

УДК 553.085

НОВЫЕ ДАННЫЕ О БАРРЕРИТЕ В РУДАХ АГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАМЧАТКА)

Кудаева Ш.С.^{1,2}, Скильская Е.Д.^{1,2}, Назарова М.А.²

¹*Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга*

²*Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН*

Научный руководитель: к.г.-м.н. Округин В.М.

Цеолиты - типичные минералы зон гидротермальных изменений современных и палеогидротермальных, включая рудообразующие, системы. Они установлены в керне скважин Мутновского геотермального и рудах Асачинского, Мутновского, Родникового месторождений.

Баррерит $((\text{Na}_2, \text{K}, \text{Ca}) (\text{Al}_8\text{Si}_{128})\text{O}_{72} \times 26\text{H}_2\text{O})$ - один из наиболее редких цеолитов, был диагностирован в 2008 году среди минералов глинистой фракции товарной руды Агинского золото-теллуридного месторождения.

В процессе эксплуатационных работ на Агинском ГОКе были вскрыты золото-кварц-адуляровые руды, содержащие агрегаты баррерита.

В данной работе приводятся результаты детального изучения баррерита - размеры, цвет, морфология (габитус), микроструктура, химический состав, полученные методами минералогии и физико-химического анализа (XRD, ИК-спектроскопия, EPMA, аналитическая SEM).

Ключевые слова: цеолиты, баррерит, теллуриды, алюмосиликаты, Агинское месторождение

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты это семейство минералов - водосодержащих алюмосиликатов с катионами калия, натрия, кальция и магния. Цеолиты как минеральный вид известны уже более 200 лет. Длительное время они рассматривались в качестве редких минералов, которые не образуют промышленных скоплений, и представляют интерес лишь для коллекционеров [2]. В природе известно до 80 видов цеолитов гидротермального, экзогенного, метаморфического генезиса. Чаще всего они заполняют трещины, пустоты, крупные поры в вулканитах, метасоматитах, кристаллических сланцах и гнейсах.

В мире насчитывается порядка тысячи крупных месторождений цеолитов, которые располагаются в разных странах (более 40). На долю Рос-

сии приходится около двадцати (Кузбасс, Дальневосточный федеральный округ - Якутия, Бурятия, Приморье, Камчатка, Сахалин).

Каждый из цеолитов кристаллизуется при определенных термодинамических параметрах (С-Р-Т), что позволяет использовать их в качестве своеобразных минералогических индикаторов физико-химических условий гидротермального минерало- и рудообразования. Знание типоморфных особенностей цеолитов может быть использовано для более детальной и корректной классификации гидротермальных, в первую очередь, близповерхностных вулканогенных золоторудных объектов [1]. При этом в силу своей высокой абсорбционной способности цеолиты могут способствовать концентрированию золота и других важных в экономическом отношении химических элементов.

Баррерит - один из наиболее редких цеолитов, натриевый член группы стильбита. В эту минеральную группу цеолитов входят стеллерит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), стильбит ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), баррерит ($(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [5]. Впервые баррерит был найден в 1974 году на острове Сардиния (Италия), где не был первоначально признан новым минералом группы цеолитов, а идентифицирован как натриевая разновидность стеллерита [4]. Только годом позже (1975 г.) в результате более детальных исследований был утвержден в качестве нового минерального вида и назван в честь Ричарда Малинг Баррера, уроженца Новой Зеландии, британского учителя, который внес большой вклад в изучение цеолитов [5]. Теоретическая химическая формула баррерита - $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_2\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Типичные примеси, которые могут присутствовать в нем: Fe, Mn, Mg, Sr, Ba.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для изучения баррерита были использованы следующие методы классической минералогии, минераграфии (современные прецизионные микроскопы Axioskop 40, Discovery V12 SteREO) и физико-химического

анализа (аналитическая сканирующая электронная микроскопия SEM Tescan Vega 3 Oxford Instrument X-max 80, рентгенофазовый анализ дифрактометр XRD-7000 MAXima Shimadzu), инфракрасная спектроскопия (Фурье-спектрофотометр IRAffinity-1 Shimadzu)). Исследования выполнялись в лаборатории вулканогенного рудообразования, Аналитическом центре ИВиС ДВО РАН и лабораториях МГУ.

Порошковые дифрактограммы получены с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 MAXima (Shimadzu, Япония). Режим съемки: непрерывный, излучение CuK_α , напряжение 30 кВ, ток 30 мА, интервал углов 2θ - 2-75°. Скорость сканирования 0,5-2°/мин, шаг сканирования 0,05°, экспозиция в точке 1,5-6 секунд. При съемке использовалась система поликапиллярной оптики.

Инфракрасные спектры поглощения получены для диапазона волновых чисел 400-4000 см^{-1} ; с разрешением 2 см^{-1} , число сканов - 30. Препараты для съемки готовились путем растирания образца с бромидом калия (спектрально чистым) в агатовой ступке и прессованием в таблетки ручным мини-прессом.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Агинское золото-теллуридное месторождение - первенец горнодобывающей золоторудной промышленности Камчатки, располагается в Центрально-Камчатском района. Систематическое изучение этого месторождения началось в 1971 году, в 2005 году на его базе был введен в эксплуатацию Агинский ГОК.

Первые данные о наличии баррерита на этом месторождении были получены в 2008 году при комплексных минералого-геохимических исследованиях товарной руды, проводимых в рамках выполнения договорных работ ЛВР ИВиС ДВО РАН с ЗАО «Камголд» [1]. Тогда при рентгенофазовом анализе тонких фракций (5 минут и 24 часа) были диагностированы баррерит, смектит, каолинит, кварц, микроклин, альбит, кальцит (табл. 1).

Таблица 1. Минеральный состав глинистой фракции товарной руды Агинского месторождения (по данным РФА, 2008 г.).

Номер образца	Минеральный состав, %						
	смектит	баррерит	каолинит	кварц	микроклин	альбит	кальцит
APR-1	60,6	12,5	5,0	14,0	2,8	2,7	2,4
APR-2	58,5	7,9	9,9	10,4	5,7	5,5	2,1
APR-2-1	52,0	12,2	9,1	13,0	4,7	6,0	3,0
APR-2-3	50,9	7,7	9,7	19,2	4,2	5,5	2,8

В 2012-2013 годах в подземных горных выработках жильной зоны Блуждающая были встречены кварцевые щетки на обломках вулканитов и руд с многочисленными кристаллами баррерита.

Минерал образует прозрачные с алмазным блеском кристаллические агрегаты с размерами индивидуумов до трех- четырех миллиметров (рис. 1).

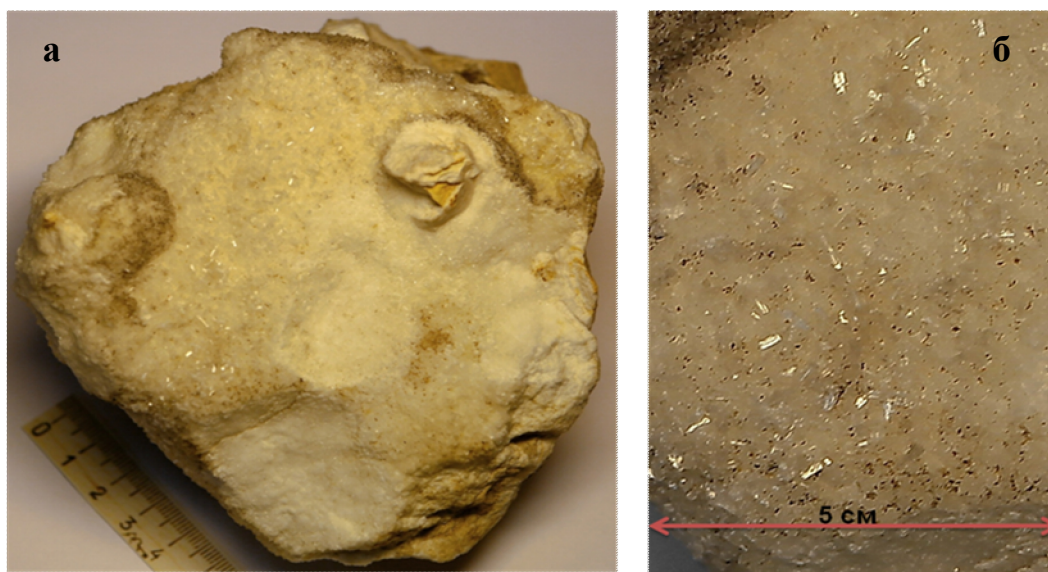


Рис. 1. Кварцевая « друза », на поверхности которой располагаются многочисленные агрегаты баррерита, а- общий вид, б- фрагмент. Жильная зона Блуждающая, блок 502/09.

Кристаллы баррерита имеют таблитчатую и удлиненную призматическую форму. Часто образуют двойники и срастания между собой (рис. 2).

