

УДК 549.642.27:550.42

DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-3

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ ПО ЗОНАМ И СЕКТОРАМ РОСТА КРИСТАЛЛОВ СПОДУМЕНА (МЕСТОРОЖДЕНИЕ ПАШКИ, НУРИСТАН, АФГАНИСТАН)

М.А. Иванов /, Н. Хамдард<sup>1</sup>, С.Г. Скублов<sup>2</sup>, В.В. Смоленский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, г. Санкт-Петербург, 21 линия ВО 2, 199106 Россия; nazifullahhamdard@gmail.com <sup>2</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия РАН, наб. Макарова 2, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия

Статья поступила в редакцию 30.03.2024 г., после доработки 08.05.2024 г., принята к печати 11.05.2024 г.

Аннотация. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) установлено закономерное распределение ряда элементов-примесей в кристаллах сподумена одного из пегматитовых литиевых месторождений Афганистана – Пашки (провинция Нуристан). Проведено 27 локальных анализов на содержание 19 химических элементов в образцах сподумена разных генераций, отобранных из пегматитов во время полевых работ 2023 г. Изучены кристалл сподумена ранней генерации из сподумен-кварцальбитового пегматита блоковой структуры и два кристалла сподумена поздних генераций – идиоморфный кристалл из кварцевого ядра и кристалл, извлеченный из минерализованной пустоты («занорыша») вместе с горным хрусталем, альбитом и мусковитом. Установлено, что в пирамиде роста грани пинакоида (010) концентрация Fe, B и Be на порядок более высокая, чем в пирамиде роста грани призмы (021). В направлении от ранних к поздним зонам роста отмечается тенденция к повышению содержания Ве, В, Fe и Mn, а также к понижению содержания К, Rb и Ті. Неоднородность примесного состава кристаллов сподумена определяется не столько их зональностью, сколько секториальностью, обусловленной разными кристаллохимическими условиями вхождения изоморфных примесей в структуру минерала на гранях, ориентированных параллельно и перпендикулярно направлению пироксеновых цепей кремнекислородных тетраэдров вдоль оси [001]. В направлении от ранней к поздним генерациям сподумена существенно снижается содержание большинства проанализированных элементов-примесей, что соответствует представлениям об изменении кристаллизационного фракционирования элементов при эволюционном изменении развития пегматитового процесса в условиях перехода физико-химической системы от закрытого к открытому состоянию.

*Ключевые слова:* сподумен, литиевые пегматиты, элементы-примеси, метод SIMS, зональность, секториальность, месторождение Пашки, Афганистан.

*Конфликт интересов.* Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, связанных с рукописью.

**Вклад авторов.** М.А. Иванов и Н. Хамдард – разработка концепции, исследование; С.Г. Скублов – аналитические работы, редактирование финального варианта рукописи; В.В. Смоленский – визуализация аналитических данных. Все авторы участвовали в написании черновика рукописи и одобрили финальную версию статьи перед публикацией

*Для цитирования:* Иванов М.А., Хамдард Н., Скублов С.Г., Смоленский В.В. Распределение элементов-примесей по зонам и секторам роста кристаллов сподумена (месторождение Пашки, Нуристан, Афганистан). Минералогия, **10**(2), 46–57. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-3.

# DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN GROWTH ZONES AND SECTORS OF SPODUMENE CRYSTALS (PASHKI DEPOSIT, NURISTAN, AFGHANISTAN)

M.A. Ivanov<sup>1</sup>, N. Hamdard<sup>1</sup>, S.G. Skublov<sup>2</sup>, V.V. Smolensky<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Empress Catherine II St. Petersburg Mining University 2, 21 liniya VO, St. Petersburg, 199106 Russia; nazifullahhamdard@gmail.com <sup>2</sup> Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, nab. Makarova 2, St. Petersburg, 199034 Russia

Received 30.03.2024, revised 08.05.2024, accepted 11.05.2024

Abstract. Regular distribution of several trace elements in spodumene crystals of the Pashki pegmatite Li deposits in Afghanistan (Nuristan province) is analyzed using secondary ion mass spectrometry (SIMS). Twenty seven local analyses of 19 elements were carried out in spodumene samples of different generations taken from pegmatites during field works of 2023. We studied an early generation spodumene crystal from blocky spodumene-quartz-albite pegmatite and two late generation spodumene crystals including an euhedral crystal from a quartz core of pegmatite and a crystal extracted from a mineralized cavity together with quartz crystal, albite, and muscovite. It is found that the Fe, B, and Be content is significantly higher in the growth pyramid of the pinacoid face (010) than in the growth pyramid of the prism face (021). From early to late growth zones, the Be, B, Fe, and Mn content increases and the K, Rb and Ti content decreases. The heterogeneity of trace element composition of spodumene crystals thus mostly depends on their sectoriality, which is caused by different crystal chemical conditions of the incorporation of isomorphic trace elements into the mineral structure on faces parallel and perpendicular to the direction of pyroxene chains of Si-O tetrahedra along axis [001] rather than by their zonation. From early to late generations of spodumene, the content of most analyzed trace elements significantly decreases corresponding to the ideas about the change in the crystallization fractionation of elements during the evolution of the pegmatite process transiting from the closed to open physicochemical system.

*Keywords:* spodumene, lithium pegmatite, trace elements, SIMS method, zonation, sector, Pashki deposit, Afghanistan.

Conflict of interest. The authors declare that they have no conflicts of interest.

*Author contribution.* M.A. Ivanov and N. Hamdard – conceptualization, investigation, S.G. Skublov – analytical works, review & editing, V.V. Smolensky – visualization. All the authors took part in writing the text of the draft and approved the final version of the manuscript prior to publication.

*For citation:* Ivanov M.A., Hamdard N., Skublov S.G., Smolensky V.V. Distribution of trace elements in growth zones and sectors of spodumene crystals (Pashki deposit, Nuristan, Afghanistan). Mineralogy, 10 (2), 46–55. DOI: 10.35597/2313-545X-2024-10-2-3.

# ВВЕДЕНИЕ

Сподумен (в идеале LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), минерал группы пироксенов, является главным рудным минералом пегматитовых литиевых месторождений (Dessemond et al., 2019). Неоднородность его химического состава представляется важной характеристикой как в теоретическом, так и в практическом плане, а именно: в отношении нерешенных вопросов генезиса и типоморфизма этого минерала и совершенствовании методики опробования и повышении достоверности подсчета запасов собственно литиевого сырья в пегматитовых телах (Sirbescu et al., 2023). Так или иначе, этот вопрос с разных сторон давно освещается в научной литературе (Jahns, Burnham, 1969; London, 2005, 2018), и не может быть обойден вниманием в настоящее время, когда проблема освоения новых пегматитовых литиевых месторождений, приобрела особую актуальность. К таким объектам относятся литиевые месторождения Афганистана, среди которых по запасам литиевого сырья и доступностью для освоения выделяется месторождение Пашки в провинции Нуристан (Benham, Coats, 2007). Именно здесь во время полевых работ, проведенных Н. Хамдардом в 2023 г., был собран минералогический материал для данных исследований.

# ГЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О МЕСТОРОЖДЕНИИ ПАШКИ

Месторождение Пашки расположено в долине одноименной реки, в районе ее левого притока р. Парун (35°17'30'' с.ш., 70°57'30" в.д.) и занимает площадь 2.0 × 3.5 км в 5 км к юго-западу от г. Парун (рис. 1) (Geology..., 1995; Benham, Coats, 2007). Перепады абсолютных высот варьируют от 3000 до 4300 м над уровнем моря. Месторождение было открыто в 1971 г. Л.Н. Россовским и С.Н. Нарбаевым. В 1973 г. Б.Я. Вихтер и Г.К. Еременко составили эскизную геологическую карту месторождения в масштабе 1 : 5000 (Geology..., 2008).

Территория месторождения сложена комплексом метаморфических пород (преимущественно гранат-мусковит-биотитовыми сланцами со ставролитом, кварцитами, мраморизованными известняками) так называемой кашмундской серии, относимой к верхнему триасу (Geology..., 1995, 2008). Толща метаморфических пород характеризуется крутопадающим (60-70°) залеганием с общим азимутом падения 310°. В пределах этого комплекса пород выявлены жилы крупнокристаллических пегматоидных гранитов преимущественно кварцмикроклин-альбитового состава с участками, сложенными гигантокристаллическими пегматитами сподумен-кварц-микроклин-альбитового состава с лепидолитом, полихромным турмалином и реже поллуцитом. Жилы крутопадающие (угол падения 70-75°), занимают согласное и косо секущее положение относительно вмещающих пород (с отклонением от согласного на 5-10°).

В строении пегматитового поля месторождения выделяются две наиболее крупные жилы (жилы № 1 и 3) и одна зона сетчатого строения (жила № 2). Обе жилы и жильная зона залегают сближено и параллельно. Их окружает множество других более мелких пегматитовых тел.

Наиболее крупная жила № 1 прослежена по простиранию на 1 км, при этом она обнажена в рельефе на 600 м по падению. Мощность колеблется от 7.5 до 60 м (Geology..., 1995). В жиле наблюдается следующая вертикальная зональность: нижняя видимая часть жилы (длиной в плане по простиранию примерно 100 м) сложена преимущественкрупнокристаллическими кварц-микроклинно альбитовыми пегматоидными гранитами, содержащими мелкие кристаллы сподумена. В пегматоидных гранитах и пегматитах этой части жилы отмечается высокое содержание микроклина (до 30 об. %) и повышенное содержание черного турмалина (3-10 об. %). Выше по разрезу (далее по простиранию в юго-западном направлении) в пегматоидных гранитах жилы увеличивается количество гнезд и прожилков кварц-микроклин-альбитовых пегматитов блоковой структуры, отмечаются гигантокристаллические участки пегматоидного строения с кварцевыми обособлениями и крупным сподуменом. Его кристаллы в таких пегматитах достигают 50 см в длину, а содержание возрастает до 25 об. %. Характерными для таких пегматитов являются мелкокристаллические агрегаты розового турмалина и его крупные полихромные кристаллы, достигающие 20 см в длину, светло-зеленый и бесцветный мусковит, а также гнезда и прожилки мелкокристаллических агрегатов лепидолита.

Жила № 3 прослежена по простиранию на 600 м и обнажена в рельефе на 450 м по падению при мощности от 2 до 8 м. Представлена сподуменмикроклин-альбитовым пегматоидным гранитом гнездами пегматита с крупными (до 20–30 см длиной) призматическими кристаллами зеленоватосерого сподумена (от 15 до 20 об. %).

Для всех трех жил характерно наличие пустот («занорышей»), содержащих кунцит, светлозеленый мусковит и горный хрусталь. Контакты жилы со сланцами отчетливые. Экзоконтактовые изменения выражены в мусковитизации и турмалинизации сланцев на расстоянии 5–15 см от контактов жил. Также для сланцев характерно множество ветвящихся прожилков мелкокристаллического сахаровидного альбита.

# ФАКТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ

Нами изучено три кристалла сподумена разных генераций, отобранных из пегматитовой жилы  $\mathbb{N}$  3. Образец  $\mathbb{N}$  1 представляет собой идиоморфный прозрачный и бесцветный кристалл сподумена размером 8 × 10 × 18 мм, извлеченный из минерализованной пустоты («занорыша») пегматитовой жилы  $\mathbb{N}$  3 (рис. 2). В головной части кристалла наблюдается ростовая зональность по {021} и {010}, выраженная в чередовании тончайших (мощностью в десятые доли миллиметра) бесцветных зон роста и зон, замутненных флюидными включениям (рис. 2, 3).

Образец № 2 представлен обломком идиоморфного зонального кристалла удлиненного облика размером 8 × 10 × 30 см, извлеченным из кварцевого ядра кварц-альбитового пегматита. Внутренние зоны роста – светло-фиолетовые, внешние по {010} контактирующие с кварцем, – белые с зеленоватым оттенком (рис. 4).

Образец № 3 представляет собой зональный удлиненный кристалл сподумена размером 10 × 15 × 50 см из кварц-альбитового пегматита. Вну-

Распределение элементов-примесей по зонам и секторам роста кристаллов сподумена Distribution of trace elements in growth zones and sectors of spodumene crystals



*Рис. 1.* Положение провинции Нуристан в Афганистане (а), схема геологического строения месторождения Пашки с географическими координатами верхних частей жил № 2 и № 3 (б) (составлена Б.Я. Вихтером и Г.К. Еременко в 1973 г., оцифрована Н. Хамдардом в 2024 г.) и фотография жилы № 3 (в).

1 – Делювиальные, пролювиальные, коллювиальные и флювиогляциальные образования; 2–4 – сланцы: 2 – биотит-амфиболовые, амфиболовые; 3 – гранат-мусковит-биотитовые; 4 – гранат-ставролит-мусковитовые; 5 – известняки, мраморизованные известняки; 6 – песчаники, известковистые песчаники; 7 – филлиты, филлитизированные алевролиты; 8–10 – пегматиты: 8 – альбитизированные микроклиновые; 9 – сподумен-микроклин-альбитовые; 10 – интенсивно альбитизированные со сподуменом; 11 – дифференцированная сподумен-микроклин-альбитовая жила с поллуцитом; 12 – номера основных сподуменсодержащих жил; 13 – изогипсы рельефа с высотными отметками относительно уровня моря; 14 – элементы залегания (с указанием углов падения).

*Fig. 1.* Position of the Nuristan province in Afghanistan (a), geological scheme of the Pashki deposit with geographical coordinates of the upper parts of veins nos. 2 and 3 ( $\delta$ ) (composed by B.Ya. Vihter and G.K. Eremenko in 1973 and digitized by N. Hamdard in 2024), and a photo of vein no. 3 (B).

1 - Talus, proluvial, colluvial, and fluvioglacial rocks; 2-4 - schists: 2 - biotite-amphibole, biotite; 3 - garnet-muscovite-biotite; 4 - garnet-staurolite-muscovite; 5 - limestone, marblized limestones; 6 - sandstones, calcareous sandstones; 7 - phyllites, phyllitized siltstones; 8 - 10 - pegmatites: 8 - albitized microcline; 9 - spodumene-microcline-albite; 10 - intensely albitized with pollucite; <math>12 - numbers of main spodumene-bearing veins; 13 - isohypses with height above sea level; 14 - bedding elements (with dip angles).



Рис. 2. Полированная пластинка сподумена, вырезанная из кристалла параллельно (100), с чередованием бесцветных и замутненных флюидными включениями зонами роста (показаны стрелкой) в пирамиде роста грани призмы (021) (образец № 1).

*Fig. 2.* Polished spodumene plate cut from crystal by (100) with alternating colorless growth zones and those with fluid inclusions (indicated by arrow) in the growth pyramid of the prism face (021) (sample no. 1).

