(\text{Te}_{1.21}\text{Bi}_{0.79})_{2.00}$. Высокое содержание висмута в обнаруженном кристалле меренскиита, видимо, связано с низкотемпературными условиями его образования из флюида, резко обогащенного висмутом. Это также подтверждается многочисленными находками сопутствующих висмутовых минералов (самородных и интерметаллидов, сульфидов, теллуридов и сульфотеллуридов).
- 2. Был обнаружен новый для пород СГ-3 тип рудной минерализации благороднометалльно (Au—Ag—Pd)-редкоэлементный (Bi—Te).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы искренне благодарны М.В. Лукашовой за помощь в подготовке и проведении исследований.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке по госзаданию в рамках бюджетных тем ИГЕМ РАН "Главные особенности рудообразующих систем магматогенных месторождений Au, Ag — Mo, Re, W, Cu, Zn — Cu, Ni, PGE в разных геолого-тектонических обстановках", ГЕОХИ РАН № 0116-2019-0010 "Новые комплексные подходы к фундаментальной проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде, РФФИ (грант № 18-05-70001 "Изучение геологических и геодинамических обстановок формирования крупных месторождений стратегических металлов Арктической зоны России: выводы для прогнозирования и поисков новых месторождений").

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кольская сверхглубокая. Научные результаты и опыт исследований / по ред. В.П. Орлова, Н.П. Лаверова М.: МФ "Технонефтегаз". 1998. 260 с.
- 2. Яковлев Ю.Н., Казанский В.И. Корреляция рудной минерализации в разрезе Кольской сверхглубокой скважины и на поверхности // Геология рудных месторождений. 1998. Т. 40. №. 4. С. 379—392.

- 3. Дистлер В.В., Филимонова А.А., Гроховская Т.Л., Лапутина И.П. Платиновые металлы в медно-никелевых рудах Печенгского рудного поля // Геология рудных месторождений. 1989. № 6. С. 3—17.
- 4. Козловский Е.А., Губерман Д.М., Казанский В.И., Ланев В.С., Генкин А.Д., Боронихин В.А., Нартикоев В.Д. Рудоносность глубинных зон древней континентальной земной коры // Сов. геология. 1988. № 9. С. 3—11.
- 5. Лобанов К.В., Казанский В.И., Чичеров М.В. Золотая минерализация в разрезе Кольской сверхглубокой скважины и на поверхности в Печенгском рудном районе // Мат. междунар. Конф. "Золото Фенноскандинавского щита". Петрозаводск. КНЦ РАН, 2013. С. 121–125.
- 6. *Hoffman E.L., MacLean W.H.* Phase Relations of Michenerite and Merenskyite in the Pd-Bi-Te System // Economic Geology. 1976. V. 71. № 7. P. 1461–1468.
- Chashchin V.V., Petrov S.V. Low Sulfide PGE Ore in the Volchetundra Gabbro—Anorthosite Pluton, Kola Peninsula, Russia // Geology Ore Deposits. 2013. V. 55. No. 5. P. 357—382.
- 8. *Lavrov O.B.*, *Kuleshevich L.V.* Platinoids in the Kaalamo Differentiated Massif in the Northern Ladoga Region, Karelia, Russia // Geology of Ore Deposits. 2017. V. 59. №. 7. P. 632–641.
- Рундквист Т.В., Припачкин П.В., Мирошникова Я.А., Базай А.В. Новые данные о геологическом строении и благороднометалльной минерализации Южносопчинского массива (раннепротерозойский Мончегорский комплекс, Кольский регион) // Вестник Кольского научного центра РАН. 2016. №. 3. С. 26.
- 10. Субботин В.В., Габов Д.А., Корчагин А.У., Савчен-ко Е.Э. Минеральный состав оруденения нового платинометалльного месторождения Сев. Каменник, Зап.-Панский массив, Кольский п-ов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2015. №. 12. С. 176—180.
- 11. Субботин В.В., Корчагин А.У., Габов Д.А., Савчен-ко Е.Э. Локализация и состав малосульфидной платинометалльной минерализации в Западно-Панском массиве // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2012. № 9. С. 302—307.
- 12. *Гроховская Т.Л., Лапина М.И., Мохов А.В.* Ассоциации и генезис минералов платиновой группы в малосульфидных рудах месторождения Мончетундра (Кольский полуостров, Россия) // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 6. С. 520—539.
- 13. *Казанский В.И.*, *Кузнецов О.Л.*, *Кузнецов А.В.*, *Лобанов К.В.*, *Черемисина Е.Н.* Глубинное строение и геодинамика Печенгского рудного района: опыт изучения Кольской сверхглубокой скважины // Геология рудных месторождений. 1994. Т. 36. № 6. С. 500—519.

OCCURRENCE OF PALLADIUM MINERALIZATION AT THE DEEP HORIZONS OF THE KOLA SUPERDEEP BOREHOLE

Corresponding Member of the RAS K. V. Lobanov^{a, #}, T. A. Gornostaeva^{b, ##}, P. M. Kartashov^a, A. V. Mokhov^b, and M. V. Chicherov^a

^a Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

^b Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

> #E-mail: lobanov@igem.ru ##E-mail: tagorn8@mail.ru

For the first time in samples from deep horizons (in the fault zone at about 10 km) palladium mineralization was found in the Kola superdeep borehole (SG-3). By means analytical electron microscopy and EBSD methods have been detected and determined an own palladium mineral — merenskyite, with the formula $Pd_{1.00}(Te_{1.21}Bi_{0.79})_{2.00}$. The unusually high content of bismuth in the discovered merenskyite crystal apparently indicates the lowered temperatures of its formation from a bismuth-rich fluid. This is also confirmed by numerous finds of associated bismuth minerals (native and intermetallic minerals, sulphides, tellurides and sulphotellurides). In the composition of the rich and diverse ore mineralization in the studied samples a close geochemical association of noble and rare elements was revealed. It can be argued that a new type of mineralization was discovered for the SG-3 rocks — noble metal (Au—Ag—Pd) rare element (Bi—Te) type.

Keywords: Kola superdeep borehole, palladium mineralization, merenskyite, michenerite, analytical electron microscopy, EBSD