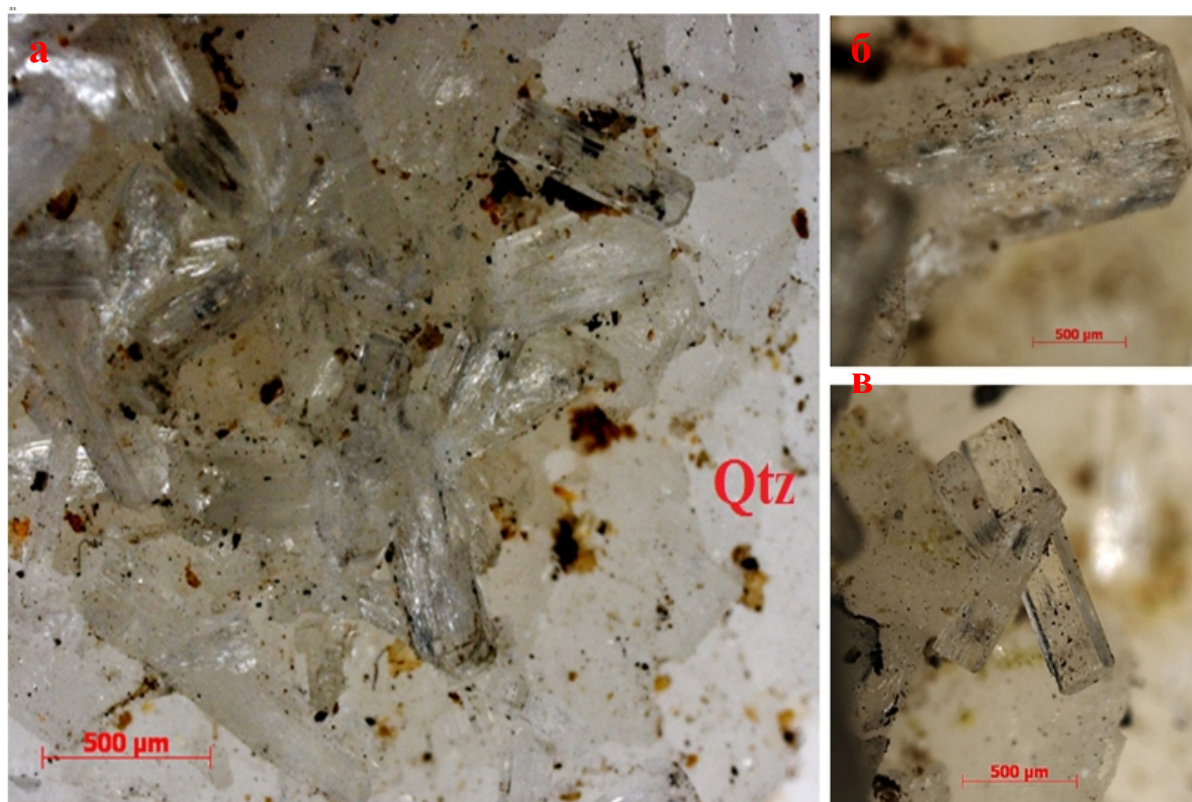


Рис. 2. Кристаллические агрегаты баррерита: а- строение агрегатов баррерита; б,в – морфология отдельных кристаллических индивидуумов. Фото стереомикроскоп Discovery V12.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные нами результаты рентгенофазового анализа (РФА-XRD) и инфракрасной спектроскопии (IRS) для баррерита Агинского месторождения показывают, что они сопоставимы с эталонными (рис. 3,4).

Методами аналитической сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального с электронным зондом микроанализа были изучены микроморфология баррерита и его химический состав (рис. 5, табл. 3).

Оказалось, что если по рентгеноструктурным параметрам баррерит Агинского месторождения близок к эталонным значениям, то его химический состав отличается рядом особенностей. В первую очередь - преобладанием кальция над натрием, хотя по определению баррерит - натриевый цеолит. И второе - более низкие содержания кремния и алюминия.