тренние зоны роста – светло-фиолетовые, внешние – белые с зеленоватым оттенком (кристаллографическая ориентировка пирамид роста не идентифицирована). Исследованы четыре обломка этого кристалла (рис. 5).

В генетическом плане образцы представляют разные генерации сподумена. Ранняя генерация включает большинство кристаллов минерала, которые образовались совместно с главными породообразующими минералами пегматитов блоковой структуры, такими как кварц, микроклин, альбит и мусковит (обр. № 3). Поздние генерации возникли на заключительной стадии пегматитового процесса при формировании кварцевого ядра в зонах пегматоидной структуры (обр. № 2), а также на гидротермальной стадии пегматитового процесса в пустотах («занорышах») вместе с кристаллами горного хрусталя, альбита (клевеландита), мусковита и лепидолита (обр. № 1).

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллографические элементы кристаллов (рис. 3а, б) определялись методом сравнения с эталонными изображениями кристаллографических форм сподумена (Трегер, 1968) и в программе SMORF (www.smorf.nl) с учетом ориентировки плоскостей спайности и отдельности, а также проявления кристаллооптических свойств в осколках и тонких пластинках.

Пробы для аналитических исследований выпиливались дисковой пилой толщиной 0.5 мм. В препаратах для микрозонда выпиленные пластинки помещались в протокрил, окончательно шлифовались на халцедоне свободным алмазным абразивом 2 мкм и полировались на фетре алмазным абразивом 1.0–0.5 мкм, увлажненным водой и полипропиленгликолем.

Содержание редких элементов в сподумене определено методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS) на ионном зонде Cameca IMS-4f в Ярославском филиале Физико-Технологического института Российской академии наук по методике, апробированной ранее для циркона (Левашова и др., 2022). Состав определялся по профилям в точках, расположенных в пирамидах роста граней габитусных простых форм и ориентированным в направлении от ранних к поздним зонам роста. Проведено 27 локальных анализов на 19 элементов (K, Ca, Cr, Zn, Ga, Zr, Cs, Ta, Sn, Nb, Cu, Fe, Mn, V, Ті, Mg, Na, B, Be) в трех образцах сподумена. Условия съемки: первичный пучок ионов <sup>16</sup>O<sub>2</sub>-, диаметр которого составляет примерно 20 мкм, ток ионов 5-7 нА, ускоряющее напряжение первичного пучка 15 кэВ. Каждое измерение состояло из трех циклов, что позволило оценить индивидуальную погрешность измерения. Общее время анализа одной точки в среднем составляло 30-40 мин. Погрешность измерения редких элементов составляет до 10 % для концентраций выше 1 г/т и до 20 % для диапазона концентраций 0.1-1.0 г/т; порог обнаружения для различных элементов варьирует в пределах 5-10 мг/т.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Образец № 1. Состав сподумена определен в 11 точках, расположенных в пирамиде роста грани призмы (021) и в четырех точках в секторе роста грани пинакоида (010) (рис. 3в; табл. 1). Сравнение среднего содержания элементов в пирамидах роста граней разных простых форм показало статистически значимое отличие содержаний Fe, Be и B в пирамиде роста грани пинакоида (010) и пирамиде роста грани призмы (021) (рис. 6). В 11 точках, расположенных в пирамиде роста грани призмы (021), содержание Fe варьирует от 20.7 до 87.9 г/т Распределение элементов-примесей по зонам и секторам роста кристаллов сподумена Distribution of trace elements in growth zones and sectors of spodumene crystals



Рис. 3. Кристалл сподумена из полости («занорыша») в кварц-альбитовом пегматите (обр. № 1): а – общий вид с указанием кристаллографических простых форм по (Трегер, 1980); б – вид граней, напыленных хлористым аммонием, с указанием разрезов по (010) и (100); в – положение и номера точек анализа на поверхности пластинки, выпиленной по (100) (табл. 1). Кристаллографические оси – a, b, c.

Fig. 3. Spodumene crystal from a cavity in quartz-albite pegmatite (sample no. 1): a - general view with indicated crystallographic simple forms after (Treger, 1980); 6 - view of faces covered by ammonium chloride with indicated cuts by (010) and (100); B – position and numbers of analytical points on the surface of the plate cut by (100) (Table 1). Crystallographic axes - a, b, c.

Таблица 1

Table 1

# Примесный состав (г/т) сподумена (образец № 1)

Trace element composition (ppm) of spodumene (sample no. 1)															
	Сектор грани призмы (021)										Сектор грани пинакоида (010)				
Элемент	Центр							Край			Центр		Край		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
K	40.4	50.1	41.8	16.9	174	17.6	12.8	185	12.3	10.0	11.1	7.12	15.0	6.91	57.6
Ca	11.3	17.4	2.79	5.27	64.7	5.32	3.66	109	4.40	3.50	3.10	2.61	5.46	3.55	28.8
Cr	34.7	54.7	21.5	60.7	52.3	45.2	55.4	115	47.1	54.8	53.6	43.1	58.5	36.0	35.7
Zn	1172	1693	468	1443	2550	1345	1455	3215	1305	1250	1178	838	1139	712	1570
Ga	72.6	77.8	70.1	68.3	68.1	66.9	65.0	68.6	65.4	61.7	61.4	62.2	62.5	62.6	67.8
Zr	0.44	0.44	0.16	0.44	0.53	0.48	0.57	0.76	0.58	0.58	0.54	0.41	0.41	0.31	0.33
Cs	0.42	0.13	0.72	0.09	0.15	0.10	0.08	0.07	0.11	0.13	0.12	0.16	0.14	0.09	0.13
Та	0.07	0.05	0.05	0.07	0.10	0.03	0.04	0.11	0.08	0.06	0.05	0.10	0.05	0.08	0.04
Sn	112	71.1	114	108	111	106	103	84.4	107	90.4	134	165	148	118	135
Nb	0.23	0.19	0.09	0.11	0.30	0.10	0.13	0.20	0.19	0.17	0.15	0.17	0.17	0.08	0.14
Cu	35.2	33.5	16.0	30.4	60.1	28.2	32.8	59.1	34.0	30.4	27.7	32.1	31.0	19.7	36.8
Fe	20.7	48.7	47.5	59.5	67.8	86.6	67.9	80.9	87.9	75.8	73.1	100	102	115	107
Mn	180	220	234	257	256	289	271	302	298	287	278	276	285	296	277
V	0.26	0.27	0.24	0.25	0.29	0.29	0.22	0.28	0.25	0.26	0.27	0.28	0.25	0.30	0.32
Ti	11.2	6.92	7.17	6.30	6.83	8.74	8.29	6.19	5.55	4.97	5.69	6.40	5.37	5.14	6.08
Mg	1.46	60.4*	0.35	0.46	4.90	0.42	0.34	6.42	0.85	0.29	0.37	0.36	0.87	0.81	4.43
Na	335	393	368	394	575	418	417	600	447	422	416	472	488	466	593
В	0.82	1.05	1.79	1.53	1.25	1.54	1.56	2.13	2.00	1.89	1.60	2.22	2.19	1.99	2.22
Be	0.05	0.06	0.06	0.06	0.08	0.08	0.09	0.11	0.11	0.09	0.11	0.18	0.18	0.13	0.16

Примечание. Звездочкой отмечено содержание Mg, связанное с захватом микровключения.

Note. An asterisk shows the Mg content associated with captured microinclusions.



*Рис. 4*. Кристалл сподумена из кварцевого ядра пегматита с указанием точек анализа (обр.  $N_{\Omega}$  2).

1-4 – Сподумен: 1, 2 – фиолетовый; 3, 4 – белый с зеленым оттенком в пирамиде роста грани пинакоида (010) (табл. 2).

*Fig. 4.* Spodumene crystal from quartz core of pegmatite with indicated analytical points (sample No. 2).

1-4 – Spodumene: 1, 2 – purple; 3, 4 – white with green tint in the growth pyramid of the pinacoid face (010) (Table 2).

при среднем содержании 65.1 г/т; Ве – от 0.05 до 0.11 г/т (в среднем, 0.08 г/т); В – от 0.82 до 2.13 г/т (в среднем, 1.56 г/т). В четырех точках, находящих-ся в пирамиде роста грани пинакоида (010), содержание Fe составляет от 100 до 115 г/т при среднем значении 106 г/т; Ве – от 0.13 до 0.18 г/т (в среднем, 0.16 г/т); В – от 1.99 до 2.22 г/т (в среднем, 2.15 г/т).

Содержание остальных проанализированных элементов не имеет существенного отличия в пирамиде роста указанных граней (табл. 1). Вместе с тем, в пирамиде грани (021) в направлении от ранних к поздним зонам роста отмечается тенденция к повышению содержания Ве (от 0.05 до 0.11 г/т), В (от 0.82 до 1.60 г/т), Fe (от 20.7 до 73.1 г/т) и Мп (от 180 до 278 г/т), а также – к понижению содержания K (от 40.4 до 11.1 г/т), Rb (от 0.98 до 0.18 г/т) и Ti (от 11.2 до 5.69 г/т) (рис. 7а-е). Не отмечаются существенные колебания примесного состава по зонам и пирамидам роста грани пинакоида (010) для указанных элементов (рис. 7ж-м).

Образец № 2. Состав кристалла сподумена определен в четырех точках: два определения – в центральной (фиолетовой) части (принадлежность точек к пирамиде роста грани простой формы не определена); два определения – в краевой части (белой с зеленоватым оттенком) в пирамиде роста грани пинакоида (010) (рис. 4; табл. 2).



*Рис.* 5. Обломки кристалла сподумена из пегматита блоковой структуры с указанием точек анализа (обр. № 3).

1–8 – Сподумен: 1, 2, 3, 4 – фиолетовый; 5, 6, 7, 8 – белый с зеленоватым оттенком (табл. 3).

*Fig. 5.* Fragments of spodumene crystal from blocky pegmatite with indicated analytical points (sample no. 3).

1-8 – Spodumene: 1, 2, 3, 4 – purple; 5, 6, 7, 8 – white with greenish tint (Table 3).

Таблица 2

# Примесный состав (г/т) сподумена (образец № 2) Table 2

# Trace element composition (ppm) of spodumene (sample no. 2)

	Фиолето	овая часть	Белая часть с				
Элемент			зеленоватым оттенком				
	1	2	3	4			
K	18.8	36.9	111	17.3			
Ca	5.15	13.5	6.99	4.59			
Cr	35.9	41.4	49.2	37.2			
Zn	1362	1727	2338	1509			
Ga	53.8	60.6	47.9	45.0			
Zr	0.57	0.70	0.87	0.72			
Cs	0.17	0.20	0.12	0.08			
Та	0.09	0.30	0.17	0.05			
Sn	200	170	138	106			
Nb	0.19	0.28	0.19	0.21			
Cu	27.7	59.4	34.7	24.5			
Fe	26.4	35.4	26.4	25.3			
Mn	359	331	132	147			
V	0.29	0.32	0.32	0.26			
Ti	4.55	5.34	2.49	2.23			
Mg	0.93	1.91	1.81	1.38			
Na	1065	1129	873	739			
В	11.4	16.3	18.5	16.9			
Be	0.91	0.83	0.26	0.22			

### Таблица 3

### Table 3

# Примесный состав (г/т) сподумена (образец № 3)

	Внутр	енняя (фи	юлетовая	) часть	Внешняя (белая с зеленоватым					
Элемент		крис	галла		оттенком) часть кристалла					
	1	2	3	4	5	6	7	8		
K	138	44.3	97.0	46.6	21.5	29.2	22.0	13.4		
Ca	27.4	20.6	98.2	22.9	5.89	9.49	5.29	6.11		
Cr	17.8	13.6	13.6	13.8	12.8	10.4	13.5	9.71		
Ga	48.0	46.3	48.4	51.1	43.2	43.8	49.4	48.4		
Rb	0.35	0.22	0.25	0.35	0.14	0.18	0.15	0.16		
Zr	0.39	0.29	0.38	0.36	0.16	0.18	0.30	0.24		
Cs	0.66	2.55	0.48	1.62	0.07	0.30	1.74	0.11		
Ba	0.23	0.22	0.55	0.29	0.03	0.10	0.07	0.04		
Та	0.39	0.13	0.78	0.51	0.03	0.06	0.10	0.03		
Sn	460	427	26.5	61.0	29.4	38.8	67.2	63.4		
Nb	0.24	0.14	0.22	0.27	0.23	0.12	0.13	0.13		
Sr	0.28	0.23	0.60	0.33	0.04	0.15	0.10	0.06		
Mn	447	468	405	589	627	531	626	619		
V	0.33	0.30	0.33	0.31	0.30	0.27	0.30	0.30		
Ti	8.87	10.46	9.30	10.88	6.07	7.15	9.94	8.47		
Mg	14.83	9.75	21.58	11.12	1.42	3.05	4.70	2.49		
Na	1438	1439	1462	1473	1235	1291	1381	1357		
В	11.5	23.9	30.9	12.5	12.9	10.3	12.7	8.52		
Be	1.47	1.85	0.74	0.80	0.57	0.54	0.90	0.83		
Li	39367	38624	41855	45905	39358	40317	43348	43102		
Fe	375	501	568	691	456	514	493	483		
Cu	47.1	27.8	50.5	37.0	21.4	9.84	29.6	13.9		
Zn	779	609	885	407	525	372	569	318		

### Trace element composition (ppm) of spodumene (sample no. 3)



*Рис. 6.* Диаграммы содержания Fe, Be и B в кристалле сподумена в пирамидах роста граней разных простых форм (табл. 1).

Здесь и на рис. 7: красная точка – среднее содержание; серый прямоугольник – среднее содержание ± стандартная ошибка; «усы» – среднее содержание ± 0.95 × доверительный интервал; кружки – исходные данные.

*Fig. 6.* Box-and-whisker diagrams for Fe, Be, and B content of the spodumene crystal in the growth pyramids of faces of different simple forms (Table 1).

Here and in Fig. 7: red spot – mean content; grey rectangle – mean content  $\pm$  standard error; «whiskers» – mean content  $\pm$  0.95 × confidence interval; circles – initial data.



*Рис.* 7. Диаграммы содержания Mg, Ti, Be, B, Fe и Mn в кристалле сподумена (обр. № 1) в центральной и краевой частях пирамид роста габитусных граней: а–е – призмы (021); ж–м – пинакоида (010).

*Fig.* 7. Box-and-whisker diagrams for Mg, Ti, Be, B, Fe, and Mn contents of spodumene crystal (sample no. 1) in the central and marginal parts of the growth pyramids of the following habitus faces: a-f - prism (021); g-m - pinacoid (010).



Рис. 8. Диаграммы отношений Mn и Fe, Be и B, Na и Mg, Mn и Sn (г/т) в кристаллах сподумена разных генераций. 1, 2 – поздние генерации: 1 – сподумен из полости («занорыша») в пегматите (обр. № 1); 2 – сподумен из кварцевого ядра пегматита (обр. № 2); 3 – ранняя генерация сподумена основной части пегматитов блоковой структуры (обр. № 3).

*Fig. 8.* Binary diagrams of Mn vs Fe, Be vs B, Na vs Mg, Mn vs Sn (ppm) in spodumene crystals of different generations. 1, 2 – late generations: spodumene from cavity in pegmatite (sample no. 1); 2 – spodumene from quartz core of pegmatite (sample no. 2); 3 – early generation spodumene of the main part of blocky pegmatite (sample no. 3).

*Образец* № 3. Состав определен в четырех обломках кристалла сподумена в восьми точках: точки 1, 2, 3, 4 – сподумен фиолетовый (внутренняя часть кристалла); точки 5, 6, 7, 8 – сподумен белый с зеленоватым оттенком (краевая часть кристалла) (рис. 5, табл. 3).

В образцах № 2 и № 3 от ранних к поздним зонам роста несколько снижается только содержание Sn (от 200 до 106 г/т, от 460 до 61 г/т, соответственно). В целом, по остальным элементам-примесям существенные отличия в примесном составе зон роста разного цвета не наблюдаются. Сравнение состава всех трех изученных образцов показало, что в образцах № 1 и 2 содержание большинства элементов-примесей (Fe, Mn, Mg, Sn, Na, Be и B) значительно ниже, чем в образце № 3 (рис. 8).

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований свидетельствуют о том, что геохимической особенностью процесса образования сподумена в пегматитах литиевого месторождения Пашки является преимущественное накопление примесных элементов в ранней (высокотемпературной) генерации этого минерала, представляющей в пегматитах основной объем литиевого сырья (обр. № 3). На заключительных этапах развития пегматитового процесса в участках пегматоидной структуры и в кварцевом ядре содержание примесных элементов в сподумене значительно снижается (обр. № 2). Эти данные согласуются с современными теоретическими представлениями о зависимости кристаллизационного фракционирования химических элементов от перехода среды минералообразования в пегматитовых телах из состояния закрытой физико-химической системы с высокими РТ параметрами к состоянию относительно более открытой системы с пониженными РТ параметрами среды (Černý, 1991). Вхождение изоморфных примесей в структуру породообразующих минералов на раннем этапе развития пегматитового процесса в телах пегматоидных гранитов определяется накоплением примесных химических элементов во флюидной фазе, чему способствуют условия закрытой системы. Изменение тектонического режима формирования пегматитовых тел определяет раскрытие системы в условиях снижающегося давления и возникновения проницаемых зон. Это обуславливает смену накопления химических элементов во флюиде их выносом по тектонически нарушенным зонам за пределы ранее замкнутого жильного пространства пегматоидных гранитов и пегматитов. Кристаллизация минералов в замкнутой среде с высоким содержанием примесных элементов сменяется кристаллизацией минералов (в данном случае - сподумена), обедненных элементами-примесями. Установленные закономерности подтверждают концепцию геохимической эволюции пегматитового процесса, изложенную в работах представителей российской научной школы, определившей современные представления о структуре и эволюции гранитоидных и пегматитовых систем (Гордиенко, 1996; Бескин, Марин, 2019). Остается открытым вопрос о генетическом значении такого типоморфного признака сподумена литиевых пегматитов, как его окраска, природа которой, определяется присутствием хромофоров – Мп, Сг, Fe и V, а изменение окраски – вариациями степени окисления Mn и Fe (Czaja et al., 2020).

Отметим примечательные онтогеническую и кристаллохимическую особенности гидротермального кристалла сподумена (обр. № 1): неоднородность его примесного состава обусловлена не столько зональностью, связанной с изменениями условий роста минеральных индивидов, сколько его структурной конституционной особенностью - секториальностью, т. е. разными кристаллохимическими условиями вхождением изоморфных примесей в структуру минерала на гранях {021} и {010}, ориентированных, соответственно, параллельно и перпендикулярно направлению пироксеновых цепей кремнекислородных тетраэдров вдоль [001]. Вхождение примесей более интенсивно происходило на грани пинакоида (010), чем на грани призмы (021). Нельзя исключить выявления такой же зависимости неоднородности состава кристаллов сподумена ранней генерации, составляющих основную массу рудной литиевой минерализации в пегматитах, что следует принять во внимание и учитывать при разработке методики опробования и подсчета запасов литиевого сырья в редкометалльных пегматитах.

# ЛИТЕРАТУРА

Бескин С.М., Марин Ю.Б. (2019) Пегматитоносные гранитовые системы (систематика и продуктивность). М., Научный мир, 228 с.

Гордиенко В.В. (1996) Гранитные пегматиты. СПб, СПбГУ, 272 с.

Левашова Е.В., Попов В.А., Левашов Д.С., Румянцева Н.А. (2022). Распределение редких элементов по секторам и зонам роста в цирконе из миаскитового пегматита Вишневогорского массива, Южный Урал. Записки Горного института, 254, 136–148. DOI:10.31897/ PMI.2022.29

Трегер В.Е. (1968) Оптическое определение породообразующих минералов. М., Недра, 197 с.

Benham A.J., Coats S. (2007) Minerals in Afghanistan: rare-metal deposits. Afghanistan Geological Survey website (https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/10924).<sup>†</sup>

Czaja M., Lisiecki R., Kądziołka-Gaweł M., Winiarski A. (2020) Some complementary data about the spectroscopic properties of manganese ions in spodumene crystals. *Minerals*, 10(6), 554. https://doi.org/10.3390/ min10060554

Černý P. (1991) Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, 18(2), 49–67. https://id.erudit.org/ iderudit/geocan18\_2art01

Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.F. (2019) Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals*, 9(6), 334. https://doi. org/10.3390/min9060334

Geology and mineral resources of Afghanistan (1995) ESCAP United Nations, New York, 85 p.

Geology and mineral resources of Afghanistan. Vol. 2. Mineral resources of Afghanistan (Eds. S.H. Abdullah, V.M. Chmyriov) (2008) British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.

Jahns R.H., Burnham C.W. (1969) Experimental studies of pegmatite genesis; I, A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Economic Geology*, 64(8), 843–864. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.8.843

London D. (2005) Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos*, 80, 281–303. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.02.009

London D. (2018) Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101, 349–383. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020

Sirbescu M.L.C., Doran K., Konieczka V.A., Brennan C.J., Kelly N.M., Hill T., Knapp J., Student J.J. (2023) Trace element geochemistry of spodumene megacrystals: A combined portable-XRF and micro-XRF study. *Chemical Geology*, 621, 121371. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2023.121371

### REFERENCES

Benham A.J., Coats S. (2007) Minerals in Afghanistan: rare-metal deposits. Afghanistan Geological Survey website (https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/10924).<sup>5</sup>

Beskin S.M., Marin Y.B. (2019). Pegmatite-bearing granitic systems (systematics and productivity). Moscow, Nauchny mir, 228 p. (in Russian)

Czaja M., Lisiecki R., Kądziołka-Gaweł M., Winiarski A. (2020) Some complementary data about the spectroscopic properties of manganese ions in spodumene crystals. *Minerals*, 10(6), 554. https://doi.org/10.3390/ min10060554

Černý P. (1991) Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geoscience Canada*, 18(2), 49–67. https://id.erudit.org/ iderudit/geocan18\_2art01

Dessemond C., Lajoie-Leroux F., Soucy G., Laroche N., Magnan J.F. (2019) Spodumene: the lithium market, resources and processes. *Minerals*, 9(6), 334. https://doi. org/10.3390/min9060334 Geology and mineral resources of Afghanistan (1995) ESCAP United Nations, New York, 85 p.

Geology and mineral resources of Afghanistan. Vol. 2. Mineral resources of Afghanistan (Eds. S.H. Abdullah, V.M. Chmyriov) (2008) British Geological Survey, Keyworth, Nottingham.

Gordienko V.V. (1996) Pegmatites. St. Petersburg, SPbGU, 272 p. (in Russian)

Jahns R.H., Burnham C.W. (1969) Experimental studies of pegmatite genesis; I, A model for the derivation and crystallization of granitic pegmatites. *Economic Geology*, 64(8), 843–864. https://doi.org/10.2113/gsecongeo.64.8.843

Levashova E.V., Popov V.A., Levashov D.S., Rumyantseva N.A. (2022) Distribution of trace elements controlled by sector and growth zonings in zircon from a miaskite pegmatite of the Vishnegorsky massif, the Southern Urals. *Journal of Mining Institute*, 254, 136–148. DOI:10.31897/PMI.2022.29

London D. (2005) Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos*, 80, 281–303. https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.02.009

London D. (2018) Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101, 349–383. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020

Sirbescu M.L.C., Doran K., Konieczka V.A., Brennan C.J., Kelly N.M., Hill T., Knapp J., Student J.J. (2023) Trace element geochemistry of spodumene megacrystals: A combined portable-XRF and micro-XRF study. *Chemical Geology*, 621, 121371. https://doi.org/10.1016/j. chemgeo.2023.121371

# Информация об авторах

Иванов Михаил Александрович – доктор геолого-минералогических наук, профессор,

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, ivanov\_ma@pers.spmi.ru Хамдард Назифулла – аспирант, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, nazifullahhamdard@gmail.com

Скублов Сергей Геннадьевич – доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, Институт геологии и геохронологии докембрия PAH, skublov@yandex.ru

Смоленский Вадим Валерьевич – кандидат геолого-минералогических наук, доцент, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Eкatepuны II, smolensk@spmi.ru

## Information about authors

Mikhail A. Ivanov – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Professor, Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, ivanov\_ma@pers.spmi.ru

Nazifullah Hamdard – Postgraduate student, Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, nazifullahhamdard@gmail.com

Sergey G. Skublov – Doctor of Geological-Mineralogical Sciences, Key Researcher, Institute of Precambrian Geology and Geochronology RAS, skublov@yandex.ru

Vadim V. Smolensky – Candidate of Geological-Mineralogical Sciences, Associate Professor, Empress Catherine II St. Petersburg Mining University, smolensk@spmi.ru