

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩЕГО АНАЛЬЦИМА В СПОДУМЕНОВЫХ ПЕГМАТИТАХ АФГАНИСТАНА (МЕСТОРОЖДЕНИЕ КОЛАТАН, ПРОВИНЦИЯ НУРИСТАН)

© 2024 г. Д. чл. С. Г. Скублов^{1, *}, А. Юсуфзай^{2, 3, **}, д. чл. А. Н. Евдокимов^{2, ***},
д. чл. О. Л. Галанкина^{1, ****}

¹Институт геологии и геохронологии докембрия РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

²Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
21-я линия, 2, Санкт-Петербург, 199106, Россия

³Kabul Polytechnic University, Kart-e-Mamoreen fifth district, Kabul Afghanistan

* e-mail: skublov@yandex.ru

** e-mail: ata.yosufzai@gmail.com

*** e-mail: evdokimov_an@pers.spmi.ru

**** e-mail: galankinaol@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2024

После доработки 08.08.2024

Принята к публикации 09.10.2024

В сподуменовых пегматитах месторождения Колатан, провинция Нуристан впервые в этом регионе обнаружен крупный (около 15 мм) кристалл цезийсодержащего анальцима. Методами SEM-EDS и SIMS проведено исследование, которое позволило выявить его зонально-концентрическое строение. Усредненному составу минерала отвечает формула $(\text{Na}_{0.78}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.85}[(\text{Al}_{0.89}\text{Si}_{2.12})_{\Sigma 3.01}\text{O}_6] \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$. Методом SEM-EDS (два профиля, 93 точки) выявлена зональность по Cs: в центре кристалла содержание этого элемента максимальное, к краю оно падает. Для K, Na и Al отмечен рост содержаний от центра к краю. Метод SIMS (16 точек) подтвердил островершинный профиль распределения Cs с понижением содержания элемента от центра к краю кристалла (от 65 100 до 9200 ppm). Более сглаженным является профиль содержаний Ca. Профили содержаний переходных металлов (Mn, Fe, Ni, Cr, V) имеют сложный характер. Профиль содержания Rb – островершинный и асимметричный: в одной части профиля содержание Rb варьирует незначительно, в другой – понижается от 250 ppm до 80 ppm. Содержание воды увеличивается от центра к краю кристалла (от 48 400 до 68 700 ppm). Скорее всего эта зависимость отражает переход к гидротермальной стадии. Можно предположить, что изученный минерал образовался на завершающей стадии магматического процесса при температуре около 400 °C. Находка такого крупного и большей частью прозрачного кристалла крайне редкого цезийсодержащего анальцима является уникальной.

Ключевые слова: Cs-содержащий анальцим, сподуменовые пегматиты, зональность минералов, редкие элементы, метод SIMS, месторождение Колатан

DOI: 10.31857/S0869605524060053, EDN: NWHAWU

ВВЕДЕНИЕ

Редкие «критические» металлы (Li, Cs, Be, Ta и др.) рассматриваются как стратегически важное сырье, имеющее принципиальное значение для национальных экономик, вопросов безопасности и технологического развития (Попов, 2022; Алексеев, 2023; Jiang

et al., 2023). Редкометалльные пегматиты провинции Нуристан, расположенные в северо-восточной части Афганистана и известные с древнейших времен, образуют одну из крупнейших пегматитовых провинций мира с промышленной минерализацией Ta, Nb, Li, Cs, Be, Sn и проявлениями драгоценных камней (Mashkoor et al., 2022).

Цезий характеризуется крайне низким средним содержанием в континентальной коре (~2 ppm; Rudnick, Gao, 2014). Среди других элементов группы LILE цезий выделяется крупным ионным радиусом, составляющим 188 пм в 12-й координации (Bebout, 2018). Близость свойств (электроотрицательности, ионного радиуса) Cs и K обуславливают вхождение цезия в слюды и калиевый полевой шпат. Содержание цезия в породообразующих силикатах, как правило, не превышает 100 ppm. Тем не менее цезий нельзя считать рассеянным элементом, в отличие от геохимически близкого к нему рубидия. На сегодняшний день открыто 27 собственных минералов цезия, из которых наиболее известными являются поллуцит (идеальная формула $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$) – минерал из группы цеолитов (среднее содержание Cs_2O около 30 мас. %) и пеззоттаит [идеальная формула $\text{Cs}(\text{Be}_2\text{Li})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$] – цезиевый аналог берилла (Cs_2O – около 16 мас. %). В качестве минерального сырья для получения цезия используется преимущественно поллуцит, а также цезийсодержащий лепидолит (позднее идентифицированный как соколоваит; Паутов и др., 2006), в котором содержание Cs_2O обычно не превышает 1 мас. %, но в исключительных случаях может достигать 26 мас. % (Wang et al., 2004, 2007).

Поллуцит – сравнительно редкий минерал гранитных пегматитов, встречающийся только в наиболее «зрелых» их типах с богатой и разнообразной редкометалльной минерализацией (Cs, Li, Ta, Be). Поллуцит может образовывать в редкометалльных пегматитах гигантские скопления, наиболее показательны в этом отношении пегматиты месторождения Танко (Канада), где сосредоточено около 70% мировых запасов цезия и в которых степень его концентрирования относительно среднего содержания в литосфере превышает 10^4 (Černý, Simpson, 1978; London, 2019).

Установлено, что поллуцит образует твердый раствор с анальцимом ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Coombs et al., 1998). Поэтому формулу поллуцита чаще приводят как $(\text{Cs}, \text{Na})\text{AlSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом содержание воды может варьировать в широких пределах – от 0 до 4 мас. % (Gatta et al., 2009). В ряду поллуцит–анальцим содержание воды коррелирует с содержанием натрия, т.к. изоморфизм осуществляется по схеме: $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} = \square + \text{Cs}^+$. Анализ составов поллуцита из различных месторождений показал, что основная масса образцов содержит меньше молекулы воды на формулу (Кольцова, 2014). Поллуцит впервые был обнаружен в 1846 году на о. Эльба. Сегодня известно (www.mindat.org) более 150 его местонахождений (Дурнев и др., 1973; Černý, 1974; Россковский, 1977; Drysdale, 1992; Франк-Каменецкая и др., 1995; Teertstra, Černý, 1997; Hu et al., 2023, и др.). Цезийсодержащий анальцим был открыт значительно позднее, при исследовании вторичной минерализации в сподуменовых пегматитах месторождения Танко, Канада (Černý, 1972). Этот минерал был установлен также в редкометалльных пегматитах Вороньих тундр (Пеков, Кононкова, 2010), в продуктах гидротермального изменения риолитовых туфов Йеллоустонского национального парка, США (Keith et al., 1983), в гидротермальных кварц-плагиоклазовых жилах Мариинского месторождения бериллия и изумрудов, Уральские изумрудные копи (Житова и др., 2017). Как видим, количество надежно задокументированных находок цезийсодержащего анальцима ограничено. В пределах Афганистана цезийсодержащий анальцим ранее не встречался, здесь поллуцит был установлен как единственный цезийсодержащий минерал (Россковский, 1977). Перечень достоверных находок поллуцита в Афганистане также ограничен, несмотря на широкое присутствие здесь сильно эволюционированных LCT-пегматитов с обогащенными цезием верхними частями пегматитовых тел (жил), отвечающих классическому строению редкометалльной гранит-пегматитовой системы (Černý, 1991; Shearer et al., 1992; Chen

et al., 2023). Наиболее известны находки поллуцита в сподуменовых пегматитах провинции Нуристан: на месторождениях Кулам (Россовский, 1977), Папрук и Мави (Lyckberg, 2017).

Актуальность находок цезийсодержащих минералов (поллуцита, цезийсодержащих анальцита, берилла и лепидолита) и изучения их состава и структуры обусловлена тем, что они являются надежными индикаторами высокой степени фракционирования пегматитов, что напрямую связано с их рудоносностью. Индикаторная роль минералов ряда поллуцит–цезийсодержащий анальцит была обоснована в результате детальных минералого-геохимических исследований пегматитов Танко, Канада (Teersta et al., 1992), Бикита, Зимбабве (Teertstra, Černý, 1997), Вороньих тундр, Россия (Пеков, Кононкова, 2010) и Коктокая, Китай (Wang et al., 2007).

Минералы ряда поллуцит–цезийсодержащий анальцит активно исследуются с целью разработки и синтеза неорганических кристаллических материалов со структурой минерала поллуцита для иммобилизации радиоактивных отходов, в частности, наиболее опасных для человека и окружающей среды легко мигрирующих радионуклидов цезия (Teertstra, Černý, 1992; Gatta et al., 2009; Vance et al., 2016; Arbel-Haddad et al., 2023).

В настоящей работе приводятся результаты исследования состава крупного кристалла цезийсодержащего анальцита (обр. N-6P), впервые обнаруженного одним из авторов статьи (А. Юсуфзаем) на месторождении Колатан.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Месторождение сподуменовых пегматитов Колатан расположено в пределах пегматитового поля Алингар, в провинции Нуристан на северо-востоке Афганистана (рис. 1). Пегматитовые тела месторождений Колатан обнажаются в нижней части долины р. Титин в диапазоне абсолютных превышений над уровнем моря от 1200 до 1700 м. Координаты центра участка: 34°59'35" с.ш., 70°25'35" в.д. На площади месторождения широко развиты двуслюдяные граниты третьей фазы комплекса Лагман, с которыми генетически связаны жилы редкометалльных пегматитов (Rossovskiy, Chmyrev, 1977).

Основная часть жил редкометалльных пегматитов залегает в темно-серых тонкослоистых кварц–биотит–гранатовых и кварц–биотит–гранат–ставролитовых сланцах, в меньшей степени, в известняках (рис. 1). Жилы редкометалльных пегматитов на месторождении Колатан приурочены к системе трещин северо-восточного и субширотного простирания, мощность жил увеличивается в направлении с юго-запада на северо-восток.

На площади месторождения Колатан распространены пегматитовые жилы следующих типов (Rossovskiy, Konovalenko, 1979; Orris, Bliss, 2002; Peters et al., 2007): 1) шерл–мусковит–микроклиновые (безрудные), которые представляют собой первую после гранитов стадию развития пегматитового процесса; 2) слабо альбитизированные и микроклин–альбитовые с эльбаитом, полихромным турмалином, кунцитом, манганотанталитом, касситеритом, поллуцитом и анальцитом; 3) сподумен–микроклин–альбитовые и лепидолит–сподумен–клевеландитовые с амблигонитом, поллуцитом, эльбаитом, полихромным турмалином, минералами группы танталит–колумбита, касситеритом и анальцитом. По известной классификации пегматиты месторождения Колатан можно отнести к комплексным редкометалльным пегматитам (Бескин, Марин, 2019).

В общем случае зональность пегматитов выражается в том, что по мере удаления от массивов материнских гранитов – в направлении с юго-запада на северо-восток, жилы шерл–мусковит–микроклинового (безрудного) типа последовательно сменяются альбитизированными и затем микроклин–альбитовыми и, далее,

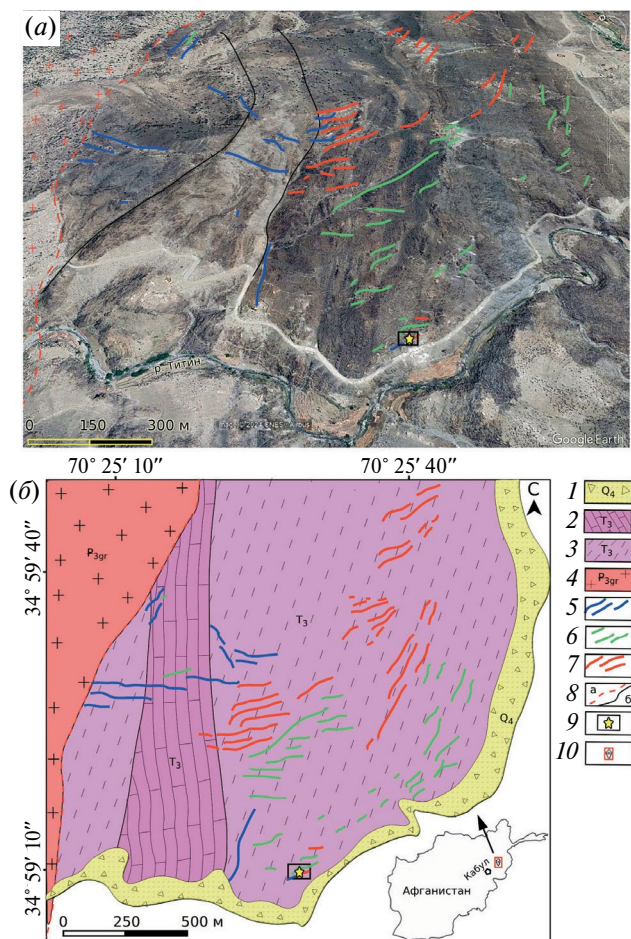


Рис 1. Спутниковый снимок (а) и геологическая схема месторождения Колатан (б) (составлено А. Юсуфзаем по материалам: Rossofskiy, Chmyrev, 1977; Doebrich et al., 2006; Mosazai et al., 2017).

1 – аллювий–пролювий, галечник, гравий, пески и глины; 2 – мраморизованные известняки, прослои углистых и биотитовых сланцев; 3 – тонкослоистые кварц–биотит–гранатовые и кварц–биотит–гранат–ставролитовые сланцы; 4 – средне–мелкозернистые биотит–мусковитовые граниты третьей фазы комплекса Лагман; 5–7 – пегматиты: 5 – шерл–мусковит–микроклиновые пегматиты (безрудные), 6 – слабо альбитизированные и микроклин–альбитовые пегматиты с эльбаитом, полихромным турмалином, кунцитом, манганотанталитом, касситеритом, поллуцитом и анальцимом, 7 – сподумен–микроклин–альбитовые и лепидолит–сподумен–клевеландитовые пегматиты с амблигонитом, эльбаитом, полихромным турмалином, поллуцитом, минералами группы танталит–колумбита, касситеритом и анальцимом; 8 – разломы (а), контакты пород (б); 9 – место отбора образца; 10 – положение месторождения Колатан на врезке с контуром Афганистана. Прямоугольником показано положение пегматитовой жилы (рис. 2).

Fig. 1. Satellite image (a) and geological scheme of the Kolatan deposit (b) (compiled by A. Yusufzai based on (Rossofskiy, Chmyrev, 1977; Doebrich et al., 2006; Mosazai et al., 2017)

1 – alluvium–proluvium, pebbles, gravel, sands and clays; 2 – marbled limestones, interlayers of carbonaceous and biotite schists; 3 – thin–layered quartz–biotite–garnet and quartz–biotite–garnet–staurolite schists; 4 – medium–fine–grained biotite–muscovite granites of the third phase of the Laghman complex; 5–7 – pegmatites: 5 – schorl–muscovite–microcline pegmatites (barren), 6 – weakly albitized and microcline–albite pegmatites with elbaite, polychrome tourmaline, kunzite, manganotantalite, cassiterite, pollucite and analcime; 7 – spodumene–microcline–albite and lepidolite–spodumene–cleavelandite pegmatites with amblygonite, elbaite, polychrome tourmaline, pollucite, coltan, cassiterite and analcime; 8 – faults (a) and rock contacts (b); 9 – sampling site; 10 – position of the Kolatan deposit on the inset with the border of Afghanistan. The rectangle shows the position of the pegmatite vein (Fig. 2).

сподумен—микроклин—альбитовыми пегматитами, которые максимально удалены от материнских гранитов (Mosazai et al., 2017).

Цезийсодержащий анальцит на месторождении Колатан встречается главным образом в пегматитовых жилах: лепидолит-сподумен-альбитовых с большим количеством полихромного турмалина и также в альбитизированных микроклиновых жилах с гнездами голубого клевеландита, белого и розового сподумена, полихромного турмалина, лепидолита; в меньшей степени — в сподумен-микроклин-альбитовых жилах. Внутреннее строение жилы, содержащей богатый Cs анальцит, блоковое и частично-зональное, мощность жилы достигает 3–3.5 м (рис. 2, а). Цезийсодержащий анальцит, как правило, встречается в минерализованных гнездах на контакте с блоковым кварцем и также в миароловых пустотах кварцевого ядра. Наличие миароловых пустот является типичным для сильно дифференцированных пегматитовых тел (London, 2018).

Изученный в настоящей работе кристалл цезийсодержащего анальцита размером в поперечнике около 15 мм (обведенный красным пунктиром на рис. 2, б кристалл расположен выше бойка молотка на фотографии стенки жилы) был отобран из миаролы с кварцем, где он нарастал на кварц и альбит. Кроме кварца, в миароле также присутствуют калиевый полевой шпат, лепидолит, полосчато-голубоватый альбит (клевеландит), полихромный турмалин, а также ювелирный сподумен (кунцит).

Внизу центральной части жилы (несколько отметок ниже бойка молотка, рис. 2, б), был обнаружен анальцит (состав не был исследован), который присутствует не в миароле, а в блоковой зоне, ассоциируя с кварцем, сподуменом, клевеландитом и лепидолитом. Основное отличие этой разновидности минерала от изученного кристалла состоит в том, что цезийсодержащий анальцит, образованный в миароле, имеет правильную идиоморфную форму, представленную гранями тетрагонтриоктаэдра, является бесцветным и прозрачным (рис. 2, в, г). В других частях жилы анальцит имеет гипидиоморфную или неправильную форму и различную окраску. Его кристаллы непрозрачные, их цвет белый, грязновато-белый, иногда молочный.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Отобранный для исследования кристалл цезийсодержащего анальцита имеет правильный габитус, отвечающий тетрагонтриоктаэдру {211} (рис. 2, в). Кристалл отличается крупным размером (около 15 мм в поперечнике) и прозрачностью. Участками минерал непрозрачен, в этих участках он имеет молочно-белый оттенок различной интенсивности (рис. 2, г). При помещении в стандартную шайбу дюймового диаметра из эпоксидной смолы кристалл был разрезан примерно посередине по границам граней, чтобы была возможность изучить его зональность.

Содержание главных элементов определялось в Институте геологии и геохронологии докембрия РАН (ИГГД РАН) по двум профилям (рис. 2, д), проходящим через центр кристалла от края до края, а также в некоторых других участках кристалла и включениях в нем методом SEM-EDS на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200. Условия анализа: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1 нА, ZAF-метод коррекции матричных эффектов. Использованы стандартные образцы состава: Si, Al, Na — альбит, K — ортоклаз, Cs — поллуцит. Правильность измерений контролировалась анализом образцов сравнения (альбита, поллуцита).

На основе этих данных для цезийсодержащего анальцита рассчитаны коэффициенты в формуле (к.ф.) анионным методом на 6 атомов кислорода согласно опубликованным рекомендациям (Кривовичев, Гульбин, 2022). Аналитические данные (93 анализа цезийсодержащего анальцита и 3 анализа включений в нем) и к.ф. приведены в электронном

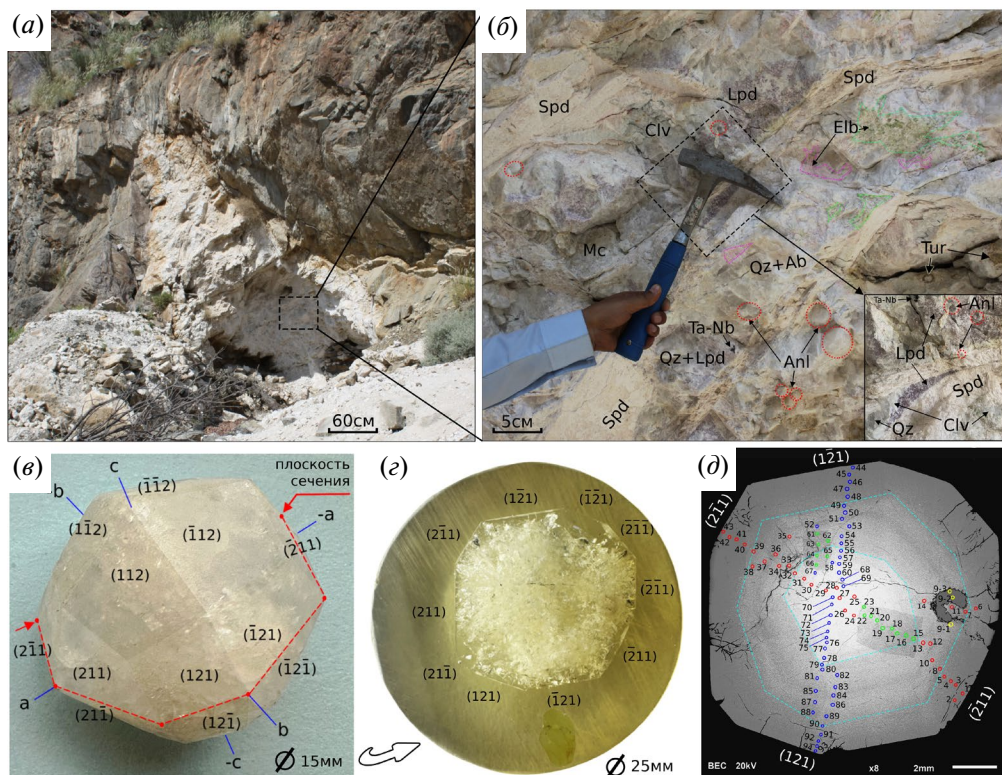


Рис. 2. Общий план лепидолит-сподумен-клевеландитовой пегматитовой жилы во вмещающих филлитовых сланцах на месторождении Колатан (а), детальное строение пегматитовой жилы (автор фотографии А. Юсуфзай) (б), кристалл цезийсодержащего анальцима с индексами граней тетрагонтриоктаэдра и указанием плоскости сечения для изготовления препарата (в), шайба с кристаллом цезийсодержащего анальцима (з), BSE-изображение кристалла с указанием аналитических точек; пунктиром показаны условные границы участков ростовой зональности (д).

Ab – альбит, Anl – анальцим, Clv – клеветландит, Elb – эльбаит, Lpd – лепидолит, Mc – микроклин, Qz – кварц, Spd – сподумен, Ta-Nb – минералы группы танталит–колумбита, Tur – «арбузный» турмалин.

Fig. 2. General plan of the lepidolite-spodumene-cleavelandite pegmatite vein in the host phyllite shales at the Kolatan deposit (a), detailed structure of the pegmatite vein (photo by A. Yusufzai) (b), a crystal of cesium-containing analcime with indexes of the tetragonitrioctahedron faces and indication of the cross-section for the mount preparation (c), a mount with a crystal of cesium-containing analcime (z), BSE-image with analytical points, the dotted lines show the supposed boundaries of the growth zoning (d).

Ab – albite, Anl – analcime, Clv – cleavelandite, Elb – elbaite, Lpd – lepidolite, Mc – microcline, Qz – quartz; Spd – spodumene; Ta-Nb – coltan, Tur – watermelon tourmaline.

приложении <https://disk.yandex.ru/i/acMKcphxxj6KNA>. С использованием данных прямого определения содержания воды методом SIMS для H_2O был рассчитан коэффициент в формуле двумя методами (анионным и катионным на $Si + Al = 3$; Житова и др., 2017): результаты расчетов, выполненных обоими методами, совпали и составили 0.65.

Содержание редких и малых элементов в реперных 16 точках, относящихся к профилям, определено методом SIMS (табл. 1). Измерение проводилось на ионном зонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-технологического института РАН (ЯФ ФТИАН РАН). Методика измерения содержания редких элементов, включая летучие компоненты (воду и галогены), разработана С.Г. Симакиным и Е.В. Потаповым и изложена в работах (Скублов и др., 2022, 2024; Skublov et al., 2023; Левашова и др., 2024).

Таблица 1. Содержание малых и редких элементов (ppm) в цезийсодержащем аналитике, по данным метода SIMS
Table 1. Minor and trace elements contents (ppm) for Cs-rich analcime, SIMS data

Точка	K	Ca	Cr	Ga	Rb	Sr	Ba	Pb	Cs	Mn	V	Ti	Fe	Co	Ni	B	Li	Be	H ₂ O	F	Cl
44	7210	12.7	4.37	3.35	121	0.18	0.26	0.23	10707	94.1	17.9	5.54	53.0	0.73	26.0	0.04	0.04	0.03	54235	46.5	15.7
46	2435	19.8	5.51	3.33	149	0.26	0.45	0.21	14601	99.0	20.9	3.67	70.1	0.74	27.5	0.03	0.03	0.03	62872	33.3	23.4
48	4290	25.3	6.44	3.81	76.1	0.29	0.67	0.40	19844	102	20.9	3.72	74.5	0.63	42.7	0.04	0.03	0.03	48405	31.5	21.6
49	8688	26.2	7.26	3.56	124	0.28	0.77	0.40	30072	103	21.8	3.56	75.6	0.74	44.1	0.05	0.02	0.03	55675	42.4	27.5
53	6466	24.4	6.25	3.33	113	0.25	0.68	0.31	34190	97.2	20.0	3.15	74.8	0.60	39.9	0.04	0.01	0.02	57106	34.5	12.8
56	3243	27.4	7.52	3.30	112	0.32	0.73	0.42	40980	102	20.7	3.52	78.9	0.62	36.3	0.04	0.02	0.02	52840	36.8	7.03
65	7921	25.1	6.37	4.29	48.7	0.31	0.56	0.74	33789	103	20.7	2.95	67.9	0.58	36.7	0.03	0.01	0.03	56040	39.0	14.4
68	5065	28.0	8.74	3.17	248	0.35	0.75	0.21	65066	107	21.0	3.78	83.9	0.80	47.6	0.04	0.03	0.02	38364	35.1	13.4
71	3952	19.6	7.78	3.30	226	0.27	0.57	0.10	62578	93.9	17.8	3.24	70.5	0.51	36.2	0.05	0.02	0.02	48511	31.5	15.8
75	6841	22.1	9.41	3.53	213	0.34	0.56	0.10	55632	102	19.7	3.05	78.2	0.67	37.4	0.04	0.02	0.03	53953	25.3	9.91
82	7127	21.5	7.77	3.13	196	0.50	0.38	0.12	29999	84.8	15.3	2.58	48.4	0.47	34.1	0.03	0.02	0.01	49504	35.1	13.1
86	6065	18.7	5.93	3.52	189	0.20	0.23	0.17	26322	73.4	12.0	1.63	27.1	0.23	19.7	0.02	0.01	0.02	52583	21.5	3.06
87	4341	14.8	8.19	3.50	145	0.21	0.40	0.45	28292	77.5	11.4	1.09	10.5	0.51	33.1	0.06	0.02	0.02	56796	28.8	9.54
90	4656	8.5	4.39	3.36	125	0.11	0.15	n.d.	13992	63.6	10.3	1.26	14.4	0.13	18.4	0.05	0.03	0.03	51114	36.4	16.7
91	9702	14.8	8.74	3.16	97.5	0.21	0.28	0.22	12861	82.7	14.1	1.56	29.0	0.50	38.8	0.03	0.02	0.02	56197	25.2	9.54
94	9923	17.8	10.1	2.65	83.2	0.18	0.29	0.15	9174	88.5	14.6	1.77	26.8	0.48	38.1	0.03	0.02	0.01	68764	21.8	4.12

Примечание. n.d. — не определено.

Размер области анализа не превышал в диаметре 20 мкм. Порог обнаружения составлял 0.005–0.010 ppm, точность определения — 10–15 % для элементов с концентрацией >1 ppm и 10–20 % для элементов с концентрацией 0.1–1 ppm.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На изображении, полученном в обратно-отраженных электронах, видно, что исследуемое сечение кристалла цезийсодержащего анальцима демонстрирует зонально-концентрическое строение (рис. 2, *д*). Центральная часть кристалла (диаметром около 5–6 мм) отличается светло-серым оттенком окраски, достигающим в самом центре практически до белого цвета. По мере удаления от центра кристалла в направлении его граней интенсивность серого цвета повышается. В промежуточной части кристалла на общем светло-сером фоне наблюдаются тонкие (мощностью не более первых десятых долей мм) более темные полосы, создающие эффект осцилляционной зональности. Конфигурация этих полос конформна расположению граней кристалла. Внешняя часть кристалла, шириной до 2 мм, отличается однородной окраской в серых тонах. По оптическим характеристикам внешняя часть кристалла наиболее прозрачная (рис. 2, *е*).

