

**ЦЕЗИЙКУПЛЕТСКИТ ИЗ АМАЗОНИТОВОГО ПЕГМАТИТА
ИЛЬМЕНСКИХ ГОР - ВТОРАЯ НАХОДКА В МИРЕ**

**А.А. Агаханов^{1,3}, И.В. Пеков², Л.А. Паутов³, В.Ю. Карпенко³, Т.П. Нишанбаев⁴,
О.И. Сийдра¹, М.А. Рассомахин⁴**

¹ *Институт Наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург*

² *Геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

³ *Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, РАН, Москва*

⁴ *Ильменский государственный заповедник, Миасс, Россия*

**CESIUM KUPLETSKITE OF AMAZONITE PEGMATITE
FROM ILMEN MOUNTAINS – IS THE SECOND FIND IN THE WORLD**

A.A. Agahanov, V.Yu. Karpenko, L.A. Pautov, O.I. Siydra

¹ *Institute of Earth Sciences, SPbState University, Saint Peterburg, Russia*

² *Moscow state University, Russia*

³ *Fersman Mineralogical Museum RAS, Moscow*

³ *Ilmen state reserve, Miass, Russia*

В 1978 году в Новом щёбёночном карьере близ пос. Строителей (г. Миасс, Ю. Урал, Россия) Е.П. Макагонов обнаружил амазонитовую жилу в фенитах контактового ореола миасситового массива – первый амазонитовый пегматит на западном склоне Ильменских гор. В центральной части этой жилы В.О. Поляковым найден новый для Ильменских гор минерал: «...на гранях кристаллов амазонита встречены корочки, состоящие из кристаллов игольчатого минерала коричневого цвета с сильным блеском, сцементированных гидроокислами марганца. Этот же минерал в виде отдельных игл длиной до 10 мм и толщиной до 0.3 мм находится в микроклине блоковой зоны» (Поляков, 1982, с. 30). По данным лазерного спектрального микроанализа и рентгеновской порошковой дифракции, минерал был диагностирован В.О. Поляковым как принадлежащий ряду астрофиллит–куплетскит, но без химического анализа определить его тогда не удалось. Образцы из этой жилы, в том числе и «астрофиллит-куплетскит», были переданы в Музей Ильменского государственного заповедника (ИГЗ). При их изучении в 2014 году нами было выявлено повышенное содержания цезия в этом минерале. Дальнейшее исследование показало, что «астрофиллит-куплетскит» является на самом деле цезийкуплетскитом – редким представителем группы астрофиллита. Цезийкуплетскит был открыт ранее в эгирин-кварц-микроклиновых пегматитах щелочного массива Дарай-Пиёз в Таджикистане (Ефимов и др., 1971; Агаханов, 2010) и до сих пор являлся эндемичным минералом этого объекта. Находка цезийкуплетскита в Ильменских горах стала, по всей видимости, второй находкой этого минерала в мире.

Просмотренные нами образцы из фондов Музея ИГЗ, собранные Е.П. Макагоновым, сложены в основном микроклином (бледноокрашенным амазонитом) и кварц-альбитовым агрегатом. В некоторых образцах наблюдается зона клевеландита с многочисленными вкраплениями кристаллов циркона и колумбита-(Mn), сменяющаяся гнёздами кварца. В одном из образцов величиной 10×15 см (инв. № 9181/к-4) выделения цезийкуплетскита приурочены к альбиту и, реже, к микроклину (рис. 1а; фото Т. Нишанбаева). Из других акцессорных минералов в образцах пегматита диагностированы магнетит, ильменит, пирофанит, колумбит-(Mn), торит, рутил, халькопирит, Cs-содержащий биотит, плюмбопирохлор, монацит-(Ce), рабдофан-(La). Ранее здесь были отмечены бетафит, чевкинит, пирохлор, гельвин и фенакит (Поляков, 1982).

Цезийкуплетскит в образцах пегматита представлен пластинчатыми и игольчатыми зёрнами тёмно-коричневого цвета до 1 см, которые в ряде случаев очень сложно макроскопически диагностировать среди бурого лимонитизированного альбита. Часто выделения цезийкуплетскита в разной степени

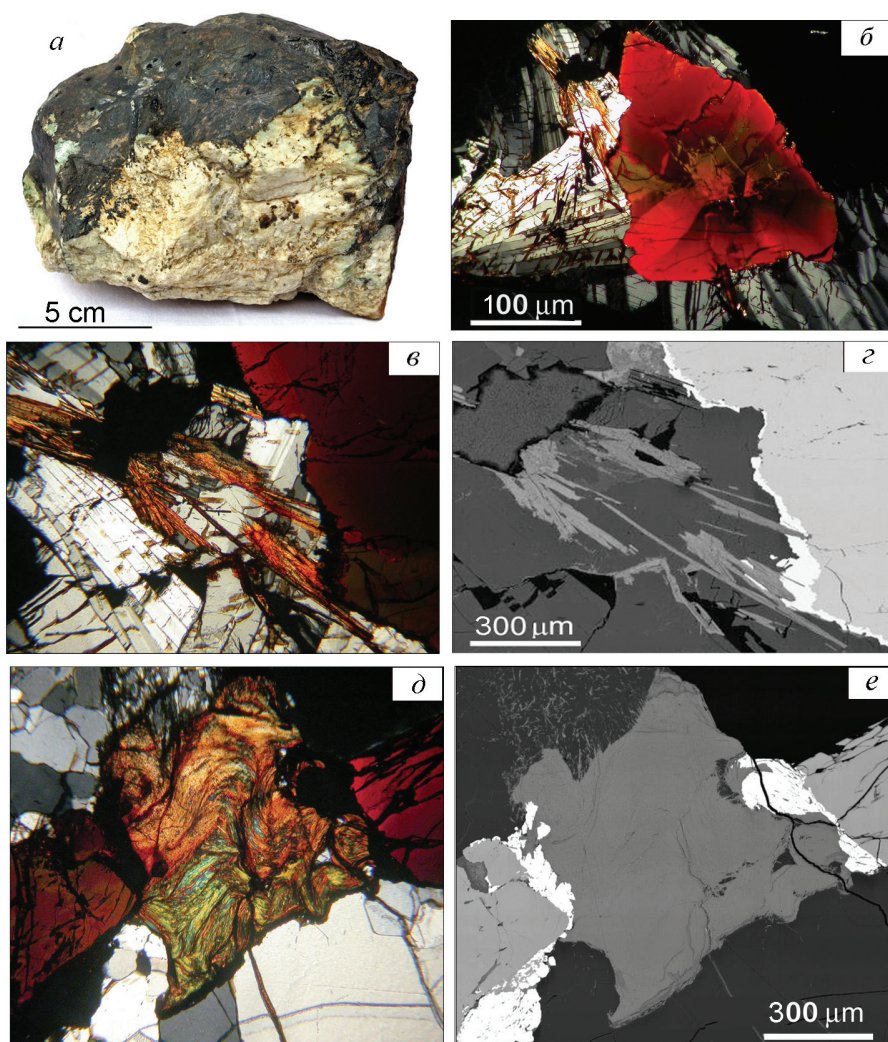


Рис. 1. Цезийкуплетскит из Ильменских гор: а – корочка цезийкуплетскита (коричневый, на микроклине) с плёнкой оксидов и гидроксидов Mn и Fe (чёрные); б, в – выделения цезийкуплетскита (жёлто-коричневый) среди альбита, кварца, манганоколумбита (тёмно-красный); г – кайма плюмбопирохлора (белое) вдоль контакта с манганоколумбитом; д, е – деформированный агрегат цезийкуплетскита среди кварца и манганоколумбита; белое – плюмбопирохлор. Прозрачно-полированный шлиф, с анализатором (б–д); г, е – в BSE.

деформированы. Наименее изменённый цезийкуплетскит в прозрачном шлифе имеет жёлтый цвет (рис. 1 б, в, д) с ясно наблюдаемым плеохроизмом, схемой абсорбции $N_p > N_m > N_g$ и положительным удлинением; погасание в большинстве разрезов прямое. Детали разных участков в отражённых электронах (BSE) показаны на рисунке 1 г, е, распределение ряда элементов в составе минералов – на рисунке 2. Химический состав цезийкуплетскита и ассоциирующих с ним минералов исследован на микрозонде JCXA-733 JEOL с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 и волновыми спектрометрами. На волноводисперсионных спектрометрах измерялись содержания F, данные по остальным элементам получены на энергодисперсионном спектрометре. Химический состав цезийкуплетскита и продуктов его изменения приведён в таблице 1, где также дан состав цезийкуплетскита массива Дараи-Пиёз.

Практически везде цезийкуплетскит затронут изменениями. Изменённые участки – коричневые до тёмно-коричневых, с волнистым или бегущим погасанием и участками с аномальной синей окраской. На поверхности зёрен и по трещинам развит ряд крайне неоднородных по составу Ti-Nb-силикатов с примесью Fe, Mn, Ca, Al, Zn и переменным отношением Fe/Mn (рис. 4; см. табл. 1), являющихся, вероятно, гидратированными продуктами изменения цезийкуплетскита, наподобие тех, что характерны для астрофиллита и куплетскита (Семёнов, 1956; 1959). Эти продукты изменения характеризуются резким снижением концентраций цезия и калия и возрастанием роли кальция и алюминия. В настоящее время общая формула минералов группы астрофиллита принимается в следующем виде: $A_2B_{7-2}C_7D_2(T_4O_{12})_2O_2(OH)_4X_{0-2}$, где $A = Na, K, Li, Rb, Cs, H_3O, H_2O$, или \square ; $B = Na, Ca, H_2O$; $C = Mn, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Na, Mg, Zn$; $D = Ti, Nb, Zr, Sn, Ta, Hf$; $T = Si, Al$; $X = F, OH, O, H_2O, \square$ (Piilonen, Lalonde, 2003; Camara et al., 2010). Данная формула и была взята нами за основу при расчёте анализов. Для минералов этой

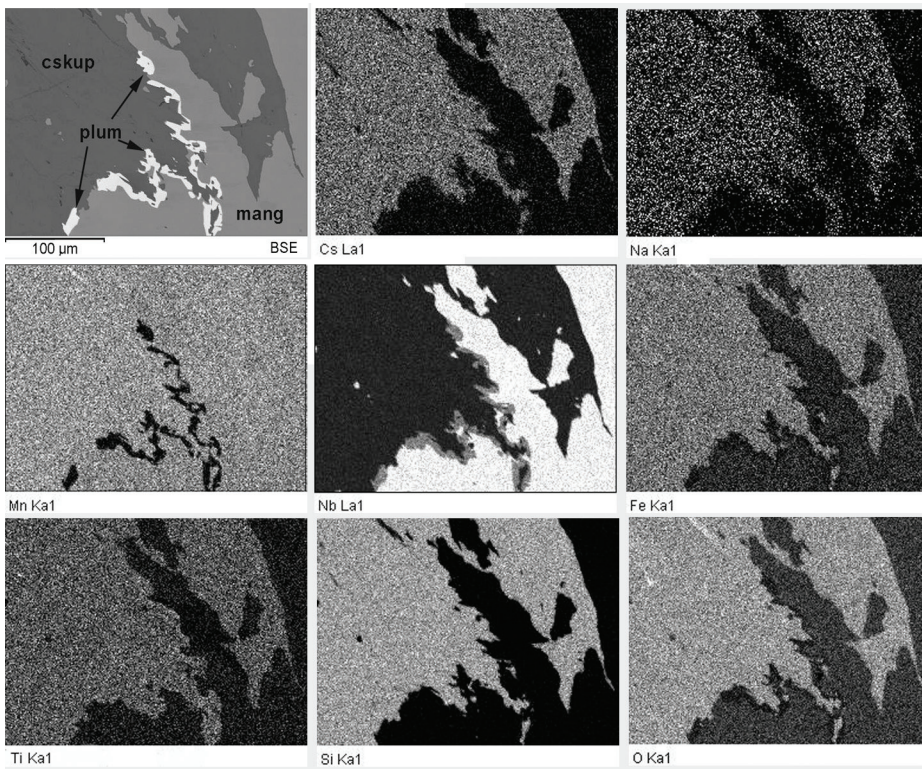


Рис. 2. Выделение цезийкуплетскита (cskup) в сростании с манганколумбитом (mang); на контакте выделения пльомбопирохлора (plum). Изображение в режиме BSE и рентгеновские карты распределения элементов.