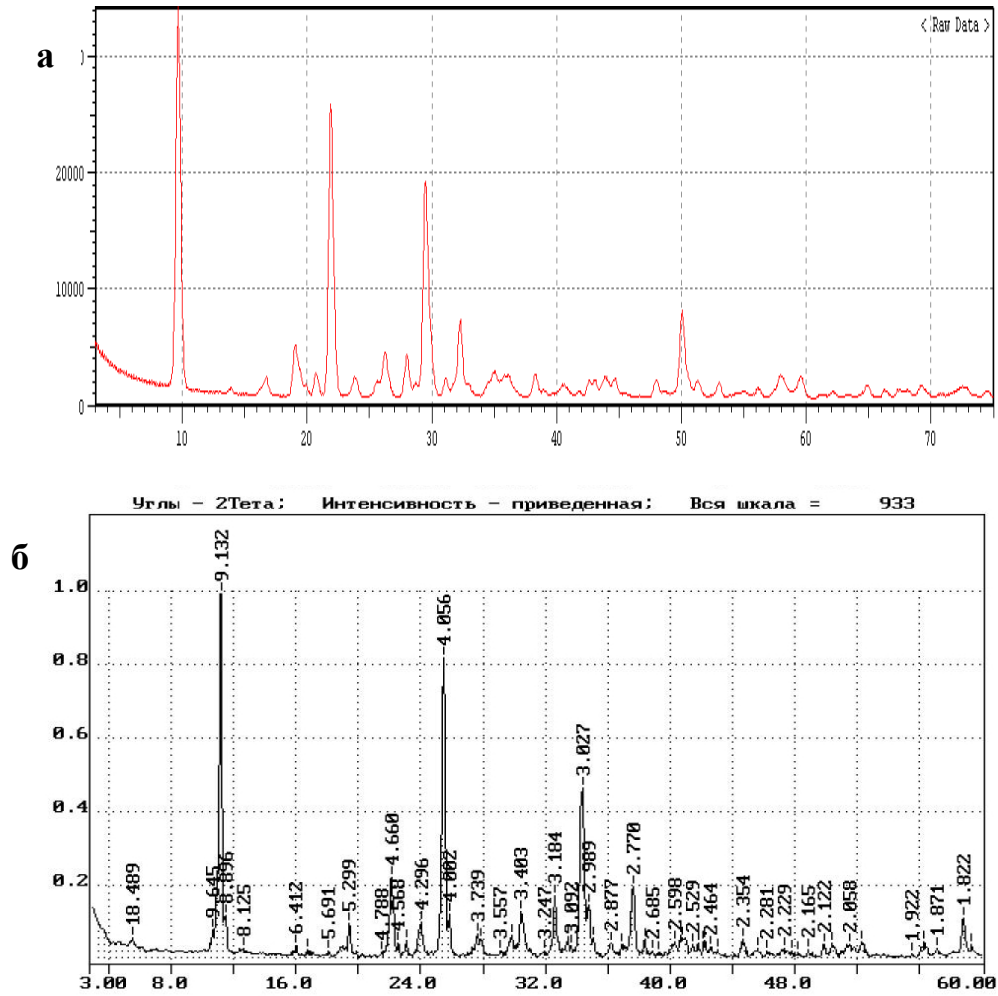


Рис. 3. Дифрактограммы агрегатов баррерита, полученные в: а - АЦ ИВиС; б- МГУ Геолфак.

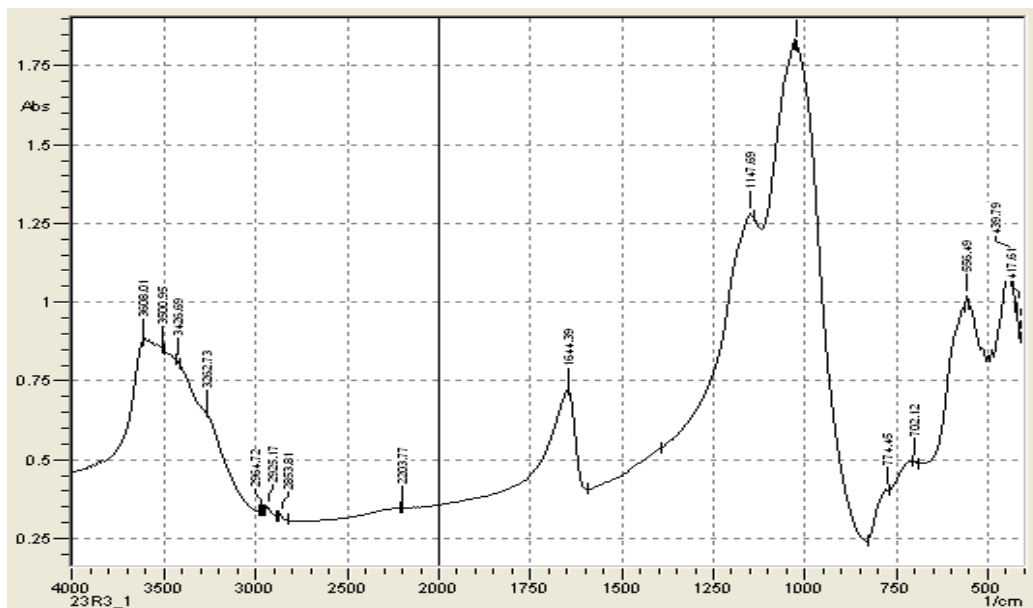


Рис. 4. ИК спектры баррерита (АЦ ИВиС ДВО РАН).