В сечении кристалла наблюдаются два участка квазипрямоугольной формы, отличающихся повышенной интенсивностью своей серой окраски (одно размером 1.2×2 мм, с точками анализа 61–66; второе — 1.8×3 мм, с точками анализа 15–23). Окраска этих участков однородная, они ориентированы длинной стороной примерно ортогонально наблюдаемой концентрической зональности кристалла. На общем фоне внутреннего строения кристалла эти участки выделяются, образно говоря, как «заплатки». Ниже будет показано, что их состав отличается от остальных частей кристалла по целому ряду элементов (главных, малых и редких). Есть основание предположить, что данные участки являются элементами секториальности кристалла и представляют собой угнетенные простые формы, например, куба {100}, не получившие развитие в габитусе кристалла. Известно, на примере изучения секториальности, проявленной в ряде минералов, что их состав в секторах роста различных простых форм в пределах одного кристалла может существенно различаться (см., например, Hollister, 1970; Scandale, Lucchesi, 2000; Левашова и др., 2022; Skublov et al., 2024).

В кристалле наблюдаются трещины различной толщины (от первых до нескольких десятков микрон). Больше всего трещин сконцентрировано во внешней части кристалла, при этом они ориентированы ортогонально границам и не проникают за пределы внешней части. Однако несколько трещин пронизывают кристалл насквозь, от края до края. Вдоль трещин цезийсодержащий анальцим изменен, здесь в виде оторочек присутствуют тонкие зонки потемнения. Эти трещины секут как темные квазипрямоугольные включения (обособления), так и основную часть минерала (рис. 3, *а*). Очевидно, что образование обособлений не связано с вторичными изменениями цезийсодержащего анальцима и произошло раньше них.

На изображении, полученном в обратно-отраженных электронах, видно, что в правой части, в пределах промежуточной части кристалла в раздуде сквозной трещины расположено крупное включение каолинита (точки 9-2 и 9-3, табл. 1S), имеющее необычную подковообразную форму, мощностью около 0.5 мм (рис. 3, *б*). Вторичные глинистые минералы являются типичными при изменении минералов ряда поллуцит–цезийсодержащий анальцим (Sánchez-Muñoz et al., 2022). По периметру включение «обсыпано» идиоморфными кристаллами калиевого полевого шпата (точка 9-1), размер которых в поперечнике может достигать 50 мкм.

По данным метода SEM-EDS (полная выборка, все 93 анализа), содержание SiO₂ в цезийсодержащем анальциме варьирует от 54.7 до 61.8 мас. %, в среднем составляя

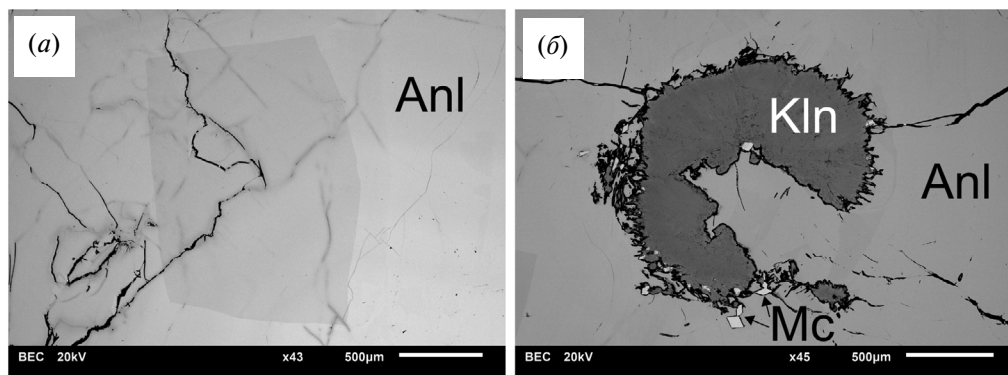


Рис. 3. BSE-изображение темного участка в цезийсодержащем анальциме (а) и включения каолинита с мелкими кристаллами микроклина (б). Обозначения минералов см. рис. 2 (Kln – каолинит).

Fig. 3. BSE-image of a dark area in cesium-containing analcime (a) and the inclusion of kaolinite with small crystals of microcline (b). The symbols of the minerals correspond to Fig. 2 (Kln – kaolinite).

58.8 мас. % (2.12 к.ф.). Содержание Al_2O_3 находится в диапазоне 19.0–22.7 мас. %, в среднем равно 20.8 мас. % (0.89 к.ф.). Содержание Na_2O варьирует от 9.5 до 12.5 мас. % (в среднем равно 11.2 мас. %, 0.78 к.ф.). Содержание Cs_2O находится в диапазоне 0.7–6.2 мас. % (в среднем равно 3.1 мас. %, 0.05 к.ф.), подтверждая диагностику минерала как цезийсодержащего анальцима. Содержание K_2O оказалось ниже порога обнаружения в 11 точках, в остальных точках оно составило 0.1–1.1 мас. % (в среднем равно 0.5 мас. %, 0.02 к.ф.). Таким образом, усредненная формула рассматриваемого цезийсодержащего анальцима может быть записана как $(\text{Na}_{0.78}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.85}[(\text{Al}_{0.89}\text{Si}_{2.12})_{\Sigma 3.01}\text{O}_6] \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$. По сравнению с поллуцитом, цезийсодержащий анальцим в этой формуле демонстрирует общий дефицит внекаркасных катионов (Na, Cs и K) и пониженную сумму анализа методом SEM-EDS (в среднем 94.40 мас. %). Такие особенности можно объяснить тем, что в ряду поллуцит–цезийсодержащий анальцим при росте доли анальцимового компонента на место части Cs входят молекулы воды, а возникающий дефицит положительного заряда компенсируется частичным замещением O_2^- на OH^- (Франк-Каменецкая и др., 1997). Для близкого по составу цезийсодержащего анальцима из Мариинского месторождения изумруда (Житова и др., 2017) по результатам анализа методом WDS коэффициент в формуле минерала для воды был определен как 0.95.

В результате проведенных нами расчетов формулы минерала анионным методом сумма Si+Al равняется почти в точности 3 к.ф. (3.01 к.ф.). Соотношение коэффициентов в формуле для Si и Al (рис. 4, а) показывает их сильную отрицательную корреляцию ($r = -0.94$). Отношение Si/Al, равное в среднем 2.40, соответствует установленному критерию для структуры поллуцита ($\text{Si}/\text{Al} > 2$; Beger, 1969). Фигуративные точки цезийсодержащего анальцима из двух участков, выделяющихся более темным оттенком в BSE-изображении, расположены в верхней части линейного тренда и отличаются от остальных точек пониженным количеством Si и повышенным – Al (рис. 4, а).

Зависимость между количеством Na и Cs выражена менее отчетливо (рис. 4, б). Отрицательная корреляция ($r = -0.69$), подтверждающая приведенную выше схему изоморфизма, проявлена только для точек, относящихся к основной части сечения кристалла. Для точек из двух контрастных включений (обособлений) корреляция между Na и Cs не наблюдается, в целом они отличаются повышенным количеством Na по сравнению с основной частью кристалла.

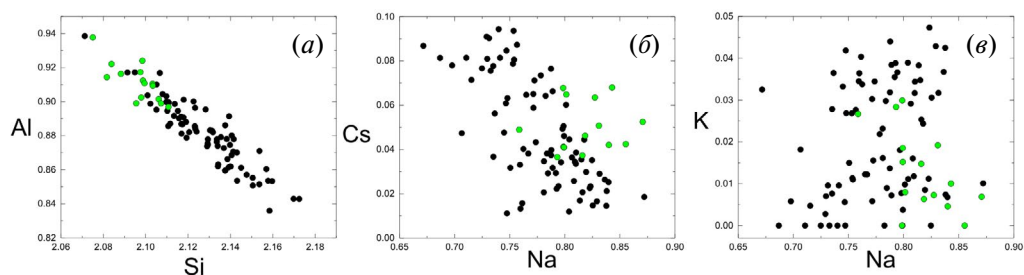


Рис. 4. Соотношение коэффициентов в формуле для цезийсодержащего анальцима. Зелеными кружками выделены точки, отвечающие обособленным участкам с темной окраской в BSE-изображении.

Fig. 4. Coefficients in the formula for cesium-containing analcime (apfu). Green circles mark the points corresponding to isolated areas with dark coloring in the BSE image.

В случае Na и K для точек из основной части кристалла значимая корреляция между содержаниями элементов не наблюдается (рис. 4, в), точки из более темных обособлений характеризуются отрицательной корреляцией между Na и K ($r = -0.61$).

На рис. 5 приведены профили распределения значений коэффициентов в формуле для элементов, содержание которых было проанализировано методом SEM-EDS. При построении профилей авторы задействовали все аналитические точки для цезийсодержащего анальцима, проецируя их, в случае удаленности от профиля, на ближайший профиль, с учетом оттенка участка анализа в BSE-изображении. Точки, относящиеся к двум квазипрямоугольным включениям (обособлениям), также помещены на профили, но специально выделены цветом.

Отличительной особенностью обоих профилей является выпуклая горбообразная зональность по Cs — в центре кристалла содержание Cs максимальное, к краю оно падает. Точки, относящиеся к темным участкам, характеризуются пониженным содержанием Cs, особенно это заметно для участка с точками 61–66, которым в основном профиле соответствует участок с точками 54–60. Из других элементов выпуклый характер профиля зафиксирован для Si, но менее отчетливо, чем для Cs. Точки, характеризующие состав темных обособленных участков, отличаются пониженным содержанием этого элемента.

Для K, Na и Al профили распределения имеют вогнутый характер. Для Na и Al профили обнаруживают схожесть. Точки из темных участков отличаются повышенным содержанием этих элементов относительно соседних участков кристалла. Поведение K более неопределенное. В профиле с интервалом точек 44–94 точки из темного по оттенку участка характеризуются повышенным содержанием K. В другом профиле (точки 1–43) отсутствует параллельный ряд точек для сравнения. Однако сравнивая содержание K в темном участке с точками 15–23 и симметричном к нему отрезке профиля с точками 24–31 (табл. 1S), видно, что в темном участке примерно в два раза ниже. Причину такого различного поведения K объяснить сложно.

Профилирование кристалла методом SIMS было выполнено в 16 точках, из которых 15 трассируют профиль, не пересекающий темный участок (синие точки на рис. 5). Точка 65 расположена в пределах темного участка, на одинаковом удалении от центра кристалла с точкой 56 из основного профиля, с которой можно проводить сравнение состава цезийсодержащего анальцима (рис. 6).

Следует отметить, что наиболее распространенным типом профиля для проанализированных редких и малых элементов является горбообразный (выпуклый). Горбообразный островершинный и симметричный профиль распределения Cs от

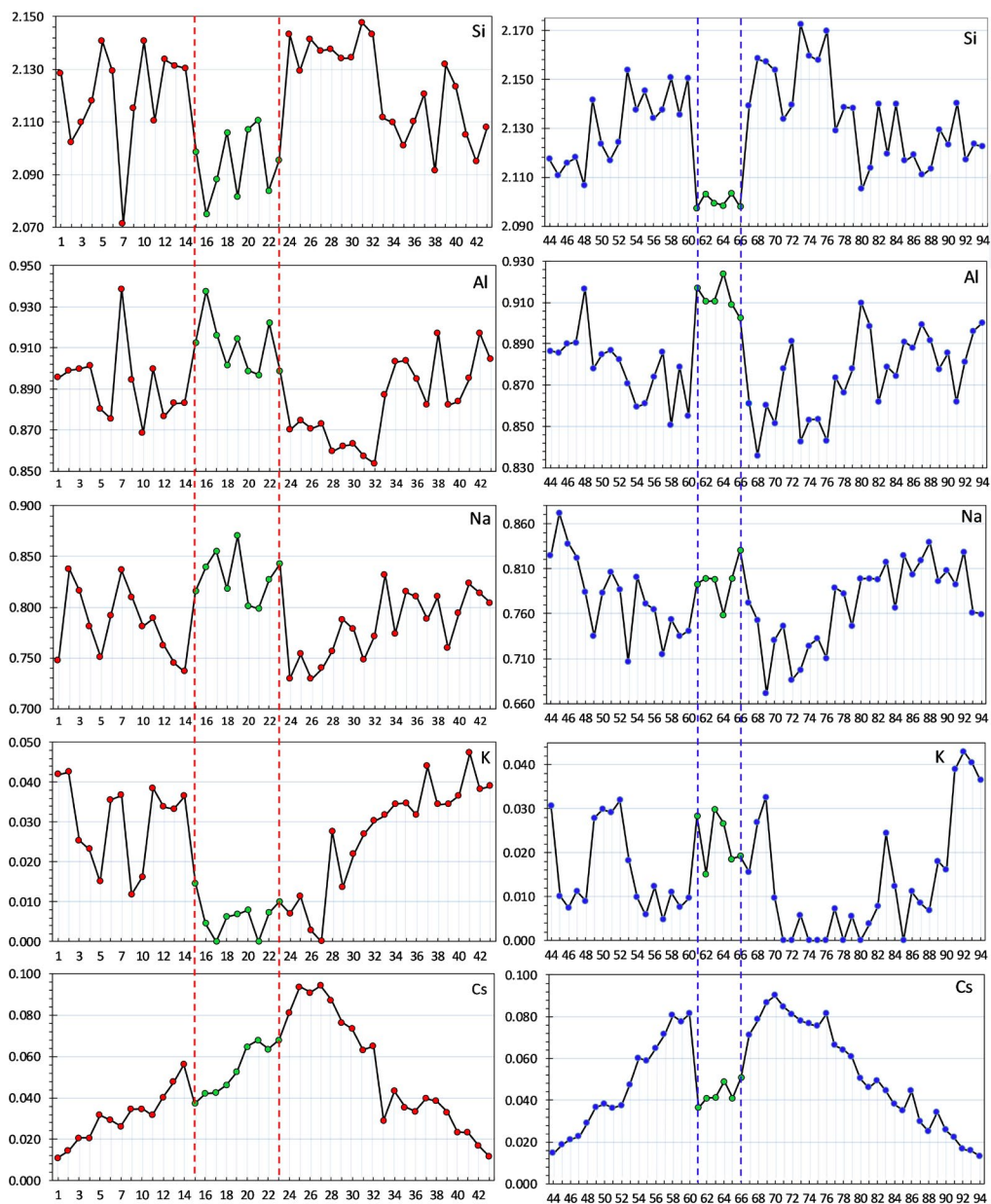


Рис. 5. Профили распределения главных и малых элементов (к.ф.) в кристалле цезийсодержащего анальцима (данные SEM-EDS). Номера аналитических точек соответствуют рис. 2, *д*. Зелеными кружками и пунктиром выделены точки, отвечающие обособленным участкам с темной окраской в BSE изображении.

Fig. 5. Distribution patterns of major and minor elements (apfu) in a crystal of cesium-containing analcime (SEM-EDS data). The numbers of the analytical points correspond to Fig. 2, *d*. Green circles and dotted lines mark the points corresponding to isolated areas with dark coloring in the BSE image.

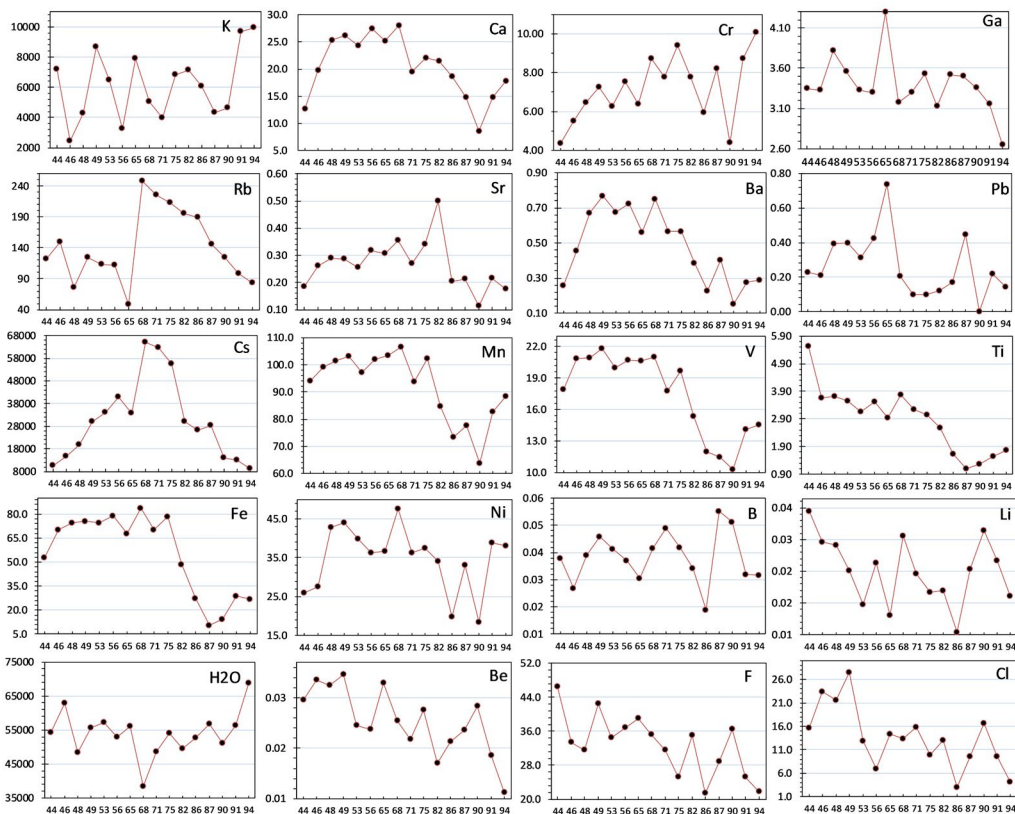


Рис. 6. Профили распределения малых и редких элементов (ppm) в кристалле цезийсодержащего анальцима (данные SIMS). Номера аналитических точек соответствуют рис. 2, *д*.

Fig. 6. Distribution patterns of minor and trace elements (ppm) in a crystal of cesium-containing analcime (SIMS data). The numbers of the analytical points correspond to Fig. 2, *d*.

центра к краю кристалла демонстрирует понижение содержания примерно в 7 раз (от 65 066 до 9174 ppm, табл. 1). Концентрация Cs в точках 56 и 65 отличается примерно на 7000 ppm, с меньшим значением в точке 65.

Тоже горбообразным, но с более сглаженным обликом, является профиль распределения Ca. Содержание Ca падает от центра к краю кристалла от 28.0 до 8.54 ppm. Отличий по этому элементу в точках 56 и 65 не наблюдается. Щелочноземельные элементы Ba и Sr содержатся в цезийсодержащем анальциме на уровне не выше 1 ppm. Характер их распределения по профилю повторяет таковой для Ca.

Профили распределения переходных металлов – Mn, Fe, Ni, Cr и V – имеют свою особенность: в левой части у них выпуклый и сглаженный характер подобно Ca, в правой – резкое падение содержания, как у Cs, но на самом краю (две-три точки) небольшой рост содержаний. Амплитуда изменения уровня содержания различна: для Fe – около 8 раз, для Mn, V, Cr и Ni – в 1.5–3 раза. Состав точки 65 не выделяется в отношении этих элементов.

Профиль распределения Rb – островершинный и ассиметричный. В левой части профиля (точки 65 и 56) содержание Rb варьирует незначительно. В правой части профиля оно понижается от 248 ppm (точка 68) до 83.2 ppm (точка 94). Минимальное содержание Rb (48.7 ppm) зафиксировано в точке 65, в темном участке.

