ISSN 2411-3336; e-ISSN 2541-9404

ЗАПИСКИ ГОРНОГО ИНСТИТУТА
Journal of Mining Institute
Сайт журнала: pmi.spmi.ru



Обзорная статья

Воджинит как минерал-индикатор танталоносных пегматитов и гранитов

В.И.АЛЕКСЕЕВ
Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

***Как цитировать эту статью*:** Алексеев В.И. Воджинит как минерал-индикатор танталоносных пегматитов и гранитов // Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508. EDN RJACLL. DOI: 10.31897/PMI.2023.19

Аннотация. В составе тантало-ниобатов выделены оловосодержащие минералы группы воджинита (МГВ): воджинит, титановоджинит, ферроводжинит, ферротитановоджинит, литиоводжинит, танталоводжинит, «вольфрамоводжинит». Выполнен обзор мировых исследований МГВ. Создана база данных, включающая 698 анализов из 55 источников и авторские данные. МГВ приурочены к Li-F пегматитам и Li-F гранитам; наиболее распространен воджинит: 86,6 % в пегматитах и 78,3 % в гранитах. Встречаемость МГВ в гранитах и пегматитах отличается: в гранитах в три раза чаще встречаются титановоджинит и «вольфрамоводжинит», совсем не встречаются литиоводжинит и танталоводжинит. Отличие МГВ гранитов состоит в более мелком размере зерен; повышенном содержании Sn, Nb, Ti, W, Sc; пониженном – Fe^{3+}, Ta, Zr, Hf; высоком значении Mn/(Mn + Fe) и низком – Zr/Hf. Ряды эволюции МГВ в пегматитах: ферроводжинит → ферротитановоджинит → титановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → танталоводжинит; в гранитах: ферроводжинит → ферротитановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → титановоджинит. МГВ служат индикаторами танталоносных пегматитов и гранитов. В России перспективными источниками тантала являются месторождения Дальневосточного пояса Li-F гранитов, содержащих воджинит.

***Ключевые слова*:** группа воджинита; титановоджинит; ферроводжинит; «вольфрамоводжинит»; редкометалльный литий-фтористый гранит; редкометалльный пегматит; тантал; редкометалльные месторождения; типоморфизм; изоморфизм

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-15-50064.

Поступила: 22.08.2022 ***Принята: 02.02.2023*** ***Онлайн: 20.04.2023*** ***Опубликована: 28.08.2023***

Введение. Современное развитие металлургии и аккумуляторной промышленности определяет устойчивый рост потребления тантала. Европейская комиссия отмечает критическое экономическое значение и дефицит танталового сырья, неравномерное географическое распределение его мировых запасов. Тантал входит в список стратегических видов полезных ископаемых, учтенных Указом Президента РФ «О применении специальных экономических мер…» от 05.08.2022 в условиях санкционного режима. Увеличение добычи тантала сопровождается изменениями в экономической геологии редкометалльного сырья. Во-первых, наряду с пегматитовыми месторождениями Австралии, Канады, Бразилии все большее промышленное значение приобретают месторождения в редкометалльных Li-F гранитах Египта, Китая и других стран [1-3]. Во-вторых, возрастает экономическое значение оловянно-танталовых руд, сложенных касситеритом и воджинитом.

Наименее изученным промышленным минералом тантала является воджинит, о котором накоплена эмпирическая информация, требующая систематизации. Последние обзоры минералогии воджинита выполнены в 1989-1992 гг. для пегматитовых месторождений [4, 5]. Особенно актуальным является исследование воджинита в России, где он описан всего в четырех районах в 1960-1980 гг. [6-8]. Исследование акцессорных минералов позволяет получить важную информацию о формационной принадлежности магматических пород, условиях их образования и возможности межрегиональной корреляции магматических комплексов [9, 10]. При этом важнейшее значение приобретают методы локального анализа вещества [11, 12]. Данная статья представляет

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

собой современный научный обзор результатов мировых исследований минералов группы воджинита (МГВ) со времени открытия воджинита в 1963 г. Новизна работы состоит в обобщении новейших материалов XXI в., уточнении ранее сделанных выводов и оценке возможности использования МГВ в качестве индикаторов танталоносных пегматитов и гранитов, а также промышленных источников редких металлов. Уделено внимание воджиниту России, использованы данные автора о месторождениях Дальнего Востока.

Современное состояние исследования минералов группы воджинита. Главными промышленными минералами тантала являются минералы ряда танталит – колумбит, минералы группы микролита, Та-касситерит и воджинит. За полуторавековой период изучения тантало-ниобатов накоплен богатый материал, создана стройная классификация Ta-Nb оксидов. В реферативной базе данных Scopus содержится 634 источника по этой тематике, а воджиниту посвящена лишь 81 публикация. Воджинит – $MnSnTa_2O_8$ – впервые описан как иксиолит в 1909 г. на танталовом месторождении Воджина (Австралия) [13]. В 1963 г. Э.Г.Никель с соавторами нашли аналогичный минерал в литий-цезиевых пегматитах месторождения Берник-Лейк (Канада) и назвали его по месту находки воджинитом [14].

В настоящее время воджинит является титульным минералом группы относительно редких оловосодержащих тантало-ниобатов, входящих в качестве акцессориев в состав редкометалльных пегматитов (далее пегматитов) Австралии, Бразилии, Китая, Центральной Африки, Канады, Европы и др. [1, 4, 15] (табл.1). На этапе разработки классификации МГВ были известны в 37 проявлениях [5]. После открытия на месторождении Берник-Лейк (Канада) воджинит-танталитовых руд воджинит приобрел статус промышленного минерала. Это увеличило интерес к МГВ, и сегодня известно более 79 пунктов их проявления [16]. Постепенно возрастает промышленное значение воджинита на танталовых месторождениях провинций Борборема (Бразилия), Гуарда-Бельмонте (Португалия), Дамара (Намибия), Кибара (Конго), Масвинго (Зимбабве), Супериор, Сепаратион Рапидс (Канада), Бастар-Малкангири (Индия), Катазия (Китай), Балингуп, Воджина (Австралия), Калба-Нарым (Казахстан) и др.

В XX в. воджинит был известен только в пегматитах, но с 2002 г. нарастает поток информации об акцессорных МГВ в редкометалльных литий-фтористых гранитах (далее гранитах) Алжира (Эбелекан, Филфила), Египта (Абу-Даббаб, Нувейби, Муэйльха), Испании (Пенута), Китая (Ичунь, Дацзишань), Чехии (Хуб) [1, 3, 17] (рис.1, табл.2). Причинами позднего обнаружения МГВ в гранитах являются их незначительный размер и визуальное сходство с танталитом. Установлены перспективы танталоносности воджинитсодержащих гранитов Аравийско-Нубийского щита (Египет), Магрибского пояса (Алжир, Марокко), Иберийского массива (Испания) и Катазии (Китай).

В России МГВ исследованы недостаточно: они найдены лишь в пегматитах Кольского полуострова (Вороньи тундры, Кейвы), Восточного Саяна (Вишняковское, Малореченское), Урала (Тайгинское) и Восточного Забайкалья [18-20]. В гранитах России воджинит описан только на Вознесенском месторождении (Приморье) [21, 22]. Нами установлено наличие воджинита в гранитах месторождения Кестер (Якутия) [23].

Фактический материал и методы. В обзоре исследований воджинита использованы опубликованные данные за период 1963-2022 гг. и авторские материалы по редкометалльно-оловянным месторождениям Дальнего Востока и Египта. Информация о составе, физических свойствах и структуре минералов упорядочена в виде сводной базы данных, включающей 470 анализов (44 источника) МГВ из пегматитов; 228 анализов (11 источников) МГВ из гранитов, полученных в основном методом ЕРМА. Следует отметить, что реальное количество анализов, положенных в основу обзора, существенно больше, так как в использованных публикациях приведены представительные анализы из массивов объемом в десятки и сотни проб. В статье задействованы оригинальные авторские данные, полученные при исследовании гранитов Арга-Ыннах-Хайского массива в Якутии с Sn-Ta месторождением Кестер, массивов Абу-Даббаб и Нувейби с одноименными Sn-Ta месторождениями в Египте.

Выполнена оценка изученности МГВ, статистика их встречаемости, состав и физические свойства. Проведен сравнительный анализ параметров одноименных минералов в пегматитах и гранитах. Статистически обработаны данные с учетом распределения параметров [24], с использованием программ Microsoft Excel 2010 и Statistica 8.0. Изучение свойств МГВ при решении генетических задач основывалось на принципах, изложенных в [25].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

Таблица 1

Химический состав (мас.%) минералов группы воджинита в редкометалльных пегматитах мира

Месторождение	*N*	MnO	FeO	SnO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Li_2O	WO_3	ZrO_2	HfO_2	CaO	Sc_2O_3	Источник
Воджинит															
Кейвы, Россия	1	10,88	0,54	17,50	1,45	0,33*	62,94	4,92	–	1,07	–	–	–	–	[18]
Калба, Казахстан	1	10,91	3,06	10,26	0,81	3,23*	67,50	7,09	–	–	–	–	–	–	[6]
Вост. Саян, Россия	2	7,96	–	6,66	1,58	4,37	73,20	4,56	–	–	–	–	0,81	–	[7]
Вишняковское, Россия	36	9,76	0,81	12,30	0,32	0,10*	71,03	3,06	–	0,00	–	–	0,07	–	[19]
Чалланпара, Индия	1	9,74	1,73	11,79	1,45	0,89*	67,96	3,06	–	0,68	1,31	0,00	–	–	[26]
Серидозиньо, Бразилия	1	7,20	4,80	13,10	0,10	1,31*	68,40	3,50	–	–	1,50	–	–	–	[27]
Пирлесс, США	4	10,30	0,28	17,10	0,10	0,45	66,50	4,30	–	–		–	–	–	[28]
Варутреск, Швеция	2	10,14	0,26	10,70	0,02	–	65,34	9,70	–	0,01	2,05	0,82	0,01	–	[29]
Ред-Кросс-Лейк, Канада	3	11,01	0,03	16,13	0,03	–	64,02	6,27	–	0,00	1,21	0,24	0,03	–	[30]
Воджина, Австралия	1	10,70	–	13,00	1,40	0,80	68,60	4,00	–	–	–	–	–	–	[31]
Мухембе, Руанда	1	4,30	6,30	14,50	0,90	1,70	61,10	10,90	0,20	–	0,00	–	–	0,00	[15]
Наньпин, Китай	1	9,00	1,30	14,00	0,10	2,00	67,00	5,90	0,17	–	0,00	–	–	0,00	[15]
Карибиб, Намибия	1	11,00	–	14,50	–	–	68,90	4,40	–	–		–	–	0,00	[15]
Тахара, Япония	1	9,60	1,60	7,40	4,70	0,10	71,00	0,80	–	0,60	0,20	–	–	1,70	[15]
Танко, Канада	1	8,90	2,30	8,80	5,50	1,20	60,40	11,10	0,14	–	0,00	–	–	–	[15]
Гуарда-Бельмонте, Португалия	3	6,88	7,70	10,73	4,01	2,96*	59,10	11,58	–	–	–	–	–	–	[32]
Ла-Викита, Аргентина	8	5,43	2,32	10,03	1,39	1,60	71,28	3,23	0,19	0,05	0,99	–	0,02	0,00	[33]
Леггия-валли, Швейцария	2	8,40	3,79	14,53	0,54	1,43*	68,50	3,04	–	0,84	–	–	0,00	0,00	[34]
Эммонс, США	3	9,63	1,64	16,44	0,32	0,54*	69,23	3,55	0,05	–	–	–		–	[35]
Аклэр, Ирландия	1	7,73	4,89	12,78	1,18	1,53	64,35	8,65	–	–	–	–	0,09	–	[36]
Виитаниеми, Финляндия	1	8,80	1,20	11,80	0,30	–	70,60	5,50	–	–	–	–	1,20	–	[37]
Нумби, Конго	1	6,42	4,67	14,12	0,49	1,60	61,14	7,46	–	0,70	1,11	–		–	[38]
Пустервальд, Австрия	1	8,17	5,10	15,96	0,44	2,07*	59,75	9,81	–			–	0,82	–	[39]
Энни Клайм, Канада	2	10,84	1,01	14,83	0,07	0,00	62,62	7,25	–	0,11	1,85	0,45	0,01	0,00	[40]
Берник-Лейк, Канада	1	9,04	1,87	13,20	2,39	0,27*	70,05	1,35	–	–	–	–	–	–	[14]
Говиндпал, Индия	6	10,04	0,95	15,78	0,68	0,07*	65,60	4,95	–	0,17	0,35	–	0,05	–	[41]
Наньпин, Китай	2	9,64	0,84	15,83	0,25	1,36*	67,72	4,18	0,11	0,04		–		0,17	[42]
Пендалрас, Индия	12	8,87	2,67	12,99	0,93	0,92*	60,70	5,07	–	2,70	1,08	0,32	0,12	–	[26]
Воджина, Австралия	1	10,47	1,34	8,92	0,00	0,96*	70,49	7,63	–	–	–	–	0,42	–	[13]
Тин-Маунтин, США	7	7,85	2,60	15,33	0,31	1,44	65,40	4,80	–	–	–	–	–	–	[43]
Муссельуайт, Канада	5	11,05	0,29	14,36	0,55	0,48*	68,08	3,84	–	0,30	0,99	–	0,07	0,15	[44]
Рубеллитовая дайка, Канада	3	10,56	0,69	15,54	0,85	0,51*	68,03	3,31	–	0,14	–	–	0,02	0,18	[45]
Сепаратион Рапидс, Канада	5	9,66	1,69	15,32	0,89	1,78	62,29	6,87	0,04	1,31	–	–	–	0,02	[46]
Танко-Ловер, Канада	164	8,89	2,05	13,10	2,50	1,12	64,60	6,18	0,07	0,06	–	–	–	0,15	[47]
Херб № 2, США	4	8,13	3,30	12,30	3,65	0,45	67,18	5,25	–	–	–	–	–	–	[48]
Титановоджинит															
Фонте-дель-Прете, Италия	3	11,06	–	6,76	9,63	–	64,08	5,64	–	0,31	–	–	–	–	[49]
Фейо, Бразилия	1	0,20	12,96	2,79	10,59	0,93*	68,07	5,71	–	–	0,26	–	0,00	0,29	[50]
Нанси, Аргентина	5	7,52	4,94	0,03	11,88	1,44	66,56	6,94	–	0,22	–	–	0,10	–	[51]
Сепаратион Рапидс, Канада	2	8,59	4,30	7,75	8,68	1,00	54,95	14,29	0,00	0,07	–	–	–	0,05	[46]
Ферроводжинит															
Кейвы, Россия	1	0,87	17,81	10,88	0,39	7,23*	51,18	18,96	–	–	–	–	0,00	–	[18]
Вост. Забайкалье, Россия	1	6,94	5,26	9,44	0,93	7,89	63,16	7,21	–	–	–	–	–	–	[8]
Кап-де-Креус, Испания	1	5,25	6,29	11,82	0,53	1,92	64,90	6,63	–	–	–	–	–	–	[52]
Борборема, Бразилия	3	3,16	11,07	12,40	0,82	3,01*	60,53	11,21	–	–	0,73	–	0,00	0,16	[53]
Серидозиньо, Бразилия	1	3,50	9,10	13,10	0,10	1,13*	59,40	12,80	–	–	1,50	–	–	–	[27]
Ла-Викита, Аргентина	3	5,43	2,32	10,03	1,39	1,60	71,28	3,23	0,19	0,05	0,99	–	0,02	0,00	[33]
Нумби, Конго	1	5,23	6,33	12,33	2,10	2,06	56,37	10,91	–	1,69	0,69	–	–	–	[38]
Энни-Клайм, Канада	2	5,05	6,73	11,63	0,02	0,50	59,58	8,71	–	0,67	4,95	1,18	0,03	0,00	[40]
Пилава-Гурна, Польша	4	3,13	9,05	12,50	1,63	2,13	55,21	13,86	–	2,06	0,51	–	–	0,12	[54]
Наньпин, Китай	6	5,36	5,94	14,54	1,16	1,72	62,13	8,08	0,01	0,02	–	–	–	0,16	[42]
Сепаратион Рапидс, Канада	4	3,00	9,13	13,02	2,44	2,32	54,85	13,53	0,01	1,58	–	–	–	0,03	[46]
Ньянга 2, Уганда	1	6,00	6,70	8,60	2,30	1,63*	68,00	7,70	–	–	–	–	–	–	[55]
Сукула, Финляндия	3	3,00	7,00	10,00	3,00	0,23*	62,00	12,67	–	–	–	–	–	–	[56]
Ферротитановоджинит															
Сан-Элиас, Аргентина	9	2,48	8,96	3,04	7,31	1,76	67,97	7,32	–	0,03	0,09	–	0,01	0,00	[57]
Ла-Каландрия, Аргентина	7	4,58	7,29	4,57	7,90	4,31	44,04	23,62	–	1,24	0,62	–	0,02	–	[58]
Нанси, Аргентина	3	3,95	8,07	0,05	9,20	2,70	71,00	4,12	–	0,07	–	–	0,18	–	[51]
Сепаратион Рапидс, Канада	2	2,57	10,39	8,23	8,37	1,05	62,99	11,97	0,00	0,03	–	–	–	0,05	[46]
«Вольфрамоводжинит»															
Сепаратион Рапидс, Канада	5	11,57	1,23	9,37	0,70	3,75	46,27	10,39	0,06	16,01	–	–	–	0,05	[46]

Примечания. Приведены средние содержания по данным источников (*N* – количество анализов). Для выборок более 10 проб приведены медианы содержания [24]. Прочерк – нет данных. Fe_2O_3* – расчетное значение.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023
EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

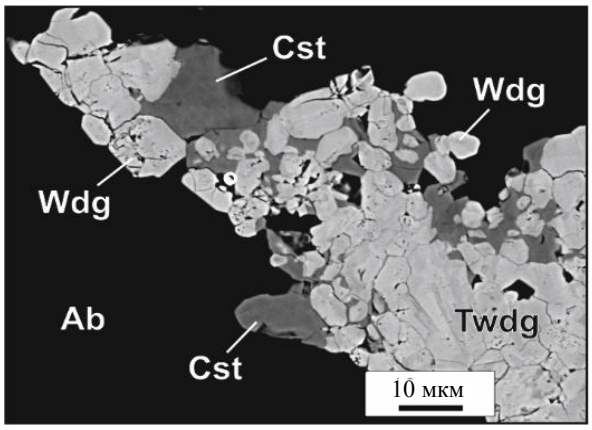


Рис.1. Воджинит (Wdg), титановоджинит (Twdg) и касситерит (Cst) в альбитовом (Ab) редкометалльном граните месторождения Нувейби, Восточный Египет. Изображение в обратнорассеянных электронах

Классификация, структура и свойства минералов группы воджинита. По действующей классификации Международной минералогической ассоциации (ММА) [16] выделяются следующие минералы группы воджинита: воджинит $MnSnTa_2O_8$ [14]; титановоджинит $MnTiTa_2O_8$ [5]; ферроводжинит $FeSnTa_2O_8$ [5]; ферротитановоджинит $FeTiTa_2O_8$ [57]; литиоводжинит $LiTaTa_2O_8$ [59]; танталоводжинит $(Mn_{0,5}\square_{0,5})TaTa_2O_8$ [35]; «вольфрамоводжинит» (неутвержденный минеральный вид) $MnTi(Ta,W)_2O_8$ [46] (табл.1, 2). Разновидности МГВ различаются соотношением главных и малых элементов (> 0,01 %) W, Fe^{3+}, Ca, Sc, Zr, Hf.

История расшифровки структуры воджинита изложена в статье [31]. Выделены три позиции катионов в шестерной координации: *A* (Mn), *B* (Sn) и *C* (Ta). Кислородные октаэдры образуют зигзагообразные цепочки с реберным сочленением, соединенные в ритмично повторяющиеся слои трех типов: *ABA – CCC – BAB – CCC*. Общее распределение катионов: ABC_2O_8 (Z = 4). Таким образом, кристаллическая решетка воджинита является производной от неупорядоченной по слоям решетки иксиолита и более упорядоченной, чем решетка колумбита-танталита AB_2O_6, состоящая из слоев октаэдров *ABB*. Воджинит можно рассматривать как максимально упорядоченный иксиолит с увеличенной вчетверо элементарной ячейкой [60-62]. Это подтверждено экспериментально: иксиолит, содержащий SnO_2 (до 19,5 %) и TiO_2 (до 15,8 %), при нагревании переходит в воджинит. Тип структуры воджинита промежуточный между слоистым и каркасным, в зависимости от соотношения катионов в формуле ABC_2O_8, что отразилось в структуре литиоводжинита, где $B = C$ и состав минерала описывается формулой AB_3O_8 [59].

Таблица 2

Химический состав (мас.%) минералов группы воджинита в редкометалльных гранитах мира

Месторождение	*N*	MnO	FeO	SnO_2	TiO_2	Fe_2O_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	Li_2O	WO_3	ZrO_2	HfO_2	CaO	Sc_2O_3	Источник
Воджинит															
Кестер, Якутия	12	9,95	3,36	11,46	1,23	1,95*	58,93	12,72	–	1,76	–	–	–	–	Данные автора
Абу-Даббаб, Египет	128	10,63	1,80	13,60	2,27	1,21*	62,63	7,97	–	–	–	–	–	–	Данные автора
Пенута, Испания	6	6,51	4,59	15,18	0,10	1,48	62,62	6,92	–	0,33	0,46	0,67	0,05	0,13	[63]
Грир-Лейк, Канада	2	10,95	0,00	15,10	0,10	0,65	67,75	3,90	–	–	–	–	–	–	[64]
Нувейби, Египет	3	7,38	5,14	13,23	0,38	1,45*	62,50	8,93	–	–	0,65	0,72	–	–	[65]
Эбелекан, Алжир	4	10,60	1,07	11,98	3,02	1,15	59,86	10,36	0,01	0,81	–	–	0,06	0,30	[66]
Ичунь, Китай	5	10,16	0,82	15,46	0,76	1,18	65,47	4,87	–	0,27	–	–	–	0,45	[17]
Нувейби, Египет	43	10,25	1,43	13,56	0,42	1,19*	65,95	4,96	–	–	–	–	–	–	[3]
Гедонпин, Китай	2	10,45	3,61	10,36	1,73	3,25*	64,57	6,91	–	1,16	–	–	–	0,00	[67]
Дацзишань, Китай	2	11,54	1,27	9,52	1,05	1,66*	57,95	14,08	–	2,12	–	–	–	–	[68]
Суншуган, Китай	3	4,12	9,90	6,38	7,31	1,77*	53,89	15,22	0,03	1,93	–	–	–	0,21	[69]
Титановоджинит															
Вознесенское, Россия	1	7,90	3,70	6,90	10,90	–	51,20	16,80	–	1,90	–	–	–	–	[21]
Эбелекан, Алжир	1	9,97	2,11	7,90	8,13	0,26	57,13	11,76	0,03	1,48	0,00	0,00	0,00	0,36	[66]
Ичунь, Китай	5	11,07	0,54	4,52	7,66	0,61	65,39	9,58	–	0,19	–	–	–	0,47	[17]
Ферроводжинит															
Хуб, Чехия	3	5,62	6,66	9,33	2,58	1,83	57,36	10,91	–	3,36	0,29	–	–	0,16	[70]
Суншуган, Китай	3	4,98	11,37	5,90	4,59	3,75*	41,22	28,03	0,02	2,30	–	–	–	0,26	[69]
Ферротитановоджинит															
Гедонпин, Китай	2	4,43	9,29	8,19	5,01	2,18*	54,91	12,75	–	2,10	–	–	–	0,00	[67]
Нувейби, Египет	2	6,30	6,20	11,73	3,48	0,73*	58,75	13,00	–	–	–	–	–	–	Данные автора
«Вольфрамоводжинит»															
Суншуган, Китай	3	8,33	8,85	4,35	1,68	0,43*	38,97	17,98	0,21	18,39	–	–	–	0,79	[69]

* См. примечания к табл.1.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

Изоморфизм МГВ. Полиэлементный изоморфизм в трех позициях кристаллической структуры *A*, *B* и *C* определяет различие минеральных видов МГВ: *A* = (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Li, Ca, □), *B* = (Sn^{4+}, Ti, Fe^{3+}, Ta, Sc, Zr), *C* = (Ta, Nb, W^{6+}) [4, 15, 60]. Позиция *A* заселена в воджините и титановоджините (> 50 %) катионами Mn, которые в соответствующих условиях замещаются катионами Fe^{2+} с образованием ферроводжинита и ферротитановоджинита [15]. Характерной особенностью низковалентной позиции *A* является наличие значительного количества вакансий, компенсирующих избыток зарядов высоковалентных катионов (Ta^{5+}, W^{6+}), заселяющих позиции *B*, *C* в танталоводжините, литиоводжините и «вольфрамоводжините» [15, 29, 63] (табл.1, 2). Позиция *B* в МГВ кристаллохимически нестабильна вследствие конкуренции гетеровалентных катионов Sn^{4+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Ta^{5+}, Sc^{3+}, Zr^{4+}. Состав октаэдрического слоя *B* имеет важное значение для классификации МГВ и генетических исследований [59, 46, 60]. Главную кристаллохимическую роль играет олово – активатор полиморфного превращения неупорядоченной иксиолитовой структуры в упорядоченную воджинитовую. При нагревании иксиолита с содержанием $SnO_2 < 0{,}2$ % формируется ромбический колумбит-танталит, а при $SnO_2 \geq 9$-10 % – моноклинный воджинит [59]. Заменителями олова в воджинитовой структуре служат Ti, Fe^{3+}, Ta, Sc, Zr [8, 71] (табл.1, 2).

В тантало-ниобатах обычно велика роль титана, но в МГВ изоморфизм Ti ↔ Ta ограничен. Наиболее эффективным способом встраивания Ti в структуру служит $Ti^{4+} \leftrightarrow Sn^{4+}$ с образованием титановоджинита [15, 60] (табл.1, 2, рис.1). Главная схема изоморфизма в ряду танталит → воджинит, титановоджинит → микролит: $^{A}[Fe, Mn]^{2+} + 2^{C}[Nb, Ta]^{5+} \leftrightarrow 3^{B}[Sn, Ti]^{4+}$ [27, 28]. Воджинит и титановоджинит резко различаются по концентрации SnO_2 и TiO_2, что указывает, возможно, на разрыв смесимости между МГВ с составами (Fe, Mn)$SnTa_2O_8$ и (Fe, Mn)$TiTa_2O_8$, но требует дальнейшего изучения [17].

Поскольку воджинит образуется в окислительных условиях, небольшая часть железа в нем находится в виде катионов Fe^{3+} [4, 70, 71] (табл.1, 2). Отношение Fe^{3+}/Fe^{2+} в воджините имеет более высокое значение, чем в танталите [41]. Катионы Sn^{4+} и Fe^{3+} являются взаимозаменяемыми в структуре воджинита и при недостатке олова его роль играет Fe^{3+} [8, 61, 62]. В железистых видах МГВ – ферроводжините, ферротитановоджините, «вольфрамоводжините» – сохранение электронейтральности достигается путем заселения в позицию *B* части катионов тантала: $2^{B}[Sn^{4+}] \leftrightarrow \leftrightarrow {}^{B}[Fe^{3+}] + {}^{B}[Ta^{5+}]$ [15, 59].

Во всех видах МГВ, особенно в танталоводжините и литиоводжините, наблюдается избыток катионов (Ta + Nb) в позиции *C*, доходящий до 3,7 катионов на ф.е. [15, 60]. Ta внедряется в позицию *B* (табл.3) по схеме: $2^{B}Ta^{5+} + {}^{A}□ \leftrightarrow {}^{A}Mn^{2+} + 2^{B}Sn^{4+}$ [41]. В литиоводжините избыток положительного заряда катионов Ta^{5+} в позиции *B* регулируется механизмом: $^{A}[Mn^{2+}] + {}^{B}[Sn^{4+}] \leftrightarrow {}^{A}[Li^{+}] + {}^{B}[Ta^{5+}]$ [15].

В позиции *C* доминируют Ta и Nb, образующие слои октаэдров NbO_6 и TaO_6 – наиболее стабильный элемент слоистой структуры МГВ. Залогом высокоупорядоченной структуры воджинита является преобладание неискаженных Ta-O октаэдров [59]. Изоморфизм Ta ↔ Nb ограничен величиной 8 катионов на ф.е. [15, 60]. В позицию *C* способен заселяться тяготеющий к ниобию вольфрам [59]. Экспериментально зафиксировано родство структуры воджинита и вольфрамита [72]. Присутствие в воджините существенной примеси WO_3 и корреляция ее содержания с ($FeO + Fe_2O_3$) отмечены в гранитах [63, 68] и пегматитах [26, 46]. Выдвинуто предположение о существовании «вольфрамоводжинита», описанного в пегматитах Сепаратион Рапидс (Канада) [46] и гранитах Суншуган (Китай) [69]. Для железистых разностей МГВ предложен механизм заселения вольфрама: $^{B}[Sn^{4+}] + {}^{C}[Ta^{5+}] \leftrightarrow {}^{B}[Fe^{3+}] + {}^{C}[W^{6+}]$; для марганцовистых разностей: $^{B}[Sn^{4+}] + 2^{C}[Ta^{5+}] \leftrightarrow {}^{B}[Mn^{2+}] + 2^{C}[W^{6+}]$; для Li-содержащего воджинита: $2^{A}[Li^{+}] + 2^{A}[Mn^{2+}] \leftrightarrow {}^{C}[W^{6+}]$ [46] (см. табл.1, 2).

Физические свойства МГВ. Свойства МГВ изучены в основном на примере воджинита пегматитов, который представлен гипидиоморфными призматическими и клиновидными кристаллами темно-красновато-бурого или черного цвета; блеск жирный, полуметаллический. Нередко минерал слагает неправильные выделения в интерстициях полевого шпата, альбита и слюды или микровключения в колумбите-танталите, касситерите, микролите. Размеры кристаллов МГВ в пегматитах колеблются от 2-10 мкм в микровключениях до 13 см в альбитовых агрегатах, составляя в среднем ≈ 1 см. В гранитах размеры зерен существенно меньше: 1-100 мкм, в среднем 27 мкм.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023
EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

Таблица 3

Распределение главных катионов в структуре минералов группы воджинита из редкометалльных пегматитов и гранитов мира

Катион в позиции	Воджинит				Титановоджинит				Ферроводжинит				Ферротитановоджинит			
	Me (612)	Мин	Макс	IQR	Me (18)	Мин	Макс	IQR	Me (36)	Мин	Макс	IQR	Me (17)	Мин	Макс	IQR
Пегматиты																
***A*: Mn**	0,86	0,38	1,03	0,20	0,66	0,02	0,94	0,29	0,35	0,07	0,67	0,22	0,28	0,20	0,37	0,14
Fe^{2+}	–	–	0,42	0,11	–	–	1,05	0,35	–	–	0,93	0,61	–	–	–	0,00
Li	–	–	0,04	0,00	–	–	–	0,00	–	–	0,01	0,00	–	–	–	0,00
***B*: Sn**	0,58	0,30	0,75	0,15	0,19	–	0,30	0,20	0,51	0,36	0,62	0,10	0,15	–	0,30	0,11
Ti	0,06	–	0,42	0,10	0,75	0,62	0,87	0,09	0,09	–	0,23	0,14	0,58	0,57	0,72	0,05
Fe^{3+}	0,07	–	0,37	0,10	0,07	–	0,11	0,03	0,16	–	0,68	0,08	0,17	0,07	0,31	0,12
Ta	0,20	0,09	0,50	0,09	0,05	0,02	0,08	0,02	0,22	0,15	0,34	0,11	0,20	0,09	0,25	0,04
***C*: Ta**	1,79	1,51	1,77	0,21	1,71	1,41	1,71	0,10	1,49	1,22	1,63	0,29	1,55	1,05	1,75	0,45
Nb	0,24	0,04	0,52	0,16	0,28	0,25	0,62	0,13	0,52	0,24	0,85	0,23	0,42	0,19	1,02	0,33
W	–	–	0,08	0,00	–	–	0,01	0,00	–	–	0,05	0,02	–	–	0,03	0,01
Граниты																
***A*: Mn**	0,93	0,33	1,03	0,17	0,82	0,62	0,93	0,16	0,44	0,39	0,50	0,06	0,46	0,38	0,54	0,08
Fe^{2+}	0,06	–	0,66	0,12	–	–	0,28	0,14	0,30	–	0,61	0,30	0,54	0,46	0,62	0,08
Li	–	–	0,01	0,00	–	–	0,01	0,00	–	–	–	0,00	–	–	–	0,00
***B*: Sn**	0,56	0,24	0,67	0,16	0,25	0,18	0,31	0,06	0,30	0,22	0,39	0,09	0,40	0,33	0,47	0,07
Ti	0,08	0,01	0,53	0,11	0,59	0,57	0,75	0,09	0,26	0,20	0,32	0,06	0,32	0,26	0,38	0,06
Fe^{3+}	0,12	0,05	0,26	0,03	0,02	–	0,05	0,02	0,20	0,14	0,26	0,06	0,11	0,06	0,17	0,06
Ta	0,23	0,11	0,36	0,07	0,06	0,02	0,19	0,08	0,25	0,25	0,25	0,00	0,17	0,15	0,19	0,02
***C*: Ta**	1,58	1,29	1,69	0,07	1,46	1,26	1,57	0,24	1,08	0,78	1,39	0,31	1,39	1,36	1,41	0,04
Nb	0,40	0,20	0,66	0,22	0,52	0,43	0,70	0,14	0,84	0,52	1,16	0,32	0,59	0,58	0,59	0,00
W	0,01	–	0,06	0,04	0,04	–	0,05	0,02	0,07	0,05	0,09	0,02	0,03	–	0,06	0,03

Примечания. Приведены формульные коэффициенты катионов (ф.к.) в позициях *A*, *B*, *C*, рассчитанные на формулу ABC_2O_8. Прочерк – ф.к. < 0,005. Me – медианное значение ф.к. (в скобках – количество проб). Мин и Макс – минимальное и максимальное значения ф.к. IQR – межквартильный размах ф.к. [24].

Сингония МГВ моноклинная (*C*2/*c*). Характерны простые и полисинтетические двойники. Спайность несовершенная. Плотность 7,03-7,81 г/см^3; твердость 5,5-6. Оптические свойства: *Np* = 2,14-2,20, *Ng* = 2,23-2,27, Δ = 0,07-0,09, (+), *c*:*Ng* = 26°. Под микроскопом плеохроирует от светло-желтого до красновато-коричневого цвета; имеет концентрически-зональную и секториальную окраску [4, 7, 16].

Минералы группы воджинита – индикаторы танталоносных пегматитов и гранитов. *Материнские породы и парагенезисы МГВ*. Выявление в последние 20 лет двух типов промышленно важных МГВ в танталоносных пегматитах и гранитах повлекло за собой необходимость изучения типоморфных особенностей одноименных МГВ из этих пород. Воджинит и другие МГВ встречаются в виде акцессорных минералов в редкометалльных литиевослюдистых пегматитах Li-Cs-Ta геохимического типа (LCT пегматитах) [29, 73]. С учетом важнейшей роли фтора в редкометалльно-пегматитовом минералогенезе [29, 30, 69] материнские породы с МГВ можно назвать литий-фтористыми пегматитами. Внутригранитные и экзоконтактовые тела пегматитов на месторождениях Воджина (Австралия), Берник-Лейк (Канада), Коктокай (Китай), Бикита (Зимбабве), Варутреск (Швеция), Вишняковское (Россия) и других размещаются на кристаллических щитах, в каледонских и герцинских складчатых толщах и имеют докембрийский или палеозойский возраст [1, 4, 7]. Встречаются мезозойские и кайнозойские пегматиты, содержащие воджинит [34, 35].

Минералы группы воджинита сосредоточены в лепидолит- и мусковит-альбитовых агрегатах промежуточных зон, реже в кварцевых ядрах и миароловых занорышах пегматитов. В составе пегматитов наблюдаются такие акцессорные и промышленные минералы, как амблигонит-монтебразит, поллуцит, сподумен, петалит, гранат (спессартин-альмандин), турмалин (шерл-эльбаит), берилл, топаз, литиофилит, трифилин, триплит, эосфорит, эвкриптит, хризоберилл, ильменит, циркон, торит, уранинит, монацит, ксенотим, Be-силикаты (бертрандит, бавенит, миларит, гельвин),

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

сульфиды (арсенопирит, леллингит, герценбергит, станнин, кестерит, молибденит). К постоянным спутникам МГВ относятся Ta-касситерит, фторапатит, Hf-циркон и тантало-ниобаты: танталит-(Mn), колумбит-(Mn), иксиолит, минералы группы микролита, тапиолит. Эпизодически встречаются другие Ta-Nb оксиды: Ta-рутил, ильменорутил, ринерсонит, ферсмит, эвксенит-(Y), поликраз-(Y), тантит, симпсонит, уранмикролит, стибиомикролит, пирохлор, симпсонит, самарскит, фергусонит. Некоторые минералы-спутники (касситерит, тапиолит, минералы группы микролита, минералы ряда танталит – колумбит и др.) сопровождают МГВ, замещая их [1, 43, 47]. Описаны параллельные и незакономерные сростки МГВ с тапиолитом [27, 47, 51], ритмично-зональные сростки с танталитом-(Mn) [32, 37, 45]; встречаются каймы и вростки воджинита в Ta-рутиле [51, 53, 58]. Нередким является сонахождение воджинита и других МГВ – титановоджинита, ферроводжинита, танталоводжинита, ферротитановоджинита, описанное в пегматитах Аргентины (Сан-Элиас, Ла-Каландрия, Нанси), Бразилии (Ронкадейра, Серидозиньо), Индии (Говиндпал), Канады (Берник-Лейк, Сепаратион Рапидс, Пирлесс, Энни Клайм), Китая (Наньпин), Конго (Нумби), Польши (Пилава-Гурна), США (Эммонс) [1, 40, 46]. Взаимоотношение видов МГВ исследовано недостаточно.

Воджинит встречается в касситерите пегматитов в виде включений, отражающих состав примесей в минерале-хозяине, что приводит исследователей к выводу о распаде твердого раствора воджинит – касситерит [2, 32, 54]. Выделения воджинита в касситерите ксеноморфные, преимущественно гомогенные; встречаются включения по сети обогащенных танталом зон, разделенных зонами деплетированного касситерита [40]. Описаны субмикроскопические (< 0,1 мкм) выделения в касситерите танталатов (ферроводжинита, тапиолита-(Fe), колумбита-(Mn) – продуктов распада твердого раствора дискредитированного «старингита» [53]. Признаком первичного акцессорного воджинита служит ростовая зональность: изменение от ядра к периферии содержания Ta, Mn, Sn, Nb, Fe, Ti [32, 59, 66].

В последние годы МГВ установлены в танталоносных гранитах Li-F геохимического типа на месторождениях Нувейби (Египет), Ичунь (Китай), Пенута (Испания), Вознесенское (Россия) и др. (рис.1). Граниты слагают небольшие фанерозойские интрузивы в герцинских и мезозойских складчатых толщах [65, 69, 74]. Минералы группы воджинита входят в состав светлослюдистых кварц-микроклин-альбитовых агрегатов со структурой «снежного кома», включающих топаз, флюорит, спессартин, турмалин, берилл, амблигонит-монтебразит и др. Акцессорные минералы – постоянные спутники воджинита в гранитах: колумбит-(Mn), танталит-(Mn), Ta-касситерит, микролит, фторапатит, Hf-циркон. В эту ассоциацию иногда входят: тапиолит-(Fe), стибиотанталит, вольфрамит, монацит, ксенотим, пирофанит, ураноторит, уранинит, эвксенит, поликраз-(Y), оксиды Fe, Mn, сульфиды (пирит, галенит, сфалерит, висмутин). Довольно редким является сочетание в гранитах воджинита и титановоджинита [17, 66, 67] (рис.1); воджинита, ферроводжинита и «вольфрамоводжинита» [69]. Характерны сростки (включения, обрастание и т.п.) МГВ с касситеритом и танталитом-(Mn) гранитов [3, 75, 76]. Минералы группы воджинита образуют каймы в танталите-(Mn) [65] и Ta-рутиле [21]; описано развитие воджинита вдоль поверхностей нарастания ребер Ta-рутила, подчеркивающее секториальное строение последнего [74].

Таким образом, МГВ приурочены к Li-F пегматитам и Li-F гранитам, которые входят в состав сходных парагенезисов: Ta-касситерит, фторапатит, Hf-циркон, танталит-(Mn), колумбит-(Mn), иксиолит, минералы группы микролита, тапиолит и МГВ. Оценка относительной встречаемости МГВ по литературным данным показала, что в пегматитах резко преобладает воджинит: воджинит – 86,6 %; ферроводжинит – 6,4 %; титановоджинит – 2,4 %; ферротитановоджинит – 2,8 %; «вольфрамоводжинит» – 0,9 %; танталоводжинит – 0,9 %; литиоводжинит – 0,2 %. Встречаемость МГВ в гранитах заметно отличается; при ведущей роли воджинита в гранитах в три раза чаще встречаются титановоджинит и «вольфрамоводжинит» и совсем не встречаются литиоводжинит и танталоводжинит: воджинит – 78,3 %; титановоджинит – 7,6 %; ферроводжинит – 6,5 %; ферротитановоджинит – 4,4 %; «вольфрамоводжинит» – 3,3 % (рис.2). В целом среди МГВ наиболее распространен воджинит: 86,6 % в пегматитах и 78,3 % в гранитах.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023
EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

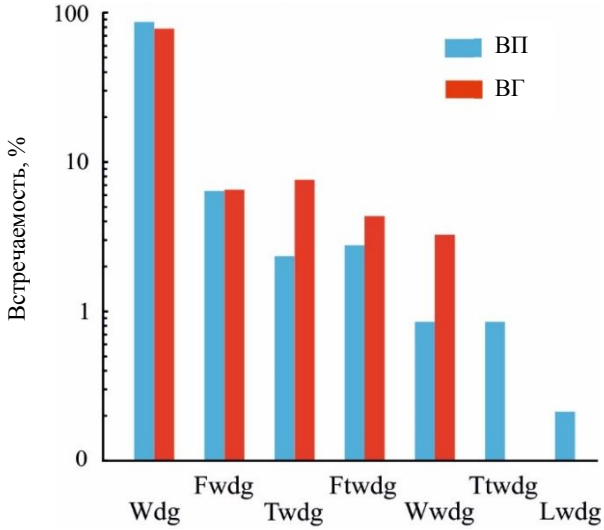


Рис.2. Относительная встречаемость минералов группы воджинита в редкометалльных пегматитах (ВП) и гранитах (ВГ) мира: Fwdg – ферроводжинит, Ftwdg – ферротитановоджинит, Wwdg – «вольфрамоводжинит», Ttwdg – танталоводжинит, Lwdg – литиоводжинит

Химический состав минералов группы воджинита в пегматитах и гранитах. При сравнении МГВ из пегматитов и гранитов наиболее информативен их химический состав. Главными компонентами МГВ являются Ta, Sn, Nb, Mn, Fe^{2+}, Ti, Li, W. Наиболее важные элементы-примеси (> 0,01 %): Ca, Sc, Zr, Hf (см. табл.1, 2). На основе базы данных рассчитан состав минеральных видов МГВ (табл.3, 4). В расчетах не учитывались данные о малых концентрациях неформульных элементов – F, Na, Mg, Al, Si, Zn, As, Sr, Y, Sb, REE, Pb, Bi Th, U [16], которые могли явиться результатом замещения микролитом [46, 51, 58], захвата микрозондом минеральных включений и иных аналитических ошибок [3, 26, 65]. Наш обзор показывает удовлетворительное соответствие опубликованных составов МГВ (см. табл.1, 2) классификации минералов ММА [16] (рис.3). Установлены тренды симбатного изменения в МГВ атомного количества катионов Ta и Mn в процессе дифференциации пегматитов и гранитов. Ряд эволюции МГВ пегматитов: ферроводжинит → ферротитановоджинит → титановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → танталоводжинит. Ряд эволюции МГВ гранитов: ферроводжинит → ферротитановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → титановоджинит. Характерно, что точки состава железистых видов воджинита занимают поле разрыва смесимости тапиолита-(Fe) – танталита-(Fe) (рис.4), что отмечено в статье [53].

Таблица 4

Вариации главных компонентов в минералах группы воджинита из редкометалльных пегматитов и гранитов мира

Компонент	Воджинит			Титановоджинит			Ферроводжинит			Ферротитановоджинит			«Вольфрамоводжинит»		
	Me (612)	Мин	Макс	Me (18)	Мин	Макс	Me (36)	Мин	Макс	Me (17)	Мин	Макс	Me (7)	Мин	Макс
Пегматиты															
MnO	9,19	4,30	12,40	7,73	0,20	11,29	4,22	0,67	6,94	3,73	0,67	7,10	10,74	8,55	16,54
FeO	1,39	0,00	10,86	4,86	0,00	12,96	7,40	0,54	17,81	7,34	5,43	10,91	0,00	0,00	3,10
SnO_2	13,58	6,22	19,20	2,79	0,00	8,65	12,54	8,13	18,80	5,89	0,00	8,94	8,10	4,85	17,50
TiO_2	0,49	0,00	5,50	10,62	7,52	12,95	1,29	0,01	6,48	7,00	5,77	12,99	0,08	0,05	1,80
Fe_2O_3	0,00	0,00	4,72	1,02	0,00	2,19	1,62	0,00	7,89	2,61	0,44	7,83	2,58	0,33	7,05
Ta_2O_5	67,17	55,55	85,04	65,18	53,68	68,95	60,13	48,78	68,00	49,38	38,90	75,02	44,55	34,67	62,94
Nb_2O_5	4,62	0,00	14,47	6,64	4,08	15,66	10,33	3,83	18,96	19,77	2,78	26,72	7,27	4,00	17,97
Li_2O	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,11	0,00	0,00	0,16
WO_3	0,00	0,00	3,82	0,14	0,00	0,58	0,00	0,00	3,25	0,62	0,00	2,42	12,54	1,07	34,63
Граниты															
MnO	10,28	3,95	12,55	11,04	7,90	11,30	5,36	4,27	6,15	5,32	4,34	6,49	7,77	5,93	11,29
FeO	1,59	0,00	10,46	0,57	0,36	3,70	9,11	5,46	11,91	7,85	5,92	9,36	8,76	7,19	10,61
SnO_2	13,58	4,50	17,31	5,05	3,73	7,90	7,47	3,23	11,48	9,53	6,97	13,80	3,77	0,86	8,42
TiO_2	1,55	0,00	7,55	7,92	7,12	10,90	3,14	1,83	6,20	4,30	2,41	5,97	0,79	0,79	3,45
Fe_2O_3	0,00	0,00	3,52	0,68	0,00	0,72	0,82	0,00	1,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ta_2O_5	63,21	47,32	71,00	67,86	51,20	66,04	53,95	31,10	58,47	57,36	53,50	59,09	35,33	34,69	46,89
Nb_2O_5	7,63	1,20	20,94	10,14	8,07	16,80	14,75	9,97	38,59	13,00	11,77	13,72	19,89	13,49	20,57
Li_2O	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,18	0,15	0,29
WO_3	0,00	0,00	3,33	0,22	0,02	1,90	2,84	1,30	4,42	0,77	0,00	2,65	18,03	13,22	23,93

Примечания. Me – медианное значение (в скобках – количество проб); Мин и Макс – минимальное и максимальное содержание компонента, мас.%.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

В ранее опубликованных обзорах [4, 15] представлены зауженные интервалы содержаний компонентов МГВ по сравнению с новейшими данными (см. табл.1-4) и нет информации о большинстве видов МГВ. По составу МГВ прежде всего являются оксидами тантала и олова. В отмеченных эволюционных рядах МГВ концентрации Ta и Sn нарастают и достигают в воджините пегматитов значений: Ta_2O_5 67,74 (85,04) %* и SnO_2 13,12 (19,20) %; в гранитах соответственно 63,13 (71,00) % и 13,33 (17,31) % (табл.4, рис.3, 4). Отношение Ta/(Ta + Nb) в этих рядах увеличивается, коррелируя с Mn/(Mn + Fe), и в воджините достигает соответственно 0,90 и 0,82 (рис.4). Содержание ниобия в воджините минимальное: в пегматитах Nb_2O_5 4,68 (14,47) %, в гранитах 8,11 (20,94) %; отношение Ta/(Ta + Nb) составляет 0,90 и 0,82. Предельное содержание Ta_2O_5 наблюдается в пегматитах: в танталоводжините 80,71 (81,02) % и литиоводжините 97,80 % [16, 35]. Минимум содержания Ta_2O_5 характерен для «вольфрамоводжинита»: 46,27 % в пегматитах и 38,97 % в гранитах.

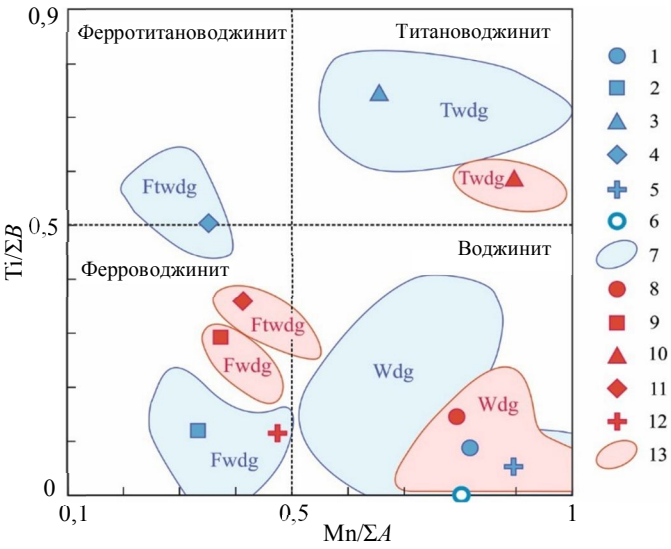


Рис.3. Вариации состава минералов группы воджинита в редкометалльных пегматитах (1-7) и гранитах (8-13) мира

1-6 – средние доли катионов Ti и Mn в минералах пегматитов: воджините (1), ферроводжините (2), титановоджините (3), ферротитановоджините (4), «вольфрамоводжините» (5), танталоводжините (6); 7 – поля катионных отношений в минералах пегматитов; 8-12 – средние доли катионов Ti и Mn в минералах гранитов: воджините (8), ферроводжините (9), титановоджините (10), ферротитановоджините (11), «вольфрамоводжините» (12); 13 – поля катионных отношений в минералах гранитов; ΣA, ΣB – суммы катионов в позиции A (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Li, Ca), B (Sn^{4+}, Ti, Fe^{3+}, ^{B}Ta, Sc, Zr)

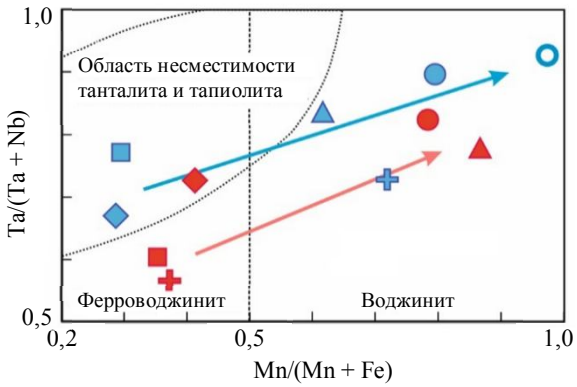


Рис.4. Вариации состава минералов группы воджинита в редкометалльных пегматитах и гранитах мира на диаграмме «колумбитовый четырехугольник»

Показано соотношение атомного количества главных катионов в минералах (условные обозначения см. на рис.3). Стрелками обозначены тенденции эволюции состава минералов в пегматитах (синяя) и гранитах (красная)

Наибольшее содержание MnO наблюдается в воджините пегматитов и гранитов: 9,16 (12,40) % и 9,85 (12,55) %. По этому параметру выделяется «вольфрамоводжинит»: соответственно 11,57 (16,54) % и 8,33 (11,29) % (табл.4). Марганцовистость Mn/(Mn + Fe) чаще увеличена в МГВ гранитов, по сравнению с МГВ пегматитов (рис.4). В 1992 г. были утверждены МГВ с высоким содержанием FeO и TiO_2, найденные на пегматитовых месторождениях Сукула (Финляндия), Берник-Лейк (Канада), Сан-Элиас (Аргентина) (см. табл.1) и названные ферроводжинитом, ферротитановоджинитом и титановоджинитом [15, 57] (см. рис.3). В 2002-2022 гг. эти минералы были найдены в гранитах Китая (Суншуган, Ичунь и др.), Алжира (Эбелекан), Египта (Нувейби), Чехии (Хуб), России (Вознесенское) (см. табл.2, рис.1).

В Fe- и Ti-содержащих МГВ изоморфно замещаются Mn, Sn, Ta. В ферроводжините и ферротитановоджините пегматитов и гранитов концентрации FeO 7,80-8,08 (10,91-17,81) % и 7,75-9,02 (9,36-11,91) %. В титановоджините TiO_2 соответственно 10,57 (12,95) % и 8,19 (10,90) % (см. табл.1, 2, 4). Железистые и титанистые виды тяготеют к геохимически примитивным пегматитам, а на дифференцированных пегматитовых месторождениях их находят в ранних интрузивных фазах [64]. По мере магматической дифференциации возрастают химические потенциалы Ta и Sn и акцессорный ферроводжинит пегматитов

* Здесь и далее указано среднее, в скобках – максимальное содержание элемента.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

последовательно сменяется титановоджинитом, «вольфрамоводжинитом» и воджинитом [15]. Иная закономерность отмечена и в гранитах Египта и Китая: ферроводжинит гранитов сменяется «вольфрамоводжинитом», воджинитом и титановоджинитом [17] (см. рис.1, 4).

Важное значение имеет находка в пегматитах Сепаратион Рапидс (Канада) вольфрамовой разновидности воджинита [46]. Выявление воджинита с повышенным содержанием WO_3 в пегматитах [26, 59] и гранитах [68, 69] позволяет предполагать возможность выделения нового минерала «вольфрамоводжинита». Концентрация WO_3 в «вольфрамоводжините» пегматитов достигает 16,01 (34,63) %, в гранитах – 18,39 (23,93) % (табл.4). Вольфрам, наряду с оловом, является типичным элементом остаточных редкометалльных расплавов, насыщенных фтором, и изоморфно замещает в воджините ниобий (см. табл.3) [46, 59, 69]. «Вольфрамоводжинит» обогащен литием и уступает по его содержанию только литиоводжиниту: Li_2O 0,06 (0,16) % в пегматитах и 0,21 (0,29) % в гранитах.

Ведущая кристаллохимическая роль Sn в МГВ, считавшаяся единственной определяющей в преобразовании неупорядоченной иксиолитовой структуры в упорядоченную воджинитовую [14, 60], была опровергнута экспериментальными данными. В окислительной обстановке дифференциации редкометалльной магмы при недостатке олова его роль в структуре воджинита играет Fe^{3+} [8, 62, 71]. В пегматитах наибольшее содержание Fe_2O_3 наблюдается в ферротитановоджините 3,14 (7,83) % и «вольфрамоводжините» 3,75 (7,05) % [46, 58]; в гранитах – в ферроводжините 0,91 (1,97) % [69]. Роль катионов Fe^{3+} минимальна в воджините гранитов и пегматитов: Fe_2O_3 0,20 и 0,56 % (см. табл.3, 4).

Среди элементов-примесей МГВ заметна повышенная роль Ca в пегматитовом воджините (до 0,14) [7, 37, 39] и Sc – в «вольфрамоводжините» гранитов (ф.к. 0,01-0,16) [69] (см. табл.3). Как и сопутствующие тантало-ниобаты, МГВ содержат примеси Zr и Hf, которые вследствие сокращения объемов кристаллизации циркона в насыщенной F, B, P, H_2O редкометалльной магме вступают в изоморфные отношения с Sn, Ta, Ti, Fe^{3+}. На позднемагматической стадии кристаллизации основным носителем Zr, Hf становится воджинит пегматитов: ZrO_2 0,35 (2,28) %, HfO_2 0,05 (0,92) % [26, 29, 30]; и в еще большей степени – ферроводжинит пегматитов: ZrO_2 0,61 (5,98) %, HfO_2 0,08 (1,59) % [33, 40] (см. табл.1). Формульный коэффициент циркония в позиции *B* составляет 0,02-0,03 (см. табл.3). Воджинит гранитов также содержит ZrO_2 0,02 (0,85) %, HfO_2 0,03 (1,00) % [63, 65]. Отношение Zr/Hf в воджините гранитов низкое: 1,18-1,54, а в пегматитах – 4,29-8,73 (см. табл.2). Исследователи отмечают, что МГВ несут более высокие концентрации Zr, Hf, чем колумбит, танталит и тапиолит [1, 30].

Таким образом, МГВ гранитов по сравнению с МГВ пегматитов обогащены Sn, Nb, W и обеднены Fe^{3+}, Ta, Zr, Hf. Для гранитных МГВ характерна примесь Sc, а для пегматитовых – Zr (см. табл.3, 4). Марганцовистость Mn/(Mn + Fe) в МГВ гранитов относительно повышена, а отношение Zr/Hf относительно понижено (см. рис.3, 4). Усредненные кристаллохимические формулы воджинита в пегматитах и гранитах: $(Mn_{0,84}Fe_{0,17}Ca_{0,01})_{1,02}(Sn_{0,57}Ti_{0,09}Ta_{0,24}Fe^{3+}_{0,05}Zr_{0,02})_{1,01}(Ta_{1,76}Nb_{0,23}W_{0,01})_{2,00}O_8$; $(Mn_{0,88}Fe_{0,23})_{1,11}(Sn_{0,56}Ti_{0,14}Ta_{0,20}Fe^{3+}_{0,02})_{0,92}(Ta_{1,61}Nb_{0,39})_{2,00}O_8$.

Исходя из среднего состава минералов, можно указать месторождения, где описаны типичные виды МГВ. Месторождения в пегматитах: воджинит – Берник-Лейк (Канада), Воджина (Австралия), Наньпин (Китай); титановоджинит – Нанси (Аргентина); ферроводжинит – Нумби (Конго), Пилава-Гурна (Польша); ферротитановоджинит – Ла-Каландрия (Аргентина); «вольфрамоводжинит» – Сепаратион Рапидс (Канада) (см. табл.1 и 4); месторождения в гранитах: воджинит – Абу-Даббаб (Египет); титановоджинит – Эбелекан (Алжир), Ичунь (Китай); ферроводжинит – Сунь-шуган (Китай); ферротитановоджинит – Гедонпин (Китай); «вольфрамоводжинит» – Суншуган (Китай) (см. табл.2 и 4).

Типоморфизм минералов группы воджинита. Настоящий обзор показывает, что МГВ отражают условия образования Li-F пегматитов и гранитов и признаны маркерами позднемагматического этапа кристаллизации редкометалльно-гранитного расплава [4, 49, 66]. Экспериментально установлено, что воджинит и титановоджинит кристаллизуются из гранитной магмы при температуре 700-800 °C [77] или из солевого (гидросиликатного) расплава, обогащенного Ta и Sn [68]. Воджинит образуется в окислительных условиях путем трансформации иксиолита и колумбита [59, 64, 71].

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

Эволюция состава и кислотно-основных свойств материнской среды определяет формирование стандартной последовательности тантало-ниобатов: колумбит-(Fe) → колумбит-(Mn) → → танталит-(Mn) → воджинит → микролит → касситерит [28, 46, 59]. В парагенезисах нескольких МГВ последовательность их кристаллизации изучена слабо. С учетом имеющихся онтогенических наблюдений можно предположить, что последовательность минералообразования подчиняется эволюции материнской магмы и соответствует намеченным рядам эволюции МГВ пегматитов [ферроводжинит → ферротитановоджинит → титановоджинит → «вольфрамоводжинит» → → воджинит → танталоводжинит] и эволюции МГВ гранитов [ферроводжинит → ферротитановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → титановоджинит] [45, 46, 66] (см. рис.3, 4). От ранних минералов к поздним возрастает размер кристаллов: в пегматитах от 350-4400 мкм для железистых видов до 6-9,6 мм для воджинита, танталоводжинита; в гранитах от 5-26 мкм для ферроводжинита до 18-58 мкм для титановоджинита и воджинита (см. рис.1).

Присутствие МГВ фиксирует предельную дифференциацию магмы (флюида) до экстремальных значений Ta/(Ta + Nb) и Mn/(Mn + Fe) в апикальных частях пегматитовых и гранитных тел [3, 47, 77]. Признаками высокой редкометалльности материнского расплава являются такие особенности МГВ, как высокое содержание Ta, Sn, Mn, Li, W, Zr, Hf; повышенное значение отношений Ta/(Ta + Nb), Mn/(Mn + Fe) и пониженное – Zr/Hf.

МГВ являются характерными минералами крупных редкометалльных месторождений и служат индикаторами танталоносных пегматитов и гранитов. Воджинит входит в состав Ta, Sn, Li, W руд (месторождения провинции Супериор в Канаде, провинции Цзянси в Китае и др.). Однако в России воджинит найден лишь на четырех из 22 месторождений тантала, учтенных Госбалансом. Поскольку воджинит характерен для редкометалльных гранитов, то перспективными источниками тантала являются месторождения Дальневосточного пояса Li-F гранитов, содержащих воджинит [21, 23]. Примерами служат известные Вознесенское и Кестерское месторождения [22, 23].

Выводы

• Минералы группы воджинита выделяются среди тантало-ниобатов наиболее упорядоченной структурой, обусловленной изоморфным внедрением катионов олова: $^{A}[Fe, Mn]^{2+} + 2^{C}[Nb, Ta]^{5+} \leftrightarrow$ $\leftrightarrow 3^{B}[Sn, Ti]^{4+}$. Полиэлементный изоморфизм в трех кристаллохимических позициях позволяет выделить группу воджинита, включающую семь минералов: воджинит, титановоджинит, ферроводжинит, ферротитановоджинит, литиоводжинит, танталоводжинит, «вольфрамоводжинит».

• Минералы группы воджинита приурочены к Li-F пегматитам и Li-F гранитам в составе сходных парагенезисов: Ta-касситерит, фторапатит, Hf-циркон, танталит-(Mn), колумбит-(Mn), иксиолит, микролит, тапиолит и МГВ. Среди МГВ наиболее распространен воджинит: 86,6 % в пегматитах и 78,3 % в гранитах.

• Встречаемость МГВ в гранитах и пегматитах отличается: при ведущей роли воджинита в гранитах в три раза чаще встречаются титановоджинит и «вольфрамоводжинит», совсем не встречаются литиоводжинит и танталоводжинит.

• Отличие МГВ гранитов от МГВ пегматитов состоит в более мелком размере зерен; повышенном содержании Sn, Nb, Ti, W, Sc; пониженном содержании Fe^{3+}, Ta, Zr, Hf; более высоком значении Mn/(Mn + Fe) и более низком значении Zr/Hf.

• Дифференциация редкометалльно-гранитовой магмы определяет эволюцию состава МГВ. Ряд эволюции МГВ пегматитов: ферроводжинит → ферротитановоджинит → титановоджинит → → «вольфрамоводжинит» → воджинит → танталоводжинит. Ряд эволюции МГВ гранитов: ферроводжинит → ферротитановоджинит → «вольфрамоводжинит» → воджинит → титановоджинит.

• Минералы группы воджинита служат индикаторами танталоносных пегматитов и гранитов. В России перспективными источниками тантала являются месторождения Дальневосточного пояса Li-F гранитов, содержащих воджинит.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

ЛИТЕРАТУРА

1. *Melcher F., Graupner T., Oberthür T., Schütte P.* Tantalum-(niobium-tin) mineralisation in pegmatites and rare-metal granites of Africa // South African Journal of Geology. 2017. Vol. 120. Iss. 1. P. 77-100. DOI: 10.25131/gssajg.120.1.77

2. *Alekseev V.I., Marin Yu.B.* Accessory Cassiterite as an Indicator of Rare Metal Petrogenesis and Mineralization // Geology of Ore Deposits. 2022. Vol. 64. № 7. P. 397-423. DOI: 10.1134/S1075701522070029

3. *Moussa H.E., Asimow P.D., Azer M.K. et al.* Magmatic and hydrothermal evolution of highly-fractionated rare-metal granites at Gabal Nuweibi, Eastern Desert, Egypt // Lithos. 2021. Vol. 400-401. № 106405. DOI: 10.1016/j.lithos.2021.106405

4. *Горжевская С.А.* Воджинит // Типоморфизм минералов. М.: Недра, 1989. С. 125-126.

5. *Ercit T.S., Černý P., Hawthorne F.C.* The wodginite group. III. Classification and new species // The Canadian Mineralogist. 1992. Vol. 30. P. 633-638.

6. *Хвостова В.А., Павлова В.Н., Александров В.Б., Максимова Н.В.* Первая находка воджинита в СССР // Доклады АН СССР. 1966. Т. 167. № 5. С. 1135-1138.

7. *Ходырева А.И., Кашаев А.А.* О вуджините из пегматитов Восточного Саяна // Вопросы минералогии и геохимии месторождений Восточной Сибири. Иркутск: Институт геохимии СО АН СССР, 1973. С. 3-12.

8. *Корнетова В.А., Сидоренко Г.А., Казакова М.Е. и др.* О воджините, богатом железом // Труды минералогического музея. Вып. 27. Новые данные о минералах СССР. М.: Наука, 1978. С. 76-85.

9. *Васильев Е.А.* Дефекты кристаллической структуры в алмазе как индикатор кристаллогенеза // Записки Горного института. 2021. Т. 250. С. 481-491. DOI: 10.31897/PMI.2021.4.1

10. *Skublov S.G., Gawad A.E.A., Levashova E.V., Ghoneim M.M.* U-Pb geochronology, REE and trace element geochemistry of zircon from El Fereyid monzogranite, south Eastern Desert, Egypt // Journal of Mineralogical and Petrological Sciences. 2021. Vol. 116. Iss. 4. P. 220-233. DOI: 10.2465/jmps.210320

11. *Кривовичев В.Г., Гульбин Ю.Л.* Рекомендации по расчету и представлению формул минералов по данным химических анализов // Записки Российского минералогического общества. 2022. Т. 151. № 1. С. 114-124. DOI: 10.31857/S0869605522010087

12. *Салимгараева Л.И., Скублов С.Г., Березин А.В., Галанкина О.Л.* Фальбанды Керетского архипелага Белого моря: характеристика состава пород и минералов, рудная минерализация // Записки Горного института. 2020. Т. 245. С. 513-521. DOI: 10.31897/PMI.2020.5.2

13. *Simpson E.S.* Minerals of Western Australia. Vol. 3. Perth: W. H. Wyatt, Government Printer, 1952. 714 p.

14. *Nickel E.H., Rowland J.F., McAdam R.C.* Wodginite – a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba // The Canadian Mineralogist. 1963. Vol. 7. № 3. P. 390-402.

15. *Ercit T.S., Černý P., Hawthorne F.C., McCammon C.A.* The wodginite group. II. Crystal chemistry // The Canadian Mineralogist. 1992. Vol. 30. P. 613-631.

16. Wodginite. URL: https://www.mindat.org/min-4302.html#autoanchor7 (дата обращения 18.08.2022).

17. *Xiao Long Huang, Ru Cheng Wang, Xiao Ming Chen et al.* Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China // The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40. Iss. 4. P. 1047-1068. DOI: 10.2113/gscanmin.40.4.1047

18. *Волошин А.В., Пахомовский Я.А.* Минералогия тантала и ниобия в редкометальных пегматитах. Л.: Наука, 1988. 238 с.

19. *Чокан В.М.* Геохимия и минералогия тантала, ниобия и олова в редкометалльных пегматитах Восточного Саяна: Автореф. дис. … канд. геол.-минерал. наук. Иркутск: Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, 2002. 24 с.

20. *Попова В.И., Котляров В.А.* Воджинит $MnSnTa_2O_8$ из гранитных пегматитов Тайгинки: новая находка на Южном Урале // Минералогия Урала-2003: Материалы IV Всероссийского совещания, 25-30 августа 2003, Миасс, Россия. Миасс: Институт минералогии УрО РАН, 2003. Т. II: Минералы месторождений и руд Урала. Физика минералов. С. 94-98.

21. *Руб А.К., Руб М.Г.* Редкометальные граниты Приморья. М.: Всесоюзный институт минерального сырья, 2006. 86 с.

22. *Rizvanova N.G., Alenicheva A.A., Skublov S.G. et al.* Early Ordovician Age of Fluorite-Rare-Metal Deposits at the Voznesensky Ore District (Far East, Russia): Evidence from Zircon and Cassiterite U-Pb and Fluorite Sm-Nd Dating Results // Minerals. 2021. Vol. 11. Iss. 11. № 1154. DOI: 10.3390/min11111154

23. *Alekseev V.I., Alekseev I.V.* Tungsten-Bearing Wodginite from the Kester Deposit, Eastern Siberia, Russia // Minerals. 2023. Vol. 13. Iss. 2. № 231. DOI: 10.3390/min13020231

24. *Скублов С.Г., Гаврильчик А.К., Березин А.В.* Геохимия разновидностей берилла: сравнительный анализ и визуализация аналитических данных методами главных компонент (PCA) и стохастического вложения соседей с t-распределением (t-SNE) // Записки Горного института. 2022. Т. 255. С. 455-469. DOI: 10.31897/PMI.2022.40

25. *Марин Ю.Б.* О минералогических исследованиях и использовании минералогической информации при решении проблем петро- и рудогенеза // Записки РМО. 2020. Т. 149. № 4. С. 1-15. DOI: 10.31857/S0869605520040048

26. *Sarbajna C., Babu G.N., Rajagopalan V., Viswanathan R.* Mineralogical and chemical characterization of wodginite from pegmatite of Pendalras, Bastar district, Chattisgarh, India // The Indian Mineralogist. 2010. Vol. 44. № 1. P. 152-165.

27. *Burke E.A.J., Kieft C., Felius R.O., Adusumilli S.M.* Wodginite from northeastern Brazil // Geologie en Mijnbouw. 1970. Vol. 49. № 3. P. 235-240.

28. *Černý P., Roberts W.L., Ercit T.S., Chapman R.* Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennington County, South Dakota // American Mineralogist. 1985. Vol. 70. № 9-10. P. 1044-1049.

29. *Černý P., Chapman R., Ferreira K., Smeds S.-A.* Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn, and Sb in the Varuträsk granitic pegmatite, Sweden: The case of an «anomalous» columbite-tantalite trend // American Mineralogist. 2004. Vol. 89. Iss. 4. P. 505-518. DOI: 10.2138/am-2004-0405

30. *Černý P., Teertstra D.K., Chapman R. et al.* Extreme fractionation and deformation of the leucogranite – Pegmatite suite at Red Cross Lake, Manitoba, Canada. IV. Mineralogy // The Canadian Mineralogist. 2012. Vol. 50. Iss. 6. P. 1839-1875. DOI: 10.3749/canmin.50.6.1839

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

Записки Горного института. 2023. Т. 262. С. 495-508
© В.И.Алексеев, 2023

31. *Ercit T.S., Hawthorne F.C., Černy P.* The wodginite group. I. Structural crystallography // The Canadian Mineralogist. 1992. Vol. 30. P. 597-611.

32. *Fernandes J., Moura A.* Metallographic and in situ compositional study on columbite-tantalite mining concentrates from placers at Maçainhas (Central-East Portugal): insights for tantalum exploration // Journal of Iberian Geology. 2017. Vol. 43. Iss. 3. P. 439-450. DOI: 10.1007/s41513-017-0029-z

33. *Galliski M.A., Márquez-Zavalía M.F., Černý P. et al.* The Ta-Nb-Sn-Ti oxide-mineral paragenesis from La Viquita, a spodumene-bearing rare-element granitic pegmatite, San Luis, Argentina // The Canadian Mineralogist. 2008. Vol. 46. Iss. 2. P. 379-393. DOI: 10.3749/canmin.46.2.379

34. *Guastoni A., Pennacchioni G., Pozzi G. et al.* Tertiary pegmatite dikes of the Central Alps // The Canadian Mineralogist. 2014. Vol. 52. Iss. 2. P. 191-219. DOI: 10.3749/canmin.52.2.191

35. *Hanson S.L., Falster A.U., Simmons W.B.S. et al.* Tantalowodginite, $(Mn_{0.5}\square_{0.5})TaTa_2O_8$, a new mineral species from the Emmons pegmatite, Uncle Tom Mountain, Maine, U.S.A. // The Canadian Mineralogist. 2018. Vol. 56. Iss. 4. P. 543-553. DOI: 10.3749/canmin.1800009

36. *Kaeter D., Barros R., Menuge J.F.* Metasomatic High Field Strength Element, Tin, and Base Metal Enrichment Processes in Lithium Pegmatites from Southeast Ireland // Economic Geology. 2021. Vol. 116. Iss. 1. P. 169-198. DOI: 10.5382/econgeo.4784

37. *Lahti S.I.* On the granitic pegmatites of the Eräjärvi area in Orivesi, southern Finland // Bulletin of the Geological Society of Finland. 1981. № 314. 82 p.

38. *Loun J., Novák M., Cempírek J. et al.* Geochemistry and secondary alterations of microlite from eluvial deposits in the Numbi mining area, South Kivu, Democratic Republic of the Congo // The Canadian Mineralogist. 2018. Vol. 56. Iss. 2. P. 203-220. DOI: 10.3749/canmin.1700091

39. *Mali H.* Die Spodumenpegmatite von Bretstein und Pusterwald (Wölzer Tauern, Steiermark) // Joannea Mineralogie. 2004. Iss. 2. P. 5-53.

40. *Masau M., Černý P., Chapman R.* Exsolution of zirconian-hafnian wodginite from manganoan-tantalian cassiterite, Annie Claim #3 granitic pegmatite, Southeastern Manitoba, Canada // The Canadian Mineralogist. 2000. Vol. 38. Iss. 3. P. 685-694. DOI: 10.2113/gscanmin.38.3.685

41. *Pal D.C., Mishra B., Bernhardt H.-J.* Mineralogy and geochemistry of pegmatite-hosted Sn, Ta-Nb-, and Zr-Hf bearing minerals from the southeastern part of the Bastar-Malkangiri pegmatite belt, Central India // Ore Geology Reviews. 2007. Vol. 30. Iss. 1. P. 30-55. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2005.10.004

42. *Rao C., Wang R.Ch., Hu H., Zhang W.L.* Complex internal textures in oxide minerals from the Nanping № 31 dyke of granitic pegmatite, Fujian province, Southeastern China // The Canadian Mineralogist. 2009. Vol. 47. Iss. 5. P. 1195-1212. DOI: 10.3749/canmin.47.5.1195

43. *Spilde M.N., Shearer C.K.* A comparison of tantalum-niobium oxide assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota // The Canadian Mineralogist. 1992. Vol. 30. № 3. P. 719-737.

44. *Taylor R.P., Henham R.* The Nature and Distribution of Tantalum-bearing Minerals in Newly Discovered, Rare-Element Pegmatites at the Musselwhite Mine, Northwestern Ontario // Exploration and Mining Geology. 2001. Vol. 10. № 1-2. P. 85-93. DOI: 10.2113/10.1-2.85

45. *Taylor R.P., Pedersen J.C., Bubar D.S. et al.* The Nature and Distribution of Tantalum Mineralization in Pegmatite Dikes, Lilypad Lakes Property, Fort Hope, Northwestern Ontario // Exploration and Mining Geology. 2005. Vol. 14. Iss. 1-4. P. 31-44. DOI: 10.2113/gsemg.14.1-4.31

46. *Tindle A.G., Brearks F.W., Webb P.* Wodginite-group minerals from the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario // The Canadian Mineralogist. 1998. Vol. 36. № 2. P. 637-658.

47. *van Lichtervelde M., Salvi S., Beziat D., Linnen R.L.* Textural Features and Chemical Evolution in Tantalum Oxides: Magmatic Versus Hydrothermal Origins for Ta Mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada // Economic Geology. 2007. Vol. 102. № 2. P. 257-276. DOI: 10.2113/gsecongeo.102.2.257

48. *Wise M.A., Černý P.* First U.S. occurrence of wodginite from Powhatan County, Virginia // American Mineralogist. 1984. Vol. 69. № 7-8. P. 807-809.

49. *Aurisicchio C., De Vito C., Ferrini V., Orlandi P.* Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Plete granitic pegmatite dike. Island of Elba, Italy // The Canadian Mineralogist. 2002. Vol. 40. № 3. P. 799-814. DOI: 10.2113/gscanmin.40.3.799

50. *Beurlen H., Da Silva M.R.R., Thomas R. et al.* Nb-Ta-(Ti-Sn) oxide mineral chemistry as tracer of rare-element granitic pegmatite fractionation in the Borborema Province, Northeastern Brazil // Mineralium Deposita. 2008. Vol. 43. № 2. P. 207-228. DOI: 10.1007/s00126-007-0152-4

51. *Galliski M.Á., Márquez-Zavalía M.F., Škoda R. et al.* A Ta,Ti-rich oxide mineral assemblage from the Nancy beryl-columbite-phosphate granitic pegmatite, San Luis, Argentina // Mineralogy and Petrology. 2019. Vol. 113. № 5. P. 687-701. DOI: 10.1007/s00710-019-00673-z

52. *Abella P.A., Corbella I., Cordom I.M. et al.* Nb-Ta-minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends // Mineralogy and Petrology. 1995. Vol. 55. P. 53-69.

53. *Beurlen H., Barreto S.B., Silva D. et al.* Titanian ixiolite – niobian rutile intergrowths from the Borborema pegmatitic province, northeastern Brazil // The Canadian Mineralogist. 2007. Vol. 45. Iss. 6. P. 1367-1387. DOI: 10.3749/canmin.45.6.1367

54. *Pieczka A., Szuszkiewicz A., Szełęg E. et al.* (Fe,Mn)-(Ti,Sn)-(Nb,Ta) oxide assemblage in a little fractionated portion of a mixed (NYF + LCT) pegmatite from Piława Górna, the Sowie Mts. block, SW Poland // Journal of Geosciences. 2013. Vol. 58. Iss. 2. P. 91-112. DOI: 10.3190/jgeosci.136

55. *von Knorring O., Sahama Th.G., Lehtinen M.* Ferroan wodginite from Ankole, South-West Uganda // Bulletin of the Geological Society of Finland. 1969. Vol. 41. P. 65-69. DOI: 10.17741/BGSF/41.005

56. *Vorma A., Siivola J.* Sukulaite – $Ta_2Sn_2O_7$ and wodginite as inclusions in cassiterite in the granite pegmatite in Sikula, Tammela in S.W. Finland // Bulletin de la Commission Géologique de Finlande. 1967. № 229. P. 173-187.

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0

EDN RJACLL
DOI: 10.31897/PMI.2023.19

57. *Galliski M.A., Černý P., Márquez-Zavalía M.F., Chapman R.* Ferrotitanowodginite, $Fe^{2+}TiTa_2O_8$, a new mineral of the wodginite group from the San Elias pegmatite, San Luis, Argentina // American Mineralogist. 1999. Vol. 84. Iss. 5-6. P. 773-777. DOI: 10.2138/am-1999-5-610

58. *Galliski M.A., Márquez-Zavalía M.F., Černý P., Lira R.* Complex Nb-Ta-Ti-Sn oxide mineral intergrowths in the La Calandria pegmatite, Canada Del Puerto, Cordoba, Argentina // The Canadian Mineralogist. 2016. Vol. 54. № 4. P. 899-916. DOI: 10.3749/canmin.1500095

59. *Волошин А.В.* Тантало-ниобаты. Систематика, кристаллохимия и эволюция минералообразования в гранитных пегматитах. СПб: Наука, 1993. 298 с.

60. *Ferguson R., Hawthorne F.C., Grice J.D.* The Crystal Structures of Tantalite, Ixiolite and Wodginite from Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite // The Canadian Mineralogist. 1976. Vol. 14. P. 550-560.

61. *dos Santos C.A., Zawislak L.I., Kinast E.J. et al.* Crystal chemistry and structure of the orthorhombic $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ family of compounds // Brazilian Journal of Physics. 2001. Vol. 31. Iss. 4. P. 616-631. DOI: 10.1590/S0103-97332001000400012

62. *Kinast É.J., Isnard O., da Cunha J.B.M. et al.* A new approach for the determination of multiple cation locations and ordering, using the example of natural and heat-treated columbites // Journal of Applied Crystallography. 2011. Vol. 44. Iss. 4. P. 738-746. DOI: 10.1107/S0021889811023211

63. *Alfonso P., Hamid S.A., Garcia-Valles M. et al.* Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: evidence from magmatic and fluid-related processes // Mineralogical Magazine. 2018. Vol. 82. Iss. S1. P. S199-S222. DOI: 10.1180/minmag.2017.081.107

64. *Černý P., Goad B.E., Hawthorne F.C., Chapman R.* Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba // American Mineralogist. 1986. Vol. 71. № 3-4. P. 501-517.

65. *Gaafar I.* Geophysical Mapping, Geochemical Evidence and Mineralogy for Nuweibi Rare Metal Albite Granite, Eastern Desert, Egypt // Open Journal of Geology. 2014. Vol. 4. Iss. 4. P. 108-136. DOI: 10.4236/ojg.2014.44010

66. *Kesraoui M., Nedjari S.* Contrasting evolution of low-P rare metal granites from two different terranes in the Hoggar area, Algeria // Journal of African Earth Sciences. 2002. Vol. 34. Iss. 3-4. P. 247-257. DOI: 10.1016/S0899-5362(02)00023-4

67. *Ennong Tian, Rucheng Wang, Lei Xie et al.* Mineralogy and geochemistry of the newly discovered Late Mesozoic granite-pegmatite and associated Sn-Nb-Ta-Be mineralization in the Miao'ershan-Yuechengling composite batholith, northern Guangxi, South China // Journal of Asian Earth Sciences. 2020. Vol. 190. № 104149. DOI: 10.1016/j.jseaes.2019.104149

68. *Mingqian Wu, Iain M. Samson, Dehui Zhang.* Textural and chemical constraints on the formation of disseminated granite-hosted W-Ta-Nb mineralization at the Dajishan deposit, Nanling range, Southeastern China // Economic Geology. 2017. Vol. 112. Iss. 4. P. 855-887. DOI: 10.2113/econgeo.112.4.855

69. *Ze-Ying Zhu, Ru-Cheng Wang, Xu-Dong Che et al.* Magmatic-hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb-Ta-Zr minerals // Ore Geology Reviews. 2015. Vol. 65. P. 749-760. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2014.07.021

70. *René M., Škoda R.* Nb-Ta-Ti oxides fractionation in rare-metal granites: Krásno-Horní Slavkov ore district, Czech Republic // Mineralogy and Petrology. 2011. Vol. 103. Iss. 1-4. P. 37-48. DOI: 10.1007/s00710-011-0152-z

71. *Turnock A.C.* Synthetic wodginite, tapiolite and tantalite // The Canadian Mineralogist. 1966. Vol. 8. № 4. P. 461-470.

72. *Esmaeilzadeh S., Grins J.* Meta-stable phases in the Mn-Ta-O system // Solid State Sciences. 2002. Vol. 4. Iss. 1. P. 117-123. DOI: 10.1016/S1293-2558(01)01216-X

73. *Бескин С.М., Марин Ю.Б.* Геодинамические типы редкометалльного гранитового магматизма и ассоциирующие с ними месторождения // Записки Горного института. 2013. Т. 200. С. 155-162.

74. *Bouabsa L., Marignac C., Chabbi R., Cuney M.* The Filfila (NE Algeria) topaz-bearing granites and their rare metal minerals: Petrologic and metallogenic implications // Journal of African Earth Sciences. 2010. Vol. 56. № 2-3. P. 107-113. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2009.05.008

75. *Küster D.* Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian-Nubian Shield: Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework // Ore Geology Reviews. 2009. Vol. 35. Iss. 1. P. 68-86. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2008.09.008

76. *Pollard P.J.* The Yichun Ta-Sn-Li deposit, South China: Evidence for extreme chemical fractionation in F-Li-P-Rich Magma // Economic Geology. 2021. Vol. 116. № 2. P. 453-469. DOI: 10.5382/ECONGEO.4801

77. *McNeil A.G., Linnen R.L., Flemming R.L., Fayek M.* An experimental approach to examine fluid-melt interaction and mineralization in rare-metal pegmatites // American Mineralogist. 2020. Vol. 105. № 7. P. 1078-1087. DOI: 10.2138/am-2020-7216

***Автор* В.И.Алексеев,** *д-р геол.-минерал. наук, профессор, alekseev_vi@pers.spmi.ru, https://orcid.org/0000-0002-1512-9347* (*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*).

Статья опубликована в открытом доступе по лицензии CC BY 4.0