Таблица 2. Межплоскостные расстояния баррерита (1- АЦ ИВиС, 2 - МГУ Геолфак, 3- эталонные значения).

№. п/п	1 d (I)	2 d(hkl)	3 d (I)
1	9.12729 (100)	9.10000	9.10 (100)
2	5.31386 (5)	4.05503	5.301 (6)
3	4.655 (13)	3.02727	4.659 (20)
4	4.56016 (7)	8.92100	4.552 (6)
5	4.27706 (6)	4.65588	4.285 (12)
6	4.05011 (76)	3.73323	4.054 (100)
7	3.72587 (5)	3.00047	3.732 (12)
8	3.47023 (4)	4.28301	3.483(12)
9	3.38972 (12)	3.18584	3.408 (11)
10	3.18329 (11)	3.19379	3.189 (16)
11	3.1027 (3)	2.77166	3.103 (7)
12	3.02303 (56)	3.41075	3.028 (80)
13	2.87093 (4)	3.48454	2.871 (3)
14	2.77145 (19)	4.05325	2.773 (20)
15	2.71618 (3)	3.00690	2.727 (3)
16	2.55457 (6)	3.10392	2.563 (6)
17	2.50621 (5)	3.39179	2.507 (5)
18	2.48274 (6)	2.70942	2.487 (3)
19	2.3479 (6)	2.56411	2.347 (3)
20	2.12057 (4)	2.04117	2.121 (4)
21	2.09944 (4)		2.096 (3)
22	2.06298(5)		2.062 (3)
23	2.0257 (5)		2.025 (3)
24	1.89391 (4)		1.892 (3)
25	1.82021 (22)		1.819 (17)
26	1.80247 (22)		1.804 (4)

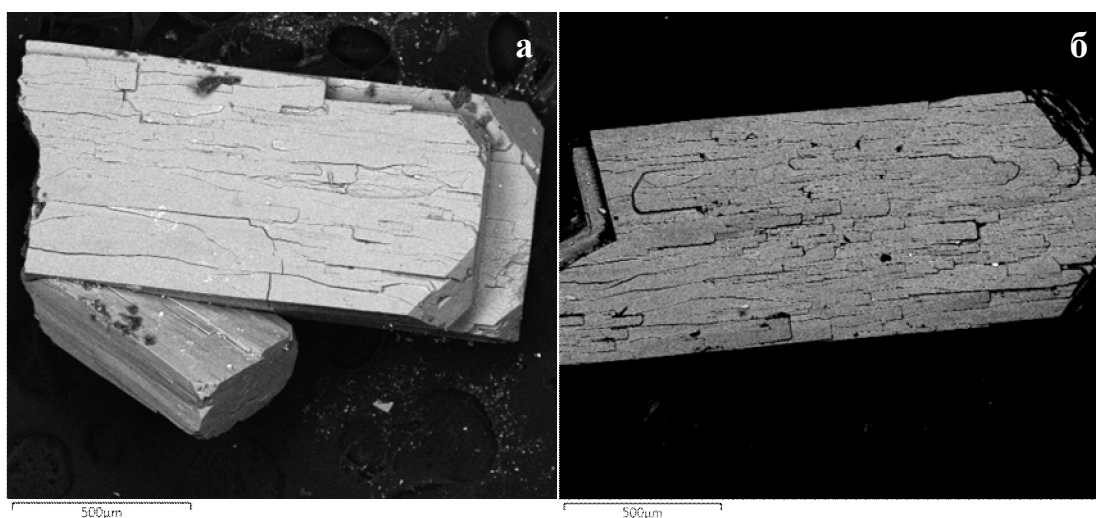


Рис. 5. Микроморфология сростков (а) и единичных кристаллов (б) баррерита. Фото BSE, SEM Vega 3 Tescan.