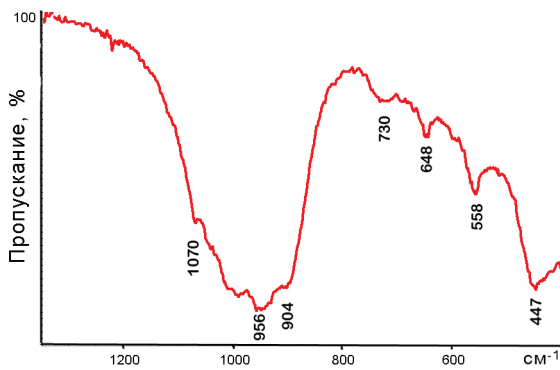


Рис. 3. ИК-спектр цезийкуплетскита из амazonитового пегматита, Ильменские горы. Микротаблетка минерала с KBr; Specord 75 IR.

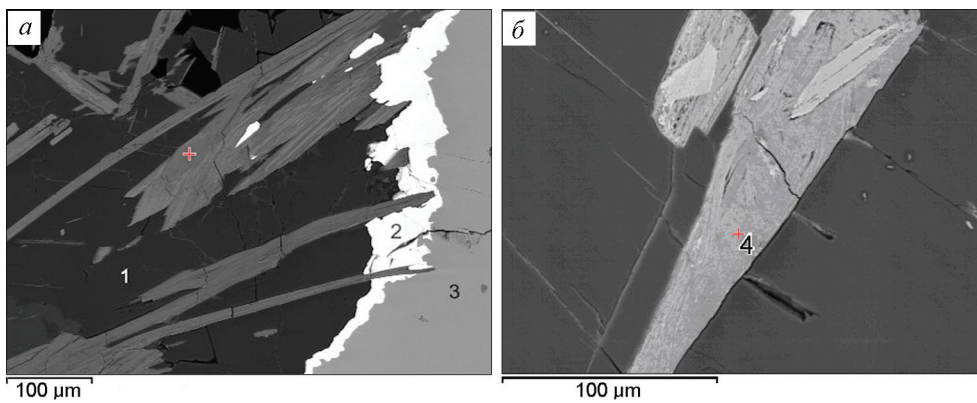


Рис. 4. Продукты замещения цезийкуплетскита. *a* – цезийкуплетскит (+) среди альбита (1), пльомбопирохлора (2) и манганколумбита (3); *б* – цезийкуплетскит (4) в альбите. Изображение в режиме BSE.

группы характерны очень широкие вариации сопряженных изоморфных замещений во всех позициях, кроме *T* (Семенов, 1956; 1959; Ганзеев и др., 1969; Челищев, 1972; Pilonen, Lalonde, 2003; Camara et al., 2010; Паутов и др., 2012; Sokolova, 2012 и др.).

Из анализов, представленных в таблице 1, видно, что цезийкуплетскит из Ильменских гор близок по составу к оригинальному цезийкуплетскиту из Дарай-Пиёзского массива. Основные отличия связаны с большей глинозёмистостью ильменского цезийкуплетскита и присутствием свинца в позиции *A*. Исследованный минерал представлен высокожелезистой разновидностью, однако марганец всё же преобладает в позиции *C*, что и определяет его принадлежность к куплетскитовой серии. В качестве второстепенного компонента здесь следует отметить Zn, которого немного, но содержания его стабильны. Для позиции *D*, кроме доминирующего Ti, укажем существенное содержание Nb, а из постоянных примесных элементов с концентрациями <1 % следует отметить Zr, Ta и Sn. Для изучения методом порошковой рентгеновской дифракции были отобраны четыре наиболее чистых зерна, цезийкуплетскита, состав которых предварительно проконтролирован энергодисперсионным электронно-зондовым анализом. Из материала, с которого получена дифрактограмма минерала, снят и ИК-спектр (рис. 4). Результаты обработки дифрактограммы (табл. 2) близки к данным для цезийкуплетскита массива Дарай-Пиёз (Ефимов и др., 1971). Различия в интенсивностях обусловлены, вероятно, разной степенью текстурирования препаратов.

Составы некоторых аксессуарных оксидов в амазонитовом пегматите Нового щёбёночного карьера Ильменских гор приведены в таблице 3. Находка рабдофана-(La) (рис. 5), по нашим данным, является первой для Ильмен. Химический состав рабдофана-(La), мас. %: La₂O₃ 16.11; Ce₂O₃ 3.78; Pr₂O₃ 4.91; Nd₂O₃ 12.95; Sm₂O₃ 2.38; Gd₂O₃ 1.65; Dy₂O₃ 1.74; Er₂O₃ 0.65; Yb₂O₃ 1.43; Y₂O₃ 6.02; CaO 3.42; FeO 0.34; MnO 0.05; ThO₂ 7.78; UO₂ 0.83; P₂O₅ 28.65; SiO₂ 0.14; сумма 92.83; H₂O_{расч.} 7.22 (аналитик Л.А. Паутов). Эмпирическая формула (на 2 катиона): (La_{0.24}Nd_{0.19}Ca_{0.15}Y_{0.13}Pr_{0.07}Th_{0.07}Ce_{0.06}Sm_{0.03}Gd_{0.02}Dy_{0.02}Yb_{0.02}Fe_{0.01}U_{0.01})_{1.02}(P_{0.97}Si_{0.01})_{0.98}O_{3.94} × H₂O. Интересно, что магнетит в этом пегматите аномально обогащён цинком. Ранее высокие содержания цинка в магнетите (ZnO 1.09–1.25, единичное – 8.8 мас. %) установлены в

Таблица 1

Химический состав (мас. %) цезийкуплетскита из массива Дарай-Пиёз (1), из амазонитового пегматита Ильменских гор (2) и продуктов его изменения из Ильменских гор (3, 4)

	1	2	3	4
SiO ₂	33.00	30.27	32.77	32.58
TiO ₂	8.28	6.97	5.62	5.05
ZrO ₂	1.01	0.53	0.84	1.47
SnO ₂		0.37	0.44	1.24
Nb ₂ O ₅	4.95	4.66	4.97	8.70
Ta ₂ O ₅	0.06	0.43	–	–
Al ₂ O ₃	0.52	1.69	2.14	2.00
Fe ₂ O ₃	3.05	–	–	–
FeO	10.00	13.75	18.76	13.56
MnO	19.66	17.99	12.98	9.92
MgO	следы	0.06	0.76	0.35
CaO	0.35	0.16	1.01	1.46
ZnO		1.67	0.62	0.55
PbO		4.25	2.41	2.10
Li ₂ O	0.46	–	–	–
Na ₂ O	2.46	2.13	0.00	1.32
K ₂ O	1.15	1.43	1.07	0.95
Rb ₂ O	0.18	0.82	–	–
Cs ₂ O	11.60	9.72	4.06	6.64
H ₂ O ⁺	1.47	2.56*	–	–
F	1.26	0.98	–	–
-O=F ₂	0.54	0.42	–	–
Сумма	98.92	100.02	89.17	89.14

Примечание: 1 – химический анализ (Ефимов и др., 1971); пробелы – нет данных.

Эмпирическая формула (на Si+Al=8): (Cs_{1.18}K_{0.35}Rb_{0.03})_{1.56}(Na_{1.14}Ca_{0.09})_{1.23}(Mn_{3.99}Fe²⁺_{2.00}Fe³⁺_{0.55}Li_{0.44})₆.
₉₈(Ti_{1.48}Nb_{0.54}Zr_{0.12})_{2.14}(Si_{7.85}Al_{0.15})_{8.24}(O_{3.69}OH_{2.35}F_{0.96})₇.

2–4 – микрозонд; 2 – среднее из 6-ти анализов, *H₂O – расчёт, прочерк – не обнаружено.

Эмпирическая формула (на Si+Al=8): (Cs_{1.03}K_{0.45}Pb_{0.28}Rb_{0.12}Ca_{0.04}Na_{0.03})_{1.96}Na_{1.0}(Mn_{3.78}Fe²⁺_{2.85}Zn_{0.31}Mg_{0.02})_{6.97}(Ti_{1.30}Nb_{0.52}Zr_{0.06}Sn_{0.04}Ta_{0.03})_{1.95}(Si_{7.51}Al_{0.49})₈O_{25.98}OH_{4.00}(F_{0.77}OH_{0.23})_{1.0}; 3 – точка (+) на рис. 5а; 4 – точка (+) на рис. 5б; в сумме анализа Ce₂O₃ 1.24 мас. %. Аналитики Л.А. Паутов, А.А. Агаханов.

Таблица 2

**Рентгенограммы цезийкуплетскита из амазонитового пегматита Ильменских гор (1)
и Дарай-Пиёзского щелочного массива (2)**

1		2		1		2	
<i>I</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>	<i>d/n, Å</i>	<i>I</i>	<i>d/n, Å</i>
75	10.63	100	10.40	3	2.306	30	2.30
26	5.31			2	2.246	20	2.24
1	4.33	10	4.35	29	2.125	30	2.13
2	4.09	30	4.09	1	2.086		
3	3.772	30	3.76	2	2.056	20	2.06
82	3.542	80	3.54	1	1.933		
1	3.279	30	3.27	12	1.771	40	1.772
6	3.038	20	3.09	2	1.746	20	1.743
5	2.992	30	3.01	6	1.704		
		10	2.93	1	1.669	20	1.661
9	2.884	20	2.88	3	1.634		
4	2.790	80	2.79	1	1.602	30	1.579
100	2.656	80	2.66	1	1.586	20	1.563
3	2.590	60	2.58			10	1.447
1	2.493	20	2.48			10	1.410
		20	2.36				

Примечания. 1 – дифрактометр ДРОН-2, Си-анод, Ni-фильтр, скорость счётчика – 1 градус/мин; 2 – Ефимов и др., 1971.

Таблица 3

**Химический состав плюмбопирохлора (1), манганколумбита (2, 3),
пирофанита (4–6), магнетита (7) и рутила (8)**

	Химический состав, мас. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
WO ₃	–	0.34	0.83	–	–	–	–	–
Nb ₂ O ₅	29.62	76.74	73.30	3.98	0.51	0.00	–	0.53
TiO ₂	5.07	1.69	2.81	49.98	52.34	52.35	1.91	98.64
As ₂ O ₃	0.98	–	–	–	–	–	–	–
Sb ₂ O ₃	0.64	–	–	–	–	–	–	–
Fe ₂ O ₃	1.85	–	–	–	–	–	63.82*	–
FeO	–	2.96	3.71	11.48	4.66	3.64	19.71*	0.26
MnO	1.39	19.20	17.95	33.31	41.56	43.37	7.62	–
PbO	52.05	–	–	–	–	–	–	–
ZnO	–	–	–	1.73	1.00	–	5.35	–
Сумма	91.60	100.93	99.52	100.48	100.07	99.36	98.40	99.43
Коэффициенты формул								
W ⁺⁶		0.00	0.01					
Nb ⁺⁵	1.54	1.90	1.84	0.03	0.00	0.00		0.004
Ti ⁺⁴	0.44	0.07	0.12	0.96	0.99	1.00	0.06	0.99
Sb ⁺³	0.03							
As ⁺³	0.08							
Fe ⁺³	0.16						1.89*	
Fe ⁺²		0.14	0.17	0.25	0.10	0.08	0.65*	0.002
Mn ⁺²	0.14	0.89	0.84	0.72	0.89	0.93	0.25	
Pb ⁺²	1.61							
Zn ⁺²				0.03	0.02		0.16	
O ⁻²	6.81	5.92	5.92	3.01	3.00	3.00	4.00	2.00

Примечание. Расчёт коэффициентов на 4 катиона (ан. 1), на 3 (ан. 2, 3, 7), на 2 (ан. 4–6), на 1 (ан. 8); *)расчёт Fe по балансу зарядов (при Fe_{общ.} = 41.85 мас. %). Прочерк – нет данных. Аналитики: Л.А. Паутов, А.А. Агаханов.

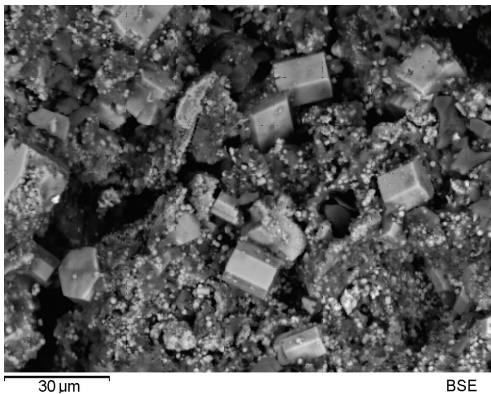


Рис. 5. Короткопризматические кристаллы рабдофана-(La).

амазонитовом пегматите копи № 270 на юге Ильменских гор (Зарайский и др., 2007).

В Ильменских горах описана и находка собственно астрофиллита – в жиле гранитного пегматита среди сиенито-гнейсов, вскрытого копьём № 405 (Попов, Кобяшев, 1995). По данным полуколичественного анализа отдельных пластинок астрофиллита, выполненного нами на электронно-зондовом анализаторе, содержание в нём Cs_2O до 1–2 мас. %, а Fe резко преобладает над Mn, что позволяет говорить о находке в Ильменских горах и цезийсодержащего астрофиллита. Учитывая, что в ассоциации с цезийкуплетскитом в пегматите из щебёночного карьера встречается цезийсодержащий биотит, а в другом гранитном пегматите отмечен наньпинит – цезиевый аналог мусковита (Гойло и др., 2005), представляется целесообразным проведение ревизии как минимум фило- и гетерофиллосиликатов Ильменских гор на предмет содержания в них цезия.

Работа выполнена при финансовой поддержке внутреннего гранта СПбГУ № 3.50.2099.2013.

Литература

- Агаханов А.А. Минералогия цезия в щелочном массиве Дарай-Пиёз (Таджикистан). Дисс... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2010. 167 с.
- Ганзеев А.А., В.Д., Ефимов А.Ф., Семенова Н.Г. Изоморфизм щелочных элементов в минералах группы астрофиллита // Геохимия. 1969. № 4. С. 235–240.
- Гойло Э.А., Сергеев Е.С., Kasoim J., Белогуб Е.В., Боярская В.В. Типоморфизм слюд из гранитных пегматитов Ильменского заповедника // Матер. V Международ. симпоз. «Минералогические музеи», СПб, 2005. С. 106–107.
- Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д., Ганзеев А.А., Катаева З.Т. Цезийкуплетскит – новый минерал // Докл. АН СССР. 1971. Т.197. № 6. С. 1394–1397.
- Зарайский Г.П., Попов В.А., Васильев Н.В. Марганцевая и цинковая специфика минералов амазонитового гранита и пегматита копи № 270 Ильменских гор // Минералогия Урала–2007. Матер. V Всеросс. совещ.. Миасс-Екатеринбург: УрО РАН, 2007. С. 217–222.
- Паутов Л.А., Карпенко В.Ю., Агаханов А.А. Ниобокуплетскит из Матчинского массива (Кыргызстан) // Новые данные о минералах. 2012. Вып. 47. С. 3–25.
- Поляков В.О. Новые данные о минералах гранитных пегматитов Ильменского заповедника // Минералогические исследования эндогенных месторождений Урала. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1982. С. 30–36.
- Попов В.А., Кобяшев Ю.С. Находки астрофиллита, броккита и моттрамита в Ильменских горах // Уральский минералог. сборник. 1995. № 5. С. 190–196.
- Семёнов Е.И. Куплетскит – новый минерал группы астрофиллита // Докл. АН СССР. 1956. Т. 108. № 5. С. 933–936.
- Семёнов Е.И. Литиевые и другие слюды и гидрослюды в щелочных пегматитах Кольского полуострова // Труды Минералогического Музея. 1959. В.9. С. 107–137.
- Челищев Н.Ф. Ионнообменные свойства астрофиллитов в надкритических условиях // Геохимия. 1972. № 7. С. 856–861.
- Camara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. The crystal structures of niobophyllite, kupletskite-(Cs) and Sn-rich astrophyllite: revisions to the crystal chemistry of the astrophyllite-group minerals. // Can. Mineral. 2010. Vol. 48. P. 1–16.
- Piilonen P.C., Lalonde A.E. Insights into astrophyllite-group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // Can. Mineral. 2003. Vol. 41. P. 1–26.
- Sokolova E. Further developments in the structure topology of the astrophyllite-group minerals // Mineral. Magaz. 2012. Vol. 76(4). P. 863–882.