Для ряда элементов с низкими содержаниями Ti, Pb, Ga, Be, Li (рис. 6), Co (табл. 1) четких закономерностей в характере профилей не наблюдается. Можно говорить о тенденции понижения содержаний от одного края до другого (от точки 44 к точке 94), осложненной некоторой пилообразностью профилей. Содержание В составляет менее 0.1 ppm, зональность проявлена. Наиболее «гладкий» профиль установлен для Ti. Почти на всех перечисленных профилях точка 65 выделяется отклонением в большую или меньшую сторону.

Галогены F и Cl тоже имеют ассиметричный характер распределения, с падением содержаний от точки 44 к точке 94 и некоторой пилообразностью профилей. Содержание F уменьшается от 46.5 до 21.5 ppm, Cl — распределен более контрастно (от 24.5 до 3.1 ppm), точка 65 при этом не выделяется.

Наиболее интересным является профиль распределения воды — он имеет вогнутую форму. Содержание в точке 68 (38 364 ppm), по-видимому, является аналитическим выбросом. Минимальное содержание воды (48 405 ppm) установлено для центра профиля, максимальное (68 764 ppm) — зафиксировано на краю кристалла (точка 94). Такое распределение H_2O может свидетельствовать о переходе от пегматитовой к гидротермальной стадии минералообразования.

Распределение K отличается незакономерными колебаниями (от 2435 до 9923 ppm) и пилообразностью профиля. Точка 65 характеризуется высоким содержанием 7921 ppm, но не максимальным — в трех других точках содержание K еще выше.

Следует отметить, что представленный редкоэлементный состав цезийсодержащего анальцита демонстрирует его контрастные отличия от «обычного» анальцита гидротермального происхождения, не связанного с редкометалльными объектами. Так, в анальците из гидротермально измененных аргиллитов Северо-Западного Китая содержание Cs находится в интервале 409–462 ppm, K — 22–166 ppm, Rb — 7–9 ppm (Li et al., 2021).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важным вопросом, возникающим после обнаружения такого крупного и идиоморфного кристалла цезийсодержащего анальцита и изучения его состава, является вопрос об условиях его образования. В основном, описанный в литературе цезийсодержащий анальцит является продуктом изменения поллуцита, размер его выделений незначителен. В пегматитах Танко, где этот минерал впервые был обнаружен, содержание Cs_2O в анальците достигает 18.00 мас. %, в пегматитах Вороньих тундр — 16.85 мас. %. Авторы связывают его образование с поздними процессами, протекающими в пегматитах, когда усиливается роль водосодержащего флюида (Černý, 1972; Пеков, Кононкова, 2010). Установленный в продуктах гидротермального изменения риолитовых туфов Йеллоустонского национального парка цезийсодержащий анальцит содержит не более 4700 ppm Cs, размер его также микроскопический (Keith et al., 1983).

Цезийсодержащий анальцит, установленный в гидротермальных кварц-плагиоклазовых жилах Мариинского месторождения, представлен хорошо образованными тетрагонтриоктаэдрами, размер которых варьирует от 1 до 7 мм. Кристаллы нарастают на пренит, они прозрачные, иногда молочно-белые (Житова и др., 2017). Образование жил связывают с выполнением открытых трещин. Развитые в жилах минералы относятся к поздней гидротермальной бериллиевой минерализации. Состав анальцита из Мариинского месторождения по главным элементам, мас. %: SiO_2 55.00, Al_2O_3 22.70, Cr_2O_3 0.04, Na_2O 11.07, K_2O 0.04, CaO 0.01, Cs_2O 3.46, H_2O (рассчитанная) 7.76. Этот состав в значительной степени, за исключением Sr — типичного элемента для месторождений изумруда, связанных с ультраосновными породами,

отвечает усредненным данным для цезийсодержащего анальцима из редкометалльных пегматитов Афганистана. Кристаллографическая форма и прозрачность кристаллов также находятся в соответствии, и даже размер кристаллов близок.

Можно предположить, что генезис крупного кристалла цезийсодержащего анальцима связан с гидротермальным этапом эволюции пегматитовой системы. Нижний температурный порог его образования задается экспериментально установленной границей невозможности вхождения Cs в структуру анальцима при температурах менее 200 °C (Barrer, 1978). Верхний температурный порог можно приблизительно оценить величиной 400–450 °C по средней доле лейцита в анальциме равной 2 моль. %, исходя из параметров экспериментально изученной системы твердых растворов поллуцит–лейцит–анальцит (London et al., 1998), для которой также было установлено, что наличие в пегматитовом расплаве Cs заметно понижает температуру его солидуса. Исследование кристалломорфологии минералов ряда поллуцит–цезийсодержащий анальцит позволило сделать вывод, что преобладание простой формы тетрагонтриоктаэдра отвечает следующим условиям: температура около 400 °C и $pH = 12$ (Teertstra, Černý, 1992).

Геохимическими индикаторами эволюции пегматитообразующего процесса выступают K/Rb отношение и содержание Rb для пород и минералов (Ercit et al., 2005; Пеков, Кононкова, 2010). В процессе эволюции K/Rb отношение понижается с ростом содержания Rb примерно по экспоненте. Фигуративные точки, относящиеся к различным этапам пегматитового процесса, образуют единый тренд в координатах Rb–K/Rb, на котором наиболее «зрелые» пегматиты находятся в нижней правой части.

По данным метода SIMS, K/Rb отношение минимально в центральной части кристалла цезийсодержащего анальцима, к краям оно увеличивается в 2–3 раза (рис. 7, а). В координатах Rb–K/Rb фигуративные точки из краевой части кристалла отличаются пониженным содержанием Rb (как и Cs, табл. 1), но, тем не менее, вместе с точками из центральной части, с которыми пересекаются, образуют единый тренд (рис. 7, б). Пологий характер тренда (K/Rb отношение в основном менее 100) говорит о сильно фракционированном характере минералообразующей среды, а его направленность – о тенденции уменьшения степени фракционирования. Можно предположить, что образование центральной части кристалла происходило на позднемагматическом этапе пегматитового процесса, когда остаточный расплав был обогащен летучими и несовместимыми элементами. Именно поэтому центр кристалла заметно обогащен Cs, по сравнению с краевыми частями. «Горбообразная» зональность по Cs может быть объяснена рэлеевским фракционированием этого компонента при кристаллизации минерала в закрытой системе, что хорошо продемонстрировано на примере колоколообразной зональности по Mn в гранатах низких фаций метаморфизма (Hollister, 1966). Являясь главным минералом-концентратором цезия, цезийсодержащий анальцит включает в свою структуру максимально возможное количество этого компонента. При этом падение содержания цезия к краевой зоне кристалла отражает общее снижение («исчерпание») цезия в системе в процессе кристаллизации цезийсодержащего анальцима.

Следует отметить, что авторами было зафиксировано снижение содержания Cs₂O в темной полоске на BSE-изображении (точка 33) на продолжении трещины, по сравнению с соседними точками 32 и 34 (1.89 мас. % в полоске, 4.18 и 2.78 мас. % рядом соответственно; табл. 1S). Поэтому нельзя исключать возможность того, что наблюдаемая ростовая зональность кристалла осложнена возможным выносом цезия (ионным обменом цезия на натрий и воду) в результате вторичных процессов, приведших к образованию трещин. Вероятно, наложение вторичных процессов осложнило профиль распределения цезия, придав ему элементы пилообразности.

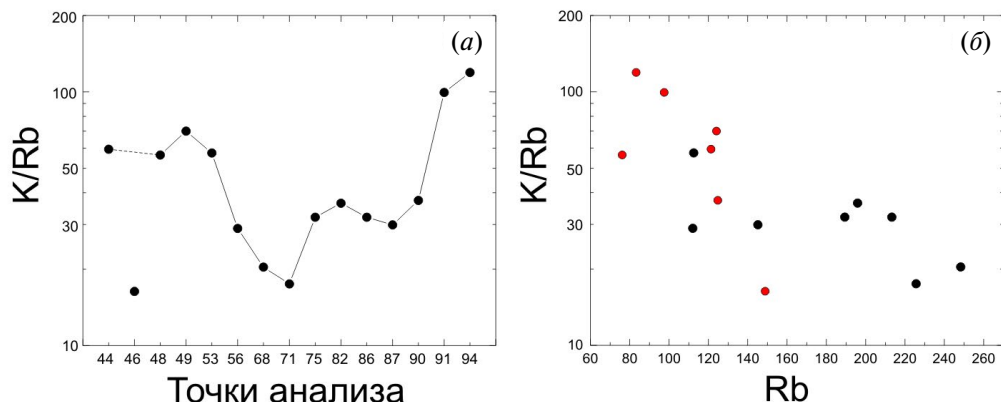


Рис. 7. Профиль для K/Rb отношения от точки 44 до точки 94 (а) и соотношение содержания Rb (ppm) и K/Rb отношения (б). Красными кружками выделены точки, расположенные в краевой части кристалла цезийсодержащего анальцима.

Fig. 7. The pattern for the K/Rb ratio from point 44 to point 94 (a) and Rb content (ppm) vs K/Rb ratio (b). Ked circles mark the points located in the marginal part of the crystal of cesium-containing analcime.

Можно предположить, что рост кристалла продолжился уже на гидротермальной стадии, для которой граница с магматической стадией для пегматитов весьма условная (London et al., 2018). Оценочная температура образования кристалла цезийсодержащего анальцима около 400 °С не противоречит этому предположению.

По всей видимости, образование цезийсодержащего анальцима маркировало завершение магматической стадии пегматитообразования с высокой активностью цезия в расплаве и переход к гидротермальной стадии (на что косвенно указывает рост содержания воды в краевых частях кристалла). Несмотря на не определенный окончательно генезис этого минерала, сама по себе находка крайне редкого и исключительного по своим характеристикам (размер и прозрачность) кристалла цезийсодержащего анальцима является уникальной и требует дальнейшего минералогического и геохимического исследования редкометалльных пегматитов Афганистана, хранящих в себе немало тайн природы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование крупного (около 15 мм) кристалла цезийсодержащего анальцима методами SEM-EDS и SIMS установило его зонально-концентрическое строение, проявленное как в BSE-изображении, так и в характере распределения от центра к краю кристалла главных, малых и редких элементов. Формула цезийсодержащего анальцима может быть записана следующим образом: $(\text{Na}_{0.78}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.85}[(\text{Al}_{0.89}\text{Si}_{2.12})_{\Sigma 3.01}\text{O}_6] \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$.

Можно предположить, что образование цезийсодержащего анальцима маркирует завершение магматической стадии пегматитообразования, температурный режим которой оценен по содержанию лейцитовой компоненты в анальциме и морфологии кристалла как ~400 °С, и переход к гидротермальной стадии. Находка такого крупного кристалла крайне редкого цезийсодержащего анальцима является уникальной.

Авторы признательны С.Г. Симакину и Е.В. Потапову за аналитические работы на ионном зонде. Исследование выполнено в рамках темы НИР ИГГД РАН (№ FMUW-2022-0005).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев В.И. Воджинит как минерал-индикатор танталоносных пегматитов и гранитов // Записки Горного института. **2023**. Т. 262. С. 495–508.
- Бескин С.М., Марин Ю.Б. Особенности гранитовых систем с редкометалльными пегматитами // ЗРМО. **2019**. Т. 148. С. 1–16.
- Дурнев В.Ф., Мелентьев Г.Б., Соколов В.А., Покровский Е.Н., Черепивская Г.А. Первая находка поллуцита в пегматитах Памира // Доклады АН СССР. **1973**. Т. 213. № 1. С. 180–183.
- Житова Е.С., Попов М.П., Золотарев (мл.) А.А. Цезийсодержащий анальцит Мариинского месторождения (Уральские Изумрудные копи, Средний Урал, Россия) и его кристаллическая структура // ЗРМО. **2017**. № 4. С. 111–120.
- Кольцова Т.Н. Анализ областей гомогенности твердых растворов на основе поллуцита (анальцит-поллуцита) // Неорганические материалы. **2014**. Т. 50. № 7. С. 745–756.
- Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л. Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов. // ЗРМО. **2022**. Т. 151. № 1. С. 114–124.
- Левашова Е.В., Попов В.А., Левашов Д.С., Румянцев Н.А. Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал // Записки Горного института. **2022**. Т. 254. С. 136–148.
- Паутов Л.А., Агаханов А.А., Бекенова Г.К. Соколовит $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ — новый минерал из группы слюд // Новые данные о минералах. **2006**. Вып. 41. С. 5–13.
- Пеков И.В., Кононкова Н.Н. Рубидиевая минерализация в редкометалльных гранитных пегматитах Вороних тундр (Кольский полуостров, Россия) // Геохимия. **2010**. № 7. С. 741–760.
- Попов М.П. Особенности редкометалльного оруденения и генетическая связь минеральных ассоциаций в восточном обрамлении Мурзинско-Адуйского антиклинория (Уральская изумрудоносная полоса) // Записки Горного Института. **2022**. Т. 255. С. 337–348.
- Россовский Л.Н. Первая находка поллуцита и его кристаллов в Афганистане // Доклады АН СССР. **1977**. Т. 236. № 1. С. 216–219.
- Скублов С.Г., Левашова Е.В., Мамыкина М.Е., Гусев Н.И., Гусев А.И. Полифазный Белокурихинский массив гранитов, Горный Алтай: изотопно-геохимическое исследование циркона // Записки Горного института. **2024**. С. 1–24.
- Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В. Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (РСА) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. **2022**. Т. 255. С. 455–469.
- Франк-Каменецкая О.В., Гордиенко В.В., Каминская Т.Н., Зорина М.Л., Костицына А.В. 1997. Вода в структуре минералов анальцит-поллуцитового ряда $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – CsAlSiO_6 // ЗВМО. **1997**. № 2. С. 62–71.
- Франк-Каменецкая О.В., Рождественская И.В., Баннова И.И., Костицына А.В., Каминская Т.Н., Гордиенко В.В. Диссиметризация кристаллических структур натриевых поллуцитов // Кристаллография. **1995**. Т. 40. № 4. С. 698–707.

Composition of Cs-Rich Analcime in Spodumene Pegmatites of Afghanistan (Kolatan Deposit, Nuristan Province)

S. G. Skublov^{a, *}, A. Yosufzai^{b, c, **}, A. N. Evdokimov^{b, ***}, O. L. Galankina^{a, ****}

^a Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, Saint-Petersburg, Russia

^b Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

^c Kabul Polytechnic University, Kabul, Afghanistan

* e-mail: skublov@yandex.ru

** e-mail: ata.yosufzai@gmail.com

*** e-mail: evdokimov_an@pers.spmi.ru

**** e-mail: galankinaol@mail.ru

In spodumene pegmatites, the Kolatan deposit, Nuristan province, Afghanistan, a large (about 15 mm) crystal of Cs-rich analcime was discovered for the first time in the region. The SEM-EDS and SIMS methods identified its concentric zoning. The formula $(\text{Na}_{0.78}\text{Cs}_{0.05}\text{K}_{0.02})_{\Sigma 0.85}[(\text{Al}_{0.89}\text{Si}_{2.12})_{\Sigma 3.01}\text{O}_6] \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$ corresponds to the average composition of the mineral. The analysis of crystal zoning in two profiles by the SEM-EDS method (93 points) shows that Cs content is maximum in the core of the crystal and decrease to the rim. Contents of K, Na, and Al increase from core to rim. SIMS method (16 points) confirms the pointed profile of Cs which content decreases from 65 100 to 9200 ppm. The profile of Ca has smoother appearance. Profiles of transition metals (Mn, Fe, Ni, Cr, and V) are complex. The Rb profile is peaked and asymmetric: in the one part of the profile, Rb content varies insignificantly, in the another part it decreases from 250 ppm to 80 ppm. Water content increases from core to rim (from 48 400 ppm to 68 700 ppm). Most likely, this increasing reflects the transition to the hydrothermal stage. It is possible to assume that the formation of Cs-rich analcime marked the completion of the magmatic stage of pegmatite formation, the temperature regime of which is estimated as $\sim 400^\circ\text{C}$. The find of such a large and gem quality crystal of extremely rare Cs-rich analcime is unique.

Keywords: Cs-rich analcime, spodumene pegmatites, mineral zoning, trace elements, SIMS method, Kolatan deposit

REFERENCES

- Alekseev V.I. Wodginite as an indicator mineral of tantalum-bearing pegmatites and granites. *J. Mining Inst.* **2023**. Vol. 262. P. 495–508.
- Arbel-Haddad M., Ofer-Rozovsky E., Goldbourt A. Facile formation of pollucite in geopolymers: Implications for radioactive Cs immobilization. *Ceramics Int.* **2023**. Vol. 49. P. 30881–30885.
- Barrer R.M. Cation exchange equilibria in zeolites and feldspathoids. In: *Natural Zeolites. Occurrence. Properties. Use*. Eds. L.B. Sand and F.A. Mumpton. Pergamon Press, **1978**. P. 385–395.
- Bebout G.E. Caesium. *Encyclopedia of Geochemistry*. Ed. W.M. White. Springer International Publishing Switzerland, **2018**. P. 172–177.
- Beger R.M. The crystal structure and chemical composition of pollucite. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. **1969**. Vol. 129. P. 280–302.
- Beskin S.M., Marin Y.B. Granite systems with rare-metal pegmatites. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner Soc.)*. **2019**. Vol. 148. P. 1–16 (*in Russian, English translation: Geol. Ore Deposits*. 2020. Vol. 62. P. 554–563).
- Černý P. The present status of the analcime-pollucite series. *Canad. Miner.* **1974**. Vol. 12. P. 334–341.
- Černý P. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba; VIII, Secondary minerals from the spodumene-rich zones. *Canad. Miner.* **1972**. Vol. 11. P. 714–726.
- Černý P., Simpson F.M. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba X. Pollucite. *Canad. Miner.* **1978**. Vol. 16. P. 325–333.
- Černý P. Rare element granitic pegmatites. Part II: Regional and global environments and petrogenesis. *Geosci. Canad.* **1991**. Vol. 18. P. 68–81.
- Chen J.F., Wen C.H., Lv Z.H., Huang J.Z., Zhang J.X., Tang Y., Du Y., Cao C.H. Petrogenesis of Mesozoic Li-, Cs-, and Ta-rich (LCT) pegmatites from the Neoproterozoic Jiangnan Orogenic Belt, South China: An alternative origin model for the LCT type pegmatite. *Ore Geol. Rev.* **2023**. Vol. 153. 105276.
- Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H. Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Miner. Mag.* **1998**. Vol. 62. P. 533–571.
- Doebrich J.L., Wahl R.R., Chirico P.G., Wandrey C.J., Bohannon R.G., Orris G.J., Bliss J.D., Wasy A., Younsi M.O. Geologic and mineral resource map of Afghanistan, scale 1/850,000. United States Geological Survey, Open File Report. **2006**. 1038.
- Drysdale D.J. The pollucite—analcime series, 1974–1990. *Papers Dep. Earth Sci. Univ. Queensland*. **1992**. Vol. 12. P. 317–324.

Durnev V.F., Melentev G.B., Sokolov V.A., Pokrovskii E.N., Cherepivskaya G.A. First finding of pollucite in Pamirs pegmatites. *Doklady Acad. Sci. USSR. Earth Sci. Section*. **1973**. Vol. 213. N 1. P. 180–183 (in Russian).

Ercit T.S., Linnen R.L., Samson I.M. REE-enriched granitic pegmatites. Rare-element geochemistry and mineral deposits. *Geol. Assoc. Canada, GAC Short Course Notes*. **2005**. Vol. 17. P. 175–199.

Frank-Kamenetskaya O.V., Gordienko V.V., Kaminskaya T.N., Zorina M.L., Kostitsyna A.V. Water in crystal structure of minerals of the analcime-pollucite isomorphous series $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1997**. Vol. 126. N 2. P. 62–71 (in Russian).

Frank-Kamenetskaya O.V., Rozhdestvenskaya I.V., Bannova I.I., Kostitsyna A.V., Kaminskaya T.N., Gordienko V.V. Dissymmetrization of crystal structures of sodium pollucites. *Crystallogr. Rep.* **1995**. Vol. 40. P. 645–654.

Gatta G.D., Rinaldi R., McIntyre G.J., Nénert G., Bellatreccia F., Guastoni A., Ventura G.D. On the crystal structure and crystal chemistry of pollucite, $(\text{Cs}, \text{Na})_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96} \cdot n \text{H}_2\text{O}$: A natural microporous material of interest in nuclear technology. *Amer. Miner.* **2009**. Vol. 94. P. 1560–1568.

Hollister L.S. Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model. *Science*. **1966**. Vol. 154(3757). P. 1647–1651.

Hollister L.S. Origin, mechanism, and consequences of compositional sector-zoning in staurolite. *Amer. Miner.* **1970**. Vol. 55. P. 742–766.

Hu F., Liu X., He S., Wang J., Wu F. Cesium-rubidium mineralization in Himalayan leucogranites. *Sci. China Earth Sci.* **2023**. Vol. 66. P. 2827–2852.

Jiang S.Y., Wang W., Su H.M. Super-enrichment mechanisms of strategic critical metal deposits: current understanding and future perspectives. *J. Earth Sci.* **2023**. Vol. 34. P. 1295–1298.

Keith T.E., Thompson J.M., Mays R.E. Selective concentration of cesium in analcime during hydrothermal alteration, Yellowstone National Park, Wyoming. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1983**. Vol. 47. P. 795–804.

Kol'tsova T.N. Analysis of the homogeneity ranges of pollucite-based (analcime-pollucite) solid solutions. *Inorganic Materials*. **2014**. Vol. 50. N 7. P. 691–702.

Krivovichev V.G., Gulbin Yu.L. Recommendations for mineral formula calculations from chemical analytical data. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 1. P. 114–124 (in Russian).

Levashova E.V., Popov V.A., Levashov D.S., Rumyantseva N.A. Distribution of trace elements controlled by sector and growth zonings in zircon from a miaskite pegmatite of the Vishnegorsky massif, the Southern Urals. *J. Mining. Inst.* **2022**. Vol. 254. P. 136–148.

Levashova E.V., Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. Geochemistry of zircon from pegmatite-bearing leucogranites of the Laghman Complex, Nuristan Province, Afghanistan. *Russian J. Earth Sci.* **2024**. Vol. 24. ES2011 (in Russian).

Li H., Liu Y., Yang K., Liu Y., Niu Y. Hydrothermal mineral assemblages of calcite and dolomite–analcime–pyrite in Permian lacustrine Lucaogou mudstones, eastern Junggar Basin, Northwest China. *Miner. Petrol.* **2021**. Vol. 115. P. 63–85.

London D. Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geol. Rev.* **2018**. Vol. 101. P. 349–383.

London D. Reading pegmatites: Part 5 – What pollucite says. *Rocks & Minerals*, **2019**. Vol. 94. P. 420–427.

London D., Morgan VI G.B., Icenhower J.P. Stability and solubility of pollucite in granitic systems at 200 MPa H_2O . *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 497–510.

Lyckberg P. Gem pegmatites of northeastern Afghanistan. *Miner. Rec.* **2017**. Vol. 48. P. 611–675.

Mashkoor R., Ahmadi H., Rahmani A.B., Pekkan E. Detecting Li-bearing pegmatites using geospatial technology: the case of SW Konar Province, Eastern Afghanistan. *Geocarto Intern.* **2022**. Vol. 37. P. 14105–14126.

Mosazai A.M., Yousufi A., Ahmadi H. The geological characteristics and economical importance of pegmatite belt of Afghanistan. *Geol. Protection Miner. Res.* **2017**. Vol. 65. N 4. P. 26–33.

Orris G.J., Bliss J.D. Mines and Mineral Occurrences of Afghanistan. Vol. 2. U.S. Geological Survey Open-File Report 02-110. USGS, Tucson, Arizona, **2002**. 95 p.

Pautov L.A., Agakhanov A.A., Bekenova G.K. Sokolovaite $\text{CsLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ – a new mineral species of the mica group. *New Data on Minerals*. **2006**. Vol. 41. P. 5–13 (in Russian).

Pekov I.V., Kononkova N.N. Rubidium mineralization in rare-element granitic pegmatites of the Voron'i tundras, Kola Peninsula, Russia. *Geochem. Int.* **2010**. Vol. 48. P. 695–713.

- Peters S.G., Ludington S.D., Orris G.J., Sutphin D.M., Bliss J.D. (eds.). Preliminary Non-Fuel Mineral Resource Assessment of Afghanistan. U.S. Geological Survey Open-File Report 2007-1214. **2007**. 810 p.
- Popov M.P. Peculiarities of rare-metal mineralization and genetic relationship of mineral associations in the eastern rim of Murzinsko-Aduysky anticlinorium (the Ural Emerald Belt). *J. Mining Inst.* **2022**. Vol. 255. P. 337–348.
- Rossovskii L.N. First find of pollucite and its crystals in Afghanistan. *Doklady Acad. Sci. USSR, Earth Sci. Section*. **1977**. Vol. 236. P. 157–160 (in Russian).
- Rossovskiy L.N., Chmyrev V.M. Distribution patterns of rare-metal pegmatites in the Hindu Kush (Afghanistan). *Intern. Geol. Rev.* **1977**. Vol. 19. P. 511–520.
- Rossovskiy L.N., Konovalenko S.I. Features of the formation of the rare-metal pegmatites under conditions of compression and tension (as exemplified by the Hindu Kush region). *Intern. Geol. Rev.* **1979**. Vol. 21. N 7. P. 755–764.
- Rudnick R.L., Gao S. 4.1. Composition of the continental crust. In: *Treatise on Geochemistry: The Crust* (ed. R.L. Rudnick). 2nd edn. Amsterdam: Elsevier, **2014**. Vol. 4. P. 1–51.
- Sánchez-Muñoz L., Santos J.I., Simmons W.B., Florian P. Local structure and protons in non-stoichiometric pseudo-cubic pollucite mineral by multinuclear NMR. *Minerals*. **2022**. Vol. 12. 1181.
- Shearer C.K., Papike J.J., Jolliff B.L. Petrogenetic links among granites and pegmatites in the Harney Peak rare-element granite-pegmatite system, Black Hills, South Dakota. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 785–809.
- Scandale E., Lucchesi S. Growth and sector zoning in a beryl crystal. *Eur. J. Miner.* **2000**. Vol. 12. P. 357–366.
- Skublov S.G., Hamdard N., Ivanov M.A., Stativko V.S. Trace element zoning of colorless beryl from spodumene pegmatites of Pashki deposit (Nuristan province, Afghanistan). *Front. Earth Sci.* **2024**. Vol. 12. 1432222.
- Skublov S.G., Petrov D.A., Galankina O.L., Levashova E.V., Rogova I.V. Th-Rich zircon from a pegmatite vein hosted in the Wiborg rapakivi granite massif. *Geosciences*. **2023**. Vol. 13. 362.
- Skublov S.G., Gavrilchik A.K., Berezin A.V. Geochemistry of beryl varieties: comparative analysis and visualization of analytical data by principal component analysis (PCA) and t-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE). *J. Mining Inst.* **2022**. Vol. 255. P. 455–469.
- Skublov S.G., Levashova E.V., Mamykina M.E., Gusev N.I., Gusev A.I. Polyphase Belokurikhinsky granite massif, Gorny Altai: isotope-geochemical study of zircon. *J. Mining Inst.* **2024**.
- Teertstra D.K., Černý P. The compositional evolution of pollucite from African granitic pegmatites. *J. African Earth Sci.* **1997**. Vol. 25. P. 317–331.
- Teertstra D.K., Černý P. Controls on morphology of analcime-pollucite in natural minerals, synthetic phases, and nuclear waste products. *Crystal Res. Techn.* **1992**. Vol. 27. P. 931–939.
- Teertstra D.K., Černý P., Chapman R. Compositional heterogeneity of pollucite from high grade dyke, Maskwa Lake, Southeastern Manitoba. *Canad. Miner.* **1992**. Vol. 30. P. 687–697.
- Vance E.R., Gregg D.J., Griffiths G.J., Gaugliardo P.R., Grant C. Incorporation of Ba in Al and Fe pollucite. *J. Nuclear Mater.* **2016**. Vol. 478. P. 256–260.
- Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Fontan F., de Parseval P., Jiang S.Y. Cs-dominant polyolithionite in the Koktokay# 3 pegmatite, Altai, NW China: in situ micro-characterization and implication for the storage of radioactive cesium. *Contrib. Miner. Petrol.* **2007**. Vol. 153. P. 355–367.
- Wang R.C., Hu H., Zhang A.C., Huang X.L., Ni P. Pollucite and the cesium-dominant analogue of polyolithionite as expressions of extreme Cs enrichment in the Yichun topaz-lepidolite granite, southern China. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 883–896.
- Zhitova E.S., Popov M.P., Zolotarev (Jr.) A.A. Analcime of Mariinskoe Deposit (Urals Emerald mines, The Middle Urals): Chemical composition, crystal structure. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2017**. Vol. 146. N 4. P. 111–120 (in Russian).