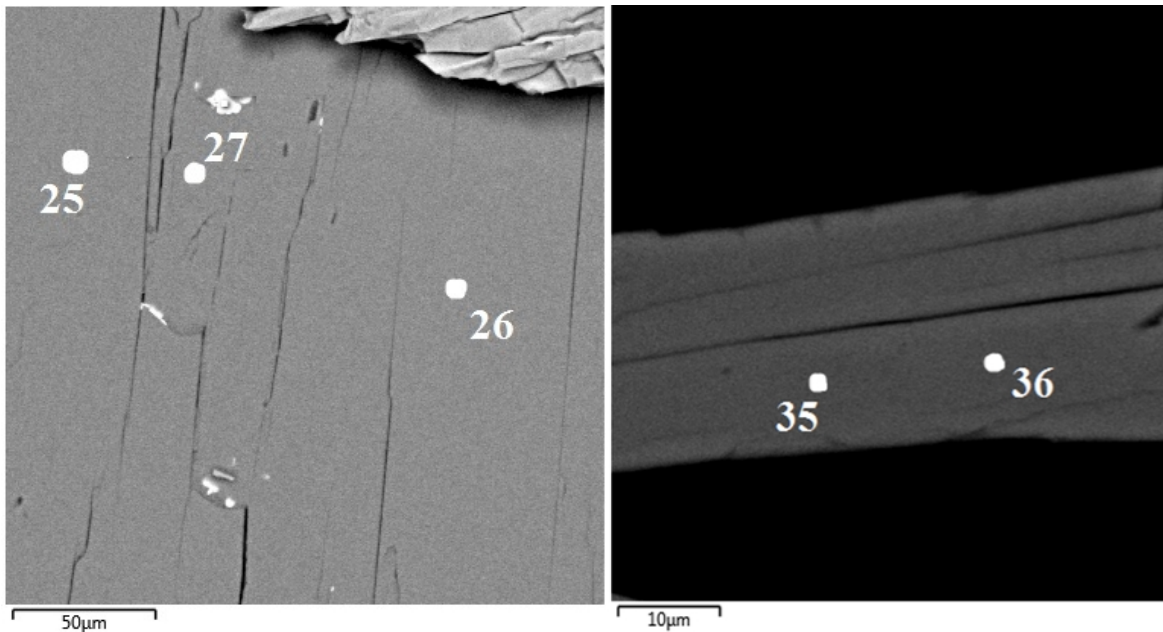


Рис. 6. Аналитические точки на поверхности баррерита, в которых определен химический состав. Результаты представлены в таблице 2. Фото BSE, SEM Vega 3 Tescan.

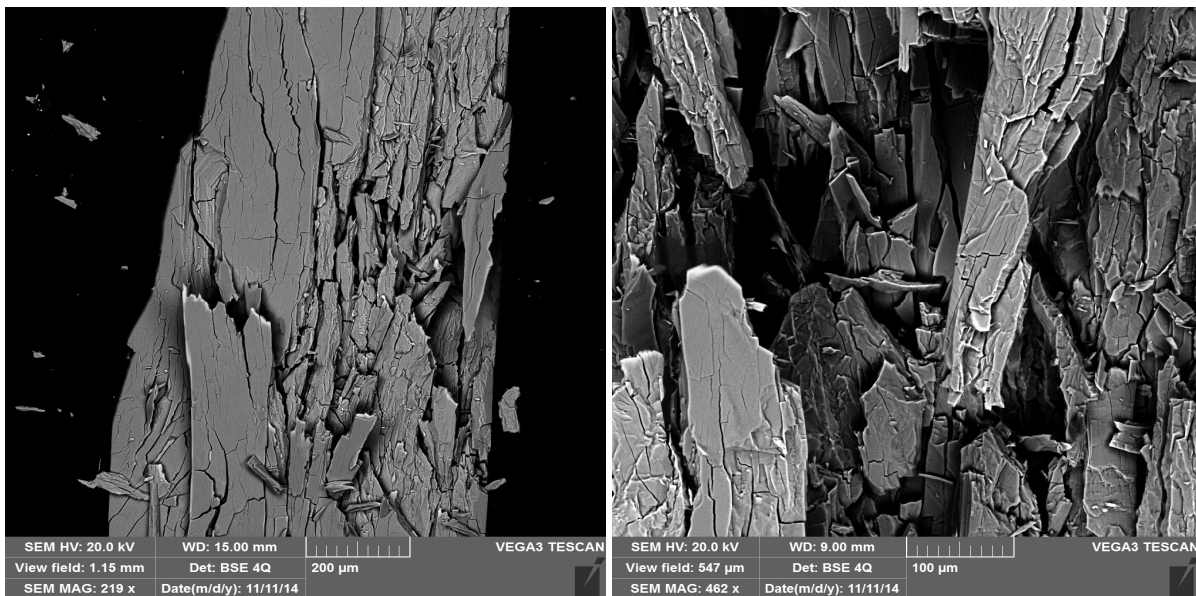


Рис. 7. Микроморфология поверхности поверхности кристаллов баррерита, обусловленная его разрушением. Фото BSE, SEM Vega 3 Tescan.

Полученные нами результаты изучения химического состава баррерита позволили рассчитать химические формулы минерала. Они значительно отличаются от теоретической, что обусловлено различиями в химическом составе эталонного баррерита и баррерита Агинского месторождения (табл. 3). Не исключено, что баррерит названного месторождения может оказаться новой разновидностью изоморфных рядов - «условно» типа стеллерит - стильбит - баррерит. Исследования

планируется продолжить с использованием возможностей лабораторий ИГЕМ, ИЭМ РАН, МГУ, университетов Австралии, Италии и Швейцарии.

В процессе изучения агрегатов баррерита мы установили, что со временем поверхность кристаллов начинает разрушаться («раслаиваться», «шелушиться»). В основном, разрушение поверхности происходит по спайности (рис. 7). Возможно это связано с воздействием атмосферы (влажность, колебания температуры).

Таблица 3. Химический состав баррерита и его химические формулы, вес. % (рис. 6).

Спектр	O	Na	Al	Si	Ca	Сумма	Расчетная формула, *nH ₂ O
25	61.11	-	8.74	25.86	5.63	101.35	(Na,Ca) _{0,66} Si _{4,34} Al _{1,53} O ₁₈
26	60.42	0.46	8.57	26.48	5.64	101.58	(Na,Ca) _{0,77} Si _{4,49} Al _{1,51} O ₁₈
27	61.20	0.57	8.81	26.41	5.59	102.58	(Na,Ca) _{0,77} Si _{4,42} Al _{1,54} O ₁₈
35	40.24	0.60	8.88	26.17	5.80	81.69	(Na,Ca) _{1,22} Si _{6,67} Al _{2,35} O ₁₈
36	39.88	0.61	8.81	25.87	5.90	81.07	(Na,Ca) _{1,25} Si _{6,67} Al _{2,36} O ₁₈

Таблица 4. Химический состав микровключений в кристаллах баррерита.

№	Спектр 21	Спектр 22	Спектр 23
O	30.28	9.81	7.30
Na	0.49		
Al	5.50	2.28	2.24
Si	17.39	7.48	7.11
Ca	4.98	3.45	2.91
V		0.42	0.96
Cu		0.74	2.07
Pb		1.12	2.80
Сумма	58.64	25.30	25.37

В агрегатах баррерита диагностированы мелкие включения (2-3 мкм), которые отличаются сложным химическим составом, где значительную роль играют теллур, ванадий, медь и свинец (рис. 8).

Минералы со сходным набором химических элементов установлены в зонах окисления и цементации рудных тел Агинское, Сюрприз, Блуждающая [3,4].

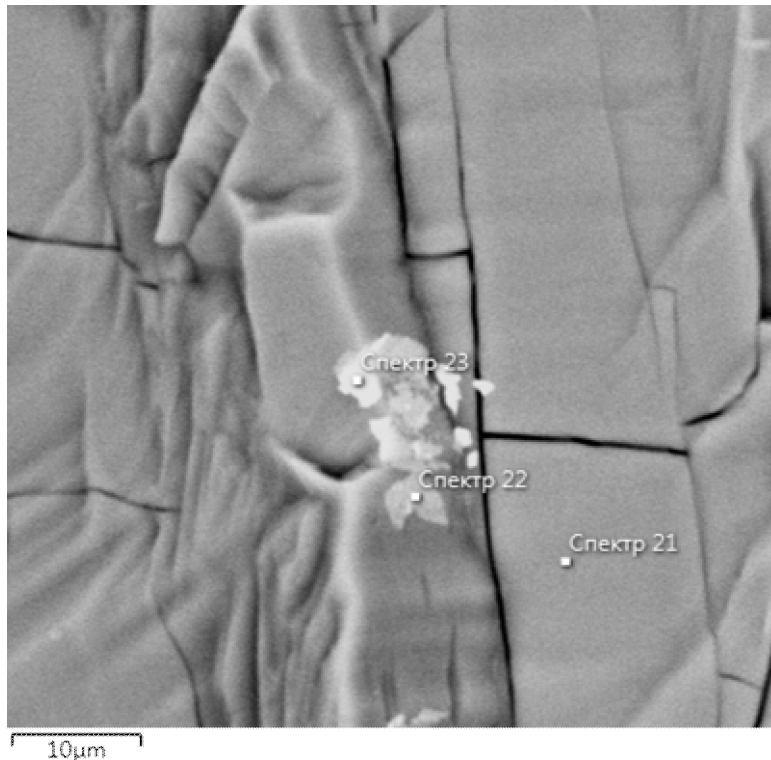


Рис. 8. Баррерит с микровключениями (21-23), содержащими, ванадий, медь и свинец. Фото BSE, SEM Vega 3 Tescan.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получены новые данные о баррерите Агинского месторождения
2. По своему химическому составу и рассчитанным формулам баррерит Агинского месторождения заметно отличается от эталонного своими более высокими содержаниями кальция при более низких - алюминия и кремния. Возможно, что он может оказаться новым изоморфным членом ряда стеллерит - стильбит - баррерит.

3. Баррерит – типоморфный минерал группы цеолитов в рудах Агинского золото-теллуридного месторождения.
4. Баррерит может применяться в качестве минерала - индикатора золото-теллуридной вулканогенной гидротермальной жильной минерализации на ранних стадиях поисково-разведочных работ и при оценке степени перспективности «новых территорий».

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории вулканогенного рудообразования Чубарову М.В., Философовой Т.М., Москалевой С.В., за помощь в проведении микрозондовых исследований; Куликову В.В., Куликовой Р.Н. - за обработку каменного материала, Ананьеву В.В. - в проведении минералогических расчетов, руководству ЗАО «Камголд» за предоставление образцов и возможность посещения Агинского месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО "Камчатский государственный университет имени Витуса Беринга" на 2012-2016 гг., Молодежного проекта ДВО РАН 14-III-B-08-192 «Изотопно-геохимические характеристики рудного кварца и карбоната Агинского Au-Ag-Te месторождения, Центральная Камчатка».

ЛИТЕРАТУРА:

1. Андреева Е.Д., Ким А.У. О цеолитах некоторых эпитеpmальных золотосеребряных месторождений Камчатки // Исследования в области наук о Земле // Материалы VI региональной молодежной научной конференции «Исследования в области наук о Земле», 26-27 ноября 2008 г, Петропавловск-Камчатский: КамГУ им. В. Беринга, 2008, с. 13-20.
2. Еремин Н.И.: Неметаллические полезные ископаемые. Издательство Московского университета, 2-е издание, 2004, 720 с.
3. Кудаева Ш.С., Андреева Е.Д. Горчичное золото: характеристика, виды и химический состав // Материалы XIII региональной молодежной научной конференции «Природная среда Камчатки», 15 апреля 2014, П-К
4. Округин В. М., Андреева Е. Д., Яблокова Д. А, Округина А. М., Чубаров В. М., Ананьев В. В. Новые данные о рудах Агинского золото-теллуридного месторождения (Центральная Камчатка) // Материалы региональной научной конференции

- «Вулканизм и связанные с ним процессы», посвящённой Дню вулканолога, 27 - 28 марта 2014 г. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2014., с. 335-341
5. Galli E., Alberti A. The crystal structure of barrerite // Bull. Soc. Fr. Mineral Cristallogr, 1975, 98, p. 331-340
6. Renzo F., Gabelica Z. Barrerite and other zeolites from Kuiu and Kupreanof islands, Alaska // The Canadian Mineralogist, 1997, Vol. 35, p. 691-698

NEW DATA ON BARRERITE IN ORES AGINSKOE DEPOSIT
(KAMCHATKA)

Kudaeva Sh.S., Skilskaya E.D., Nazarova M.A.

Zeolites are typical minerals of zones of hydrothermal alteration modern and paleohydrothermal, including ore-forming systems. It is installed in the borehole cores Mutnovskoe geothermal field and in ores Asachinskoe, Mutnovskoe, Rodnikovoe deposits.

Barrerite $((\text{Na}_2, \text{K}, \text{Ca}) (\text{Al}_8\text{Si}_{28}) \text{O}_{72} \times 26\text{H}_2\text{O})$ is one of the rarest zeolite. It was diagnosed in 2008, among the clay mineral fraction of saleable ore Aginskoe gold-telluride deposit.

In the process of operational work on Aginskoe Plant were dissected gold-quartz-adularia ores, that contain barrerite aggregates.

In this work, we present the results of a detailed study barrerite - size, color, morphology (habitus), microstructure, chemical composition by methods mineralogy and physico-chemical analysis (XRD, IR-spectroscopy, analytical SEM).

Keywords: zeolites, barrerite, tellurides, aluminosilicates, Aginskoe deposit