

## Вольфрамсодержащий воджинит Кестерского месторождения, Восточная Сибирь, Россия

В.И. АЛЕКСЕЕВ ✉ и И.В. АЛЕКСЕЕВ

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ alekseev\_vi@pers.spmi.ru

**Ссылка для цитирования оригинальной статьи:** Alekseev, V.I.; Alekseev, I.V. Tungsten-Bearing Wodginite from the Kester Deposit, Eastern Siberia, Russia. *Minerals* 2023, 13, 231. <https://doi.org/10.3390/min13020231>

**Аннотация.** В Li-F гранитах Кестерского месторождения (плато Яна, Якутия, Россия) установлен редкометалльный комплекс акцессорных минералов: монтебразит, колумбит-(Mn), колумбит-(Fe), танталит-(Mn), Ta-содержащий касситерит, U-содержащий микролит, вольфрамоиксолит, ниобиевый ферберит, обогащенным U-Hf циркон и Ta-содержащий рутил. На глубине до 150 м в гранитах обнаружен акцессорный воджинит в ассоциации с танталитом-(Mn), колумбитом-(Mn) и касситеритом. По содержанию  $WO_3$  (1,23 %–3,33 %) и по значениям  $Mn/(Mn + Fe)$  и  $Ta/(Ta + Nb)$  якутский воджинит является промежуточным минералом между воджинитом и гипотетическим минералом группы воджинита – «вольфрамowodжинитом». Обнаружение вольфрамсодержащего воджинита на Кестерском месторождении подтверждает широкое распространение вольфрамовых и вольфрамсодержащих акцессорных минералов в Li-F гранитах на Дальнем Востоке России. Вольфрамсодержащий воджинит служит индикатором олово-танталоносных редкометалльных гранитов и пегматитов.

**Ключевые слова:** литий-фтористый гранит; вольфрам; тантал; Кестерское месторождение; Якутия; Восточная Сибирь; Россия; группа воджинита; вольфрамowodжинит.

## Tungsten-Bearing Wodginite from the Kester Deposit, Eastern Siberia, Russia

Viktor I. ALEKSEEV ✉ and Ivan V. ALEKSEEV

Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

✉ alekseev\_vi@pers.spmi.ru

**Abstract.** Li-F granites from the Kester deposit (Yana Plateau in Yakutia, Russia) are proved to be connected with a rare-metal complex of accessory minerals: montebrazite, columbite-(Mn), columbite-(Fe), tantalite-(Mn), Ta-bearing cassiterite, U-bearing microlite, W-bearing ixiolite, niobian ferberite, U–Hf-rich zircon, and Ta-bearing rutile. Accessory wodginite was discovered at depths of up to 150 m in association with tantalite-(Mn), columbite-(Mn), and cassiterite. According to the content of  $WO_3$  (1.23%–3.33%) and the values of  $Mn/(Mn + Fe)$  and  $Ta/(Ta + Nb)$ , Yakut wodginite is an intermediate mineral between wodginite and a hypothetical mineral of the wodginite group—“wolframowodginite”. The discovery of tungsten-bearing wodginite at the Kester deposit confirms the widespread presence of tungstic and tungsten-bearing accessory minerals in Li-F granites in the Russian Far East. It also serves as an indicator of rare-metal tin-tantalum-bearing granites and pegmatites.

**Keywords:** wodginite group; wolframowodginite; lithium-fluoric granite; tungsten; tantalum; Kester deposit; Yakutia; Eastern Siberia; Russia.

### 1. Введение

Развитие металлургии и аккумуляторной промышленности определяет устойчивый рост потребления тантала. Европейская комиссия отмечает критическое значение и дефицит танталового сырья, неравномерное географическое распределение запасов, ограниченность рециклинга и трудности конкуренции в добыче и сбыте [1]. Один из промышленных минералов тантала – воджинит  $MnSnTa_2O_8$  встречается относительно редко [2–4]. В его изучении отмечается три важные особенности:

1. Минералы группы воджинита (МГВ) известны как акцессорные в редкометалльных пегматитах. За последние 20 лет появились новые публикации о таких акцессорных минералах в редкометалльных Li-F гранитах из Sn-W-Ta месторождений Алжира, Египта, Испании, Китая и Чехии [5–16].

2. Как промышленные минералы МГВ вызывают практический интерес: известно более 79 пунктов их проявления [17]. Однако в России среди сотен редкометалльных проявлений известны

\* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2025.

всего четыре пункта локализации МГВ: Кольский полуостров, Восточный Саян, Урал и Приморье [3, 18].

3. Помимо утвержденных МГВ – титановоджинита, ферроводжинита и др. [2], в 1998 году в пегматитах Канады был описан новый минеральный вид, названный «вольфрамоводжинит» [19]. Позже он был обнаружен также в пегматитах Индии [20] и в гранитах Китая [11, 12].

Эти обстоятельства побудили нас к написанию статьи, в которой приводятся новые данные о вольфрамсодержащем воджините, обнаруженном в литий-фтористых гранитах (ЛФГ) Кестерского месторождения (Восточная Сибирь, Россия).

## 2. Геологическая обстановка

Кестерское месторождение расположено в Арга-Ыннах-Хайском гранитном плутоне (рис. 1), расположенном на севере Верхоянского складчатого пояса (Янское плато, Восточная Якутия, Россия).

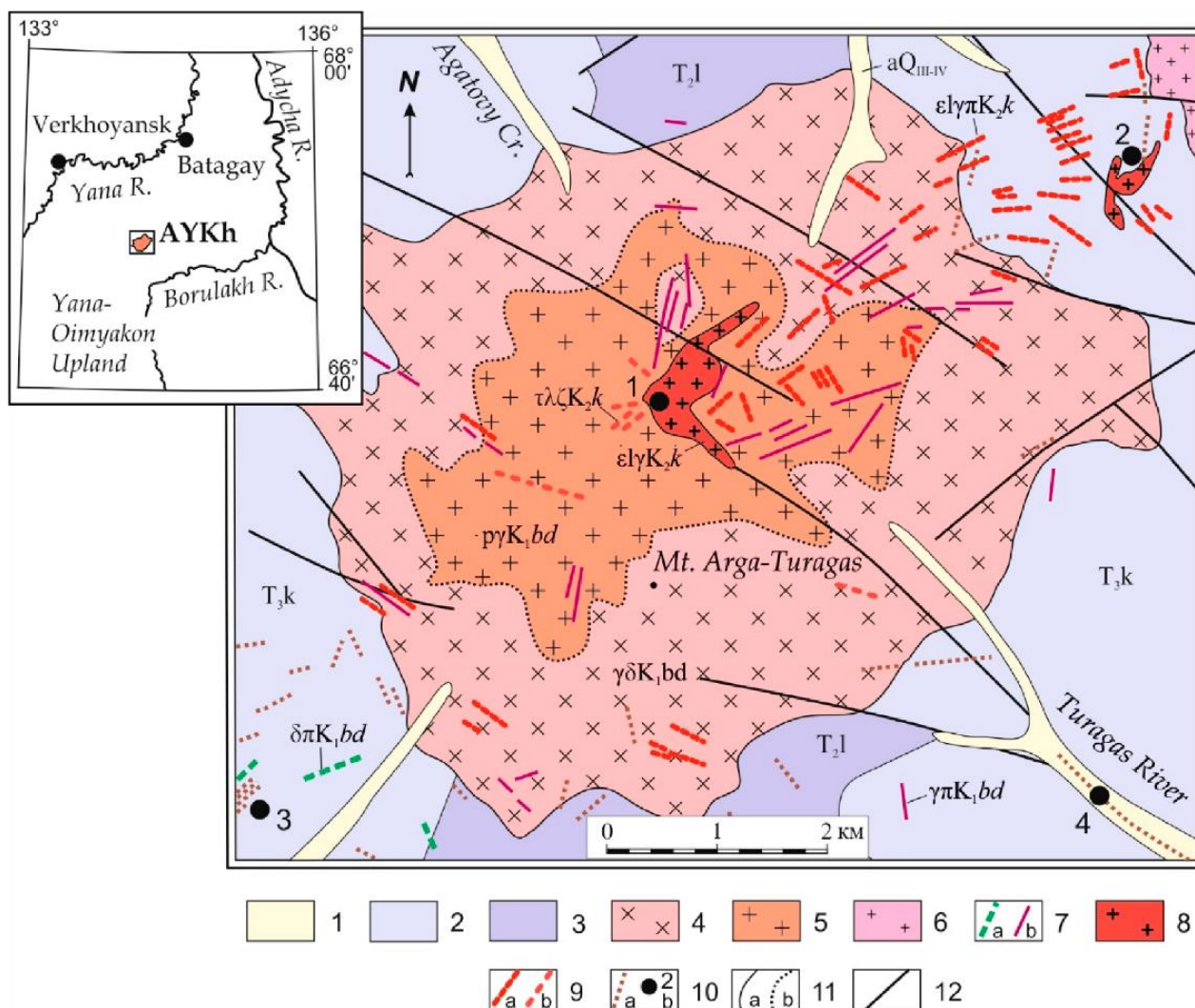


Рис. 1. Геологическая карта Арга-Ыннах-Хайского плутона:

- (1) Аллювиальные и делювиально-солифлюкционные валунно-галечные отложения, гравий, пески и супеси ( $aQ_{III-IV}$ ).
  - (2) Песчаники и алевролиты карнийского яруса ( $T_{3k}$ ). (3) алевролиты и песчаники ладинского яруса ( $T_{2l}$ ).
  - (4-7) Бакы-дербекинский комплекс: 4 – гранодиориты главной фазы ( $\gamma\delta K_{1bd}$ ), 5 – плагиограниты главной фазы ( $\rho\gamma K_{1bd}$ ), 6 – биотитовые и двуслюдяные граниты и лейкограниты дополнительной фазы ( $\gamma K_{1bd}$ ), 7a – дайки диорит-порфиринов ( $\delta\pi K_{1bd}$ ), 7б – дайки гранит-порфиринов, лейкогранит-порфиринов, аплитов жильной фазы ( $\gamma\pi K_{1bd}$ );
  - (8-9) – кестерский комплекс: 8 – мелко-крупнозернистые овоидофоровые белые граниты главной фазы ( $\epsilon\lambda\gamma K_{2k}$ ), 9a – дайки мелкозернистых БГ ( $\epsilon\lambda\gamma\pi K_{2k}$ ), 9б – дайки онгонитов жильной фазы ( $\tau\lambda\zeta K_{2k}$ );
  - (10) – минерализованные зоны нерасчлененные (a), флюидно-эксплозивные брекчии (б);
  - 11 – геологические границы между разновозрастными образованиями (a) и фациальными разностями (б);
  - 12 – разрывные нарушения. Кружками показаны редкометалльные и оловородные проявления (1 – Кестер, 2 – Туманное, 3 – Улахан-Эгеля, 4 – россыпь Турagas).
- На врезке показано географическое положение Арга-Ыннах-Хайского массива (AYKh)

Плутон залегает в песчаниках и алевролитах ладинского и карнийского ярусов верхнего триаса, смятых в крупные складки. На поверхности обнажены два купола – Западный и Восточный площадью соответственно 33,7 км<sup>2</sup> и 9,7 км<sup>2</sup>. Западный купол сложен средне-крупнозернистыми андезиновыми гранитами и гранодиоритами возрастом 137 млн лет. В андезиновых гранитах Западного купола залегает Кестерский гарполит [21]. Его серповидное обнажение длиной 2300 м сложено ЛФГ – микроклин-альбитовыми гранитами («белыми гранитами»), содержащими литиевую слюду, топаз, монтебразит. У поверхности преобладают монтебразит-альбитовые граниты, а на глубине более 60 м – мусковит-топаз-альбитовые. LFG – белые сахаровидные крупнозернистые породы со структурой «снежного кома», возрастом 129 млн лет. В висячем эндоконтакте гарполита залегает зона друзовидных пегматитов – штокшайдеров мощностью 0.25–0.5 м и пегматоидных шпиров размером до 0.4 м. У западного контакта гарполита локализована залежь топаз-слюдисто-кварцевых грейзенов с касситеритом, колумбитом, танталитом, фосфатами Li, Al, Ca, Cu и сульфидами Fe, Sn, Cu, которые образуют Кестерское Li-Ta-Sn месторождение.

Вблизи месторождения расположены другие пункты редкометалльной и оловянной минерализации в виде кварцевых жил, зон метасоматоза и россыпей касситерита по руслам р. Турагас, ручьев Илин-Салаа и Агатового. В экзоконтакте Кестерского гарполита залегают дайки и штокообразные интрузии альбитовых гранитов, с которыми связаны рудопоявления Туманное и Ытыр-Халан (рис. 1) [21, 22].

По химическому составу ЛФГ умеренно кислые (SiO<sub>2</sub> 67.11–72.95 мас. %), субщелочные (K<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O 7.27–8.84 мас. %), плюмазитовые ((Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.71–0.73; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(CaO+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) 1.29–1.33). Граниты редкометалльные фосфористого подтипа (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.14–2.70 мас. %), обогащены фтором (0.8–2.2 мас. %) и редкими элементами – Li, Rb, Cs, Ta, Nb, Sn, W, Zr, REE, Y. Их геохимические особенности нашли отражение в составе акцессорной ассоциации и отдельных ее минералов. Главные из них (0.1–0.5 %): топаз, монтебразит, танталсодержащий касситерит, фторапатит, колумбит-(Mn), танталит-(Mn) и др.; второстепенные (< 0.1 %): ниобиевый ферберит, вольфрамоксиолит, уран-гафниевый циркон, танталсодержащий рутил, ильменит, сподумен, монацит-(Ce), ксенотим-(Y), уранинит и др. Акцессории тяготеют к выделениям лепидолита, топаза и монтебразита.

Главные Ta-Nb оксиды – минералы группы колумбита представлены в основном таблитчатыми кристаллами колумбита-(Mn) и колумбита-(Fe) длиной 15–150 мкм в альбитовых агрегатах или в виде включений в слюде и топазе. Танталит-(Mn) образует каймы вокруг колумбита шириной 1–20 мкм, иногда ксеноморфные микровключения < 8 мкм в топазе и касситерите. Встречаются каймы и наросты микролита на танталите.

Наиболее часто группа колумбита представлена полиминеральными индивидами с концентрической ростовой зональностью (от ядра к периферии): колумбит-(Fe) → колумбит-(Mn) → танталит-(Mn) + уранмикролит → колумбит-(Mn) [23]. Усредненная эмпирическая формула колумбит-танталита из LFG месторождения Кестер: (Mn<sub>0.58</sub>Fe<sub>0.37</sub>)<sub>0.95</sub>(Nb<sub>1.39</sub>Ta<sub>0.55</sub>Ti<sub>0.04</sub>W<sub>0.03</sub>Sn<sub>0.01</sub>)<sub>2.02</sub>O<sub>6</sub>.

### 3. Материалы и методы

В статье изложены результаты исследования эталонной коллекции гранитоидов, собранной в процессе геологического картирования Арга-Ыннах-Хайского плутона масштаба 1:50 000 и разведки Кестерского месторождения, всего 155 проб. Петрографическое изучение (микроскоп Leica DM 2500M) и геохимическое изучение неизмененных гранитоидов в ЦКП Санкт-Петербургского горного университета (рентгенофлуоресцентная спектрометрия и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – XRF-1800, ICPE-9000) позволили выделить LFG с повышенным содержанием Li, Rb, Cs, Ta, Nb, Sn, W, Zr, REE, Y. В прозрачно-полированных шлифах этих пород был проведен оптический и электронно-микроскопический поиск минералов-носителей редких металлов на электронном микроскопе JSM-6510LA с энергодисперсионным спектрометром JED-2200 в ИГГД РАН, Санкт-Петербург. Условия съемки: ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 1.5 нА; ZAF-метод коррекции матричных эффектов.

При детальном изучении танталовых и вольфрамовых минералов в LFG обнаружены вольфрамоксиолит, вольфрамовый колумбит, ниобиевый ферберит [23], а также микровыделения

вольфрамсодержащего воджинита. Количественный химический анализ воджинита (17 проб) был установлен в полированных покрытых углеродом шлифах с использованием микронзонда JXA-8230 с волновыми спектрометрами в Санкт-Петербургском горном университете. Система работала с использованием ускоряющего напряжения 20 кВ, тока луча 100 нА, размера пятна 3 мкм и времени счета 30 с на пиках и 10 с на фоне. Матричные эффекты корректировали с использованием ZAF-метода. Использованные стандарты: LiTaO<sub>3</sub> (Ta L $\alpha$ ), LiNbO<sub>3</sub> (Nb L $\alpha$ ), spessartine (Mn K $\alpha$ ), SnO<sub>2</sub> (Sn L $\alpha$ ), fayalite (Fe K $\alpha$ ), CaWO<sub>3</sub> (W L $\alpha$ ), TiO (Ti K $\alpha$ ), diopside (Ca K $\alpha$ ), Sc metal (Sc K $\alpha$ ), zircon (Si K $\alpha$ , Zr L $\alpha$ , Hf L $\alpha$ ).

Диагностика воджинита выполнена с учетом работ [2,19,24]. Уделено внимание взаимоотношению воджинита с другими минералами, анатомии индивидов, составу и распределению в кристаллах элементов-примесей и минералов-узников [25, 26].

#### 4. Результаты

Акцессорные минералы LFG Кестерского месторождения по своему составу соответствуют главным промышленным типам рудной минерализации. Главный парагенезис: тантало-ниобаты, Nb-Ta-содержащий касситерит и вольфрамовые минералы – вольфрамооксиолит, вольфрамовый колумбит и Nb-Ta-содержащий ферберит. Минералы группы колумбита содержат примесь вольфрама: в среднем 2.67 масс. % WO<sub>3</sub>; колумбит-(Fe) до 7.12; танталит-(Mn) до 4.72 % WO<sub>3</sub>. Микролит содержит до 3.64, танталсодержащий рутил до 3.39 масс. % WO<sub>3</sub> [27].

##### 4.1. Воджинит в литий-фтористых гранитах Кестерского месторождения

В ЛФГ Кестерского месторождения, на дневной поверхности и в скважинах 27А и 65 на глубинах 13–150 м обнаружен акцессорный воджинит. Минерал представлен ксеноморфными зернами размером 0.7–10 мкм в агрегате с танталитом-(Mn), образующем каймы вокруг колумбита-(Mn). Наряду с воджинитом каймы включают урансодержащий микролит (рис. 2а-d). Характерны также субгедральные таблитчатые и ксеноморфные зерна размером 1–19 мкм, нарастающие на танталит-(Mn), колумбит-(Mn), колумбит-(Fe) (рис. 2е,f). В кристаллах акцессорного касситерита, содержащего примесь Ta, Nb, можно встретить включения колумбита-(Mn), окруженного по границам с минералом-хозяином каймами воджинита шириной 0.7–8 мкм. В касситерите грейзенов воджинит встречен в единичных случаях на границе касситерита с включениями танталита-(Mn). В грейзенах каймы воджинита на танталите сравнительно широкие: до 17 мкм.

##### 4.2. Состав воджинита из Кестерского месторождения

Воджинит Кестерского месторождения обогащен марганцем ( $Mn/(Mn+Fe_t) = 0.61–0.82$ ). В сравнении с типичным воджинитом содержит меньше тантала ( $Ta/(Ta+Nb) = 0.69–0.84$ ), TiO<sub>2</sub> и SnO<sub>2</sub>. (табл. 1; рис. 3). Типоморфные компоненты воджинита Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>: в среднем 12.05 % и 2.46 % соответственно (рис. 4). Обобщенная эмпирическая формула –  $(Mn^{2+}, Fe^{2+})_{1.00}(Sn, Ta, Ti, Fe^{3+})_{1.00}(Ta, Nb, W^{6+})_{2.00}O_8$ .

Наиболее близким аналогом якутского воджинита является вольфрамсодержащий воджинит из LFG крупнейшего вольфрамового месторождения Dajishan в Юго-Восточном Китае [12]. Характерные черты воджинита из LFG, – повышенное содержание Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и WO<sub>3</sub>, еще сильнее проявлены в воджините месторождения Songshugang в Китае [11] (табл. 1). Рассматриваемый воджинит сходен также по составу с титановоджинитом (рис. 3 и 4).

Судя по содержанию WO<sub>3</sub> 1.23–3.33 %, а также по значениям  $Mn/(Mn+Fe_t)$  и  $Ta/(Ta+Nb)$ , воджинит из Якутии является промежуточным минералом между wodginite и гипотетическим минералом группы воджинита – «вольфрамсодержащим воджинитом» [19] (рис. 3 и 4; табл. 1). Важно отметить, что примесь вольфрама наблюдается также в других тантало-ниобатах редкометалльных гранитов месторождения Кестер: в колумбите-(Mn) 0.12–5.23 мас. %, колумбите-(Fe) 0.90–7.12 мас. %, танталите-(Mn) 0.19–4.72 мас. % и микролите 0.19–1.98 мас. % [23]. Воджинит из грейзенов, сопутствующих гранитам, не содержит примеси вольфрама. Это связано с образованием W-минералов (вольфрамита, вольфрамооксиолита, шеелита) в постмагматический период.

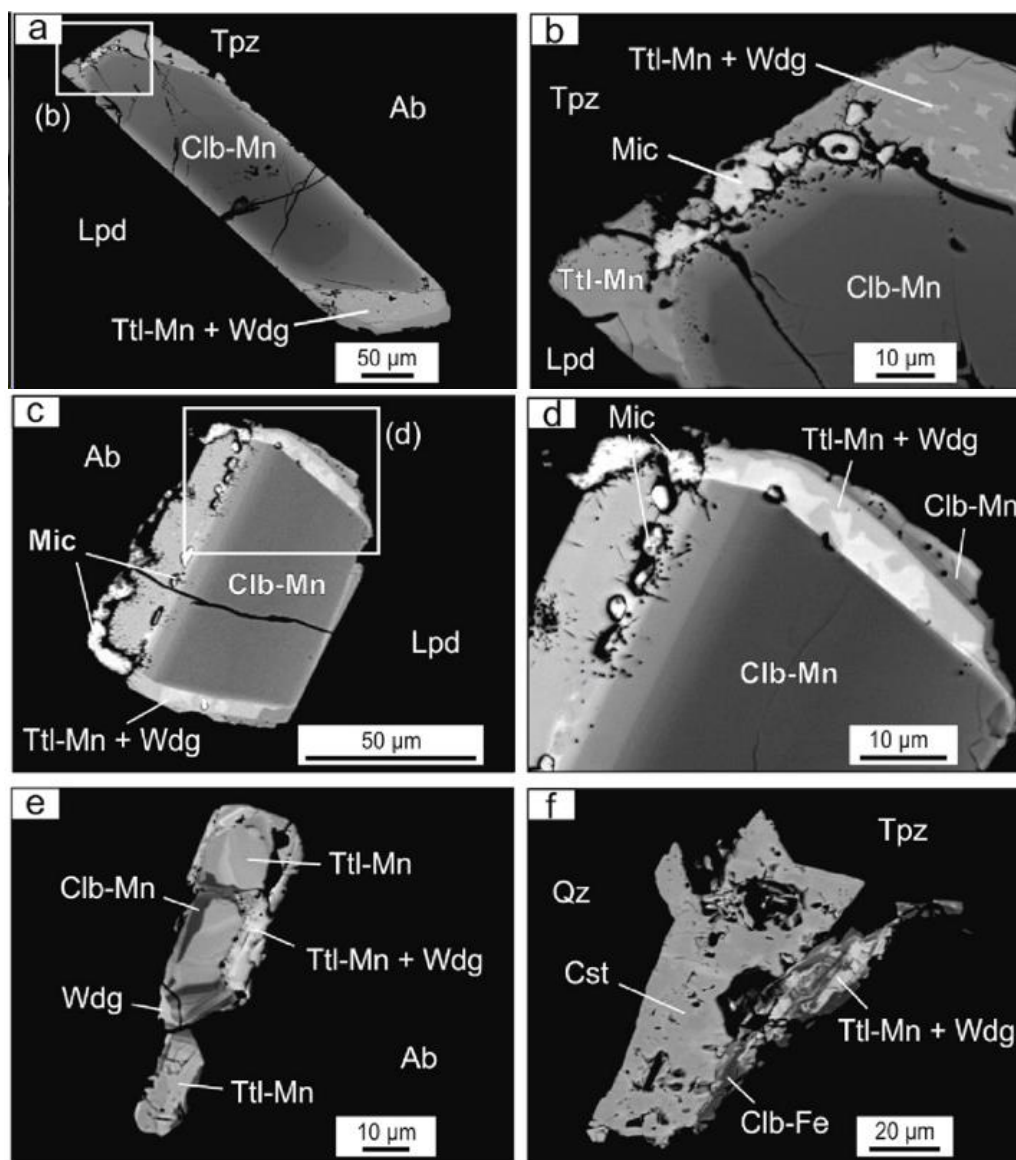


Рис. 2. BSE-изображения воджинита из литий-фтористых гранитов Кестерского месторождения (Восточная Якутия): (a,c) Эвгдральный W-содержащий колумбит-(Mn) с каймой агрегата W-содержащих танталита-(Mn), воджинита и микролита; (b, d) Фрагменты Figure (a, c): кайма сложного агрегата танталита-(Mn), воджинита и микролита в колумбите-(Mn); (e) Субгдральный танталит-(Mn) с ядром колумбита-(Mn) и каймой сложного агрегата танталита-(Mn) и W-содержащего воджинита; (f) Частичная псевдоморфоза танталита-(Mn) и воджинита по W-содержащему колумбиту-(Fe), образующему параллельный сросток с Nb-содержащим касситеритом. Индексы минералов по [28]

Таблица 1

**Химический состав (мас. %) вольфрамсодержащего воджинита в Li-F гранитах из Кестерского месторождения и других месторождений мира**

Компонент	Воджинит Кестерского месторождения			Вольфрамсодержащий воджинит				Группа воджинита	
	WK-208*	WK-222*	WK-av*	1*	2	3	4*	Wwdg	Wdg*
Li <sub>2</sub> O	–	–	–	–	–	–	0.21	0.06	–
MnO	9.63	9.81	10.06	11.54	10.88	8.69	8.33	11.57	9.85
FeO <sup>1)</sup>	5.40	5.47	5.25	1.66	0.87	3.52	8.85	4.97	2.79
TiO <sub>2</sub>	1.01	0.20	1.37	1.05	1.45	0.92	1.68	0.70	1.71
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,80	13.40	12.05	14.08	4.92	5.08	17.98	10.39	8.11
SnO <sub>2</sub>	11,27	11.25	11.81	9.52	17.50	12.96	4.35	9.37	13.33
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	55,56	58.89	58.83	57.95	62.94	61.33	38.97	46.27	63.13

Компонент	Воджинит Кестерского месторождения			Вольфрамсодержащий воджинит				Группа воджинита	
	WK-208*	WK-222*	WK-av*	1*	2	3	4*	Wwdg	Wdg*
WO <sub>3</sub>	3,33	1.82	2.46	2.12	1.07	2.69	18.39	16.01	0.17
Total	98.18	98.82	99.59	96.48	99.30	96.77 <sup>2)</sup>	99.33 <sup>3)</sup>	100.32 <sup>4)</sup>	99.10 <sup>5)</sup>
Структурная формула (ф.е.), рассчитанная на основе O = 8 атомов <sup>6)</sup>									
Li	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.00
Mn	0.84	0.86	0.88	1.02	0.98	0.81	0.68	1.04	0.88
Fe <sup>2+</sup>	0.17	0.14	0.12	0.00	0.02	0.19	0.28	0.11	0.12
Σ A	1.01	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00	1.00	1.16	1.00
Fe <sup>3+</sup>	0.14	0.16	0.15	0.13	0.03	0.06	0.43	0.30	0.10
Ti	0.08	0.02	0.11	0.08	0.12	0.08	0.12	0.06	0.14
Sn	0.46	0.47	0.48	0.39	0.74	0.57	0.17	0.40	0.56
Ta	0.29	0.34	0.26	0.36	0.09	0.17	0.26	0.28	0.20
Σ B	0.97	0.99	1.00	0.96	0.98	0.88	0.98	1.04	1.00
Nb	0.64	0.63	0.56	0.66	0.24	0.25	0.78	0.50	0.39
Ta	1.27	1.32	1.39	1.28	1.76	1.67	0.76	1.06	1.61
W	0.09	0.05	0.05	0.06	0.03	0.08	0.46	0.44	0.00
Σ C	2.00	2.00	2.00	2.00	2.03	2.00	2.00	2.00	2.00

Представлены репрезентативные результаты электронно-зондового микроанализа (WK-208 и WK-222) и средний состав 17 образцов (WK-av) воджинита из Кестерского месторождения. Показан средний состав вольфрамсодержащего воджинита из других месторождений: 1-Дацзишань, Китай (2 образца) [12]; 2-Кейвы, Кольский полуостров [3]; 3-Пендалрас, Индия (12 образцов) [20]; 4-Суншуган, Китай (3 образца) [11]. Wwdg – «вольфрамсодержащий воджинит» (среднее из 5 образцов) [19]; Wdg- «вольфрамсодержащий воджинит» (среднее из 206 образцов, по данным Alfonso et al.(2018), Gaafar (2014), Kesraoui, Nedjari (2002), Huang et al. (2002), Moussa et al. (2021), Wu et al. (2017), Zhu et al. (2015) [5,6,10-13,15] и данным автора). Звездочкой «\*» обозначен воджинит в Li-F гранитах.<sup>(1)</sup> FeO<sub>t</sub> = FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. <sup>(2)</sup> Включая CaO 0.34, ZrO<sub>2</sub> 1.07 и HfO<sub>2</sub> 0.27.<sup>(3, 4)</sup> Включая Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,79 и 0,05.<sup>(5)</sup> Включая Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,02, ZrO<sub>2</sub> 0,02 и HfO<sub>2</sub> 0,03. <sup>(6)</sup> Значения рассчитаны по стехиометрии; катионы Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> рассчитаны по методике Ercit et al. (1992) [24].

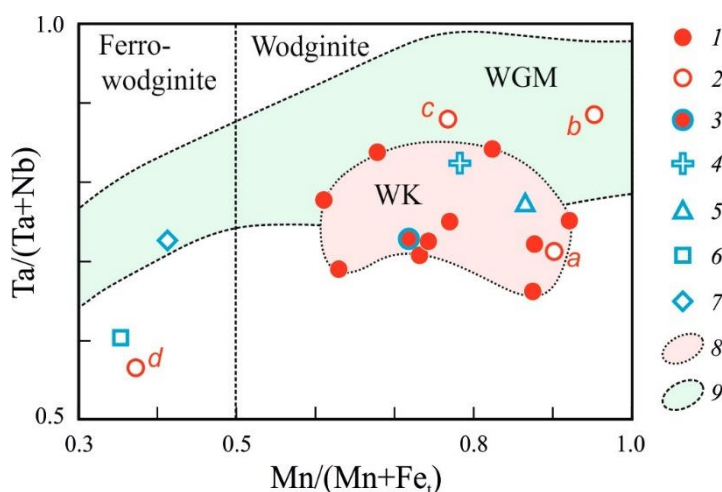


Рис. 3. Химические составы вольфрамсодержащего воджинита в Li-F гранитах Кестерского месторождения и других месторождений и минералов группы воджинита в мире, нанесенные на колумбитовый четырехугольник (атомные пропорции): 1 – Вольфрамсодержащий воджинит из Кестерского месторождения. 2 – Вольфрамсодержащий воджинит из других месторождений: а – Дацзишань, Китай (среднее из 2 проб) [12]; б – Кейвы, Кольский полуостров [3]; с – Пендалрас, Индия (среднее из 12 проб) [20]; д – Суншуган, Китай (среднее из 3 проб) [11]. 3 – «Вольфрамсодержащий воджинит» (среднее из 5 образцов) [19]. 4 – Воджинит (70 образцов) [5, 6, 10-13, 15]. 5 – Титановоджинит (7 образцов) [5, 6, 29]. 6 – Ферроводжинит (6 образцов) [8, 11]. 7 – Ферротитановоджинит (2 образца) [14]. 8 – Поля воджинита из Кестерского месторождения (WK). 9 – Поля минералов группы воджинита (МГВ) [30]. Составы приведены в табл. 1

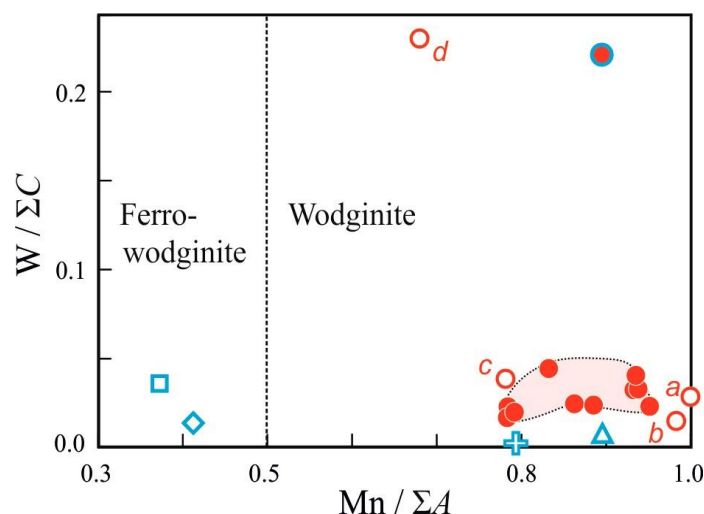


Рис. 4. Составы вольфрамсодержащего воджинита в Li-F гранитах Кестерского месторождения и других месторождений и минералов группы воджинита в мире в четырехугольнике классификации воджинита  $Mn/\Sigma A$  против  $W/\Sigma C$  (атомные пропорции).  $\Sigma A$ ,  $\Sigma C$  – суммы катионов в позициях A ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Li, Ca) и C (BTa, Nb, W). Условные обозначения см. на рис. 3

## 5. Обсуждение

### 5.1. Вольфрам в акцессорных минералах литий-фтористых гранитов Дальнего Востока России

В XX веке воджинит был известен как минерал, характерный для пегматитов. С 2002 года его стали находить в редкометалльных ЛФГ [4–6, 8, 11, 12, 15, 16]. Причинами позднего обнаружения воджинита в гранитах являются его незначительный размер (менее 100 мкм) и сходство с танталитом. В российских гранитах воджинит обнаружен только на Вознесенском месторождении (Приморье) [29].

В определенных условиях вольфрам может выступать как типичный элемент остаточных пегматитовых расплавов-растворов, что приводит к образованию вольфрамсодержащего воджинита в редкометалльных пегматитах [3]. В субсолидных условиях кристаллизации редкометалльно-гранитового расплава при обогащении его вольфрамом развиваются параллельно два эволюционных тренда: 1) manganocolumbite  $\rightarrow$  manganotantalite  $\rightarrow$  wodginite + titanowodginite  $\rightarrow$  cassiterite; 2) W-колумбит-танталит  $\rightarrow$  вольфрамооксиолит  $\rightarrow$  вольфрамит [6]. Отмеченное выше сходство воджинита месторождения Кестер с вольфрамоводжинитом и титановоджинитом доказывает, что в конкретных процессах минералогенеза эти тренды могут сливаться в один с образованием Ti- и W-содержащего воджинита: вольфрамсодержащий колумбит + вольфрамсодержащий танталит  $\rightarrow$  вольфрамооксиолит + титансодержащий воджинит + вольфрамсодержащий воджинит  $\rightarrow$  касситерит + вольфрамит.

Находка вольфрамсодержащего воджинита в LFG Кестерского месторождения расширяет список акцессорных минералов гранитов, обогащенных вольфрамом (вольфрамита, вольфрамооксиолита, колумбита, танталита-(Mn), микролита) [27]. Кроме того, подтверждена ранее отмеченная закономерность, а именно, вольфрамовая геохимическая специализация LFG Дальнего Востока России, выраженная в широком распространении вольфрамовых и вольфрамсодержащих акцессорных минералов [27, 31]. Воджинит Вознесенского месторождения на Дальнем Востоке также содержит около 1.9 %  $WO_3$  [29].

### 5.2. Изоморфизм воджинита и возможность выделения «вольфрамоводжинита»

Минералы группы воджинита (WGM),  $ABC_2O_8$  ( $Z=4$ ), выделяются среди тантало-ниобатов максимально упорядоченной слоистой структурой  $ABA - CCC - BAB$ , обусловленной присутствием катионов  $^{B}Sn^{4+}$ . Воджинит можно рассматривать как максимально упорядоченный оксиолит с увеличенной вчетверо элементарной ячейкой [24,32]. Состав компонентов WGM: A = ( $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , Li, Ca,  $\square$ ), B = ( $Sn^{4+}$ , Ti,  $Fe^{3+}$ , Ta, Sc, Zr), C = (Ta, Nb) [3, 19, 24]. Полиэлементный изоморфизм определяет выделение минеральных видов: воджинита  $MnSnTa_2O_8$ ; титановоджинита  $MnTiTa_2O_8$ ; ферроводжинита  $FeSnTa_2O_8$ ; ферротитановоджинита  $FeTiTa_2O_8$ ; (5) литиоводжинита  $LiTaTa_2O_8$ ; (6) танталоводжинита  $(Mn_{0.5}\square_{0.5})TaTa_2O_8$ .

В пегматитах Separated Rapids (Canada) найден еще один гипотетический минеральный вид «wolframowodginite». Но материала было недостаточно и минеральный вид не доказан [19]. «Вольфрамоводжинит» найден также в LFG месторождения Songshugang, Китай [Zhu et al., 2015]. Концентрация  $WO_3$  в «вольфрамоводжините» гранитов составляет в среднем 18,39 % (максимум 23,93 %) [11], в пегматитах – 16,01 % (до 34,63 %) [19]. «Вольфрамоводжинит» обогащен литием и уступает по его содержанию только литиеводжиниту:  $Li_2O$  0,21 (0,29) % в гранитах и 0,06 (0,16) % в пегматитах. Выявление воджинита с повышенным содержанием  $WO_3$  в гранитах Китая, Испании [12,13] и в пегматитах из России и Индии [3,20] подтверждает возможность выделения нового минерала «вольфрамоводжинит» (табл. 1).

Экспериментально зафиксировано родство структуры воджинита и вольфрамита [33]. Наличие элементов строения вольфрамита и вольфрамоиксиолита в структуре воджинита отмечали [24]. Сделан вывод об одинаковой кристаллохимической роли Sn и W в слоистой структуре иксиолита, лежащей в основе структуры воджинита [3]. Воджинит содержит вольфрам в позиции C, где доминируют Ta и Nb, образующие слои октаэдров  $NbO_6$  и  $TaO_6$  – наиболее стабильный элемент структуры WGM. Залогом высокоупорядоченной структуры воджинита является преобладание неискаженных Ta–O октаэдров [3]. Изоморфизм Ta  $\leftrightarrow$  Nb ограничен величиной 8 катионов на ф.е. [Ercit et al., 1992b]. Установлена корреляция содержаний  $WO_3$  и  $(FeO+Fe_2O_3)$  [20, 12, 13]. 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:  $2{}^A[Li^+] + 2{}^A[Mn^{2+}] \leftrightarrow {}^C[W^{6+}]$  [19] (рис. 3 и 4; табл. 1).

В воджините месторождения Кестер содержание  $WO_3$  составляет 1.23–3.33 %. Это позволяет включить его в приведенный список вольфрамсодержащих воджинитов. Воджинит характеризуется дефицитом олова, который не является препятствием для кристаллизации воджинита и может компенсироваться примесями Ti, W,  $Fe^{3+}$ . Точки «вольфрамоводжинита» и вольфрамсодержащего воджинита месторождения Кестер частично находятся в поле минералов группы воджинита и расширяют это поле (рис. 3). Как и отмеченные находки вольфрамсодержащего воджинита, описанный минерал из Якутии подтверждает возможность выделения «вольфрамоводжинита» (табл. 1).

### 5.3. «Вольфрамоводжинит» как индикатор позднемагматической стадии кристаллизации пегматитов и гранитов

МГВ служат индикаторами редкометалльного петрогенеза и признаны маркерами позднемагматического этапа кристаллизации Li-F гранитов и пегматитов [3, 6, 29]. Вольфрам, наряду с оловом, является типичным элементом остаточных редкометалльных расплавов и изоморфно замещает в позднемагматическом воджините ниобий (табл. 1) [3, 11, 19]. Вольфрамсодержащий воджинит возникает из обогащенной F, Mn, Ta, Sn, W магмы в результате предельного магматического фракционирования до экстремальных значений Ta/(Ta+Nb) и Mn/(Mn+Fe) [4, 11, 15, 19, 34] (рис. 3 и 4). Экспериментально установлено, что воджинит кристаллизуется из гранитовой магмы при температуре 700–800°C [34], или из солевого («гидросиликатного») расплава, обогащенного Ta и Sn [12].

Эволюция редкометалльно-гранитовой магмы определяет формирование стандартной последовательности тантало-ниобатов: колумбит-(Fe)  $\rightarrow$  колумбит-(Mn)  $\rightarrow$  танталит-(Mn)  $\rightarrow$  воджинит  $\rightarrow$  микролит  $\rightarrow$  касситерит [3,11,19,30]. В гранитах Кестерского месторождения эта последовательность наблюдается в полном виде. В апикальных частях интрузии LFG наблюдается концентрация Mn-Ta-Sn-W минералов [23]. Воджинит входит в состав руд Ta, Sn, Li, W Кестерского и Вознесенского месторождений Дальнего Востока России [29].

В литературе описаны два главных парагенезиса воджинита: 1) микровключения в касситерите – результат распада твердого раствора Ta-содержащего касситерита и 2) ассоциация с колумбитом, танталитом, микролитом и касситеритом – результат прямой кристаллизации из редкометалльного расплава. В Кестерском месторождении найдены оба парагенезиса. Воджинит первого типа, заключенный в касситерите, не содержит примесь вольфрама. Вольфрамсодержащий воджинит второго типа формируется синхронно с танталитом-(Mn), так как образует агрегат танталита с вкраплениями воджинита (около 5 %) (рис. 2).

В субсолидусных условиях кристаллизации редкометалльно-гранитового расплава при обогащении его вольфрамом развиваются параллельно два тренда: (1) columbite-(Mn) → tantalite-(Mn) → wodginite + titanowodginite → cassiterite; (2) W-содержащий колумбит-танталит → вольфрамооксиолит → вольфрамит [6]. На Кестерском месторождении эти тренды объединились в один: W-содержащий колумбит-(Fe) + W-содержащий танталит-(Mn) → вольфрамооксиолит + W-содержащий воджинит → касситерит + вольфрамит. Таким образом, якутский вольфрамсодержащий воджинит служит примером редкого гетеровалентного изоморфизма и является индикатором олово-танталоносных редкометалльных гранитов и пегматитов. Возможность такого изоморфизма определяется комплексным составом минералообразующей редкометалльной магмы и свойствами структуры воджинита, допускающей сосуществование элементов переменной валентности (Mn, Fe, Sn, W, Ti).

## 6. Выводы

Выявление вольфрамсодержащего воджинита на Кестерском месторождении подтверждает ранее установленную закономерность, а именно, вольфрамовую геохимическую специализацию Li-F гранитов Дальнего Востока России, выраженную в широком распространении вольфрамовых и вольфрамсодержащих акцессорных минералов.

Находка в Якутии воджинита с повышенным содержанием WO<sub>3</sub> в совокупности с находками аналогичного минерала в гранитах Китая, Испании, в пегматитах Канады, России, Индии подтверждает возможность выделения нового минерала «вольфрамводжинита».

Вольфрамсодержащий воджинит служит индикатором олово-танталоносных редкометалльных гранитов и пегматитов.

**Вклад авторов:** концептуализация, В.И.А.; методология, В.И.А.; программное обеспечение, В.И.А.; валидация, В.И.А.; формальный анализ, В.И.А.; исследование, В.И.А.; ресурсы, В.И.А.; обработка данных, В.И.А. и И.В.А.; написание – подготовка первоначального варианта, В.И.А.; написание – рецензирование и редактирование, И.В.А.; визуализация, В.И.А. и И.В.А. Все авторы прочитали и согласились с опубликованным вариантом рукописи.

**Финансирование:** исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-15-50064).

**Заявление Совета по институциональному надзору:** не применимо.

**Заявление об информированном согласии:** не применимо.

**Заявление о доступности данных:** данные недоступны из-за ограничений конфиденциальности.

**Благодарности:** авторы выражают благодарность Санкт-Петербургскому горному университету за проведение аналитических исследований.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Blengini, G.A.; Latunussa, C.; Eynard, U.; de Matos, C.T.; Wittmer, D.; Georgitzikis, K.; Claudiu, P.; Samuel, C.; Lucia, M.; Manuela, U.; et al. *Study on EU's of Critical Raw Materials*; Final Report; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2020; 158p. <http://doi.org/10.2873/11619>
- Ercit, T.S.; Černý, P.; Hawthorne, F.C. The wodginite group. III. Classification and new species. *Can. Mineral.* 1992, 30, 633–638.
- Voloshin, A.V. *Tantalo-Niobates. Taxonomy, Crystal Chemistry and Evolution of Mineral Formation in Granite Pegmatites*; Nauka: Saint Petersburg, Russia, 1993; 298p. (In Russian)
- Melcher, F.; Graupner, T.; Gabler, H.E.; Sitnikova, M.; Oberthur, T.; Gerdes, A.; Badanina, E.; Chudy, T. Mineralogical and chemical evolution of tantalum-(niobium-tin) mineralisation in pegmatites and granites. Part 2: Worldwide examples (excluding Africa) and an overview of global metallogenetic patterns. *Ore Geol. Rev.* 2017, 89, 946–987. <http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.03.014>
- Huang, X.L.; Wang, R.C.; Chen, X.M.; Hu, H.; Liu, C.S. Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi Province, southern China. *Can. Mineral.* 2002, 40, 1047–1068. <http://doi.org/10.2113/gscanmin.40.4.1047>
- Kesraoui, M.; Nedjari, S. Contrasting evolution of low-P rare metal granites from two different terranes in the Hoggar area, Algeria. *J. Afr. Earth Sci.* 2002, 34, 247–257. [http://doi.org/10.1016/S0899-5362\(02\)00023-4](http://doi.org/10.1016/S0899-5362(02)00023-4)
- Bouabssa, L.; Marignac, C.; Chabbi, R.; Cuney, M. The Filfila (NE Algeria) topaz-bearing granites and their rare metal minerals: Petrologic and metallogenic implications. *J. Afr. Earth Sci.* 2010, 56, 107–113. <http://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2009.05.008>
- René, M.; Škoda, R. Nb-Ta-Ti oxides fractionation in rare-metal granites: Krásno-Horní Slavkov ore district, Czech Republic. *Mineral. Petrol.* 2011, 103, 37–48. <http://doi.org/10.1007/s00710-011-0152-z>

9. Küster, D. Granitoid-hosted Ta mineralization in the Arabian–Nubian Shield: Ore deposit types, tectono-metallogenetic setting and petrogenetic framework. *Ore Geol. Rev.* 2009, 35, 68–86. <http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.09.008>
10. Gaafar, I. Geophysical mapping, geochemical evidence and mineralogy for Nuweibi rare metal albite granite, Eastern Desert, Egypt. *Open J. Geol.* 2014, 4, 108–136. <http://doi.org/10.4236/ojg.2014.44010>
11. Zhu, Z.Y.; Wang, R.C.; Che, X.D.; Zhu, J.C.; Wei, X.L.; Huang, X. Magmatic–hydrothermal rare-element mineralization in the Songshugang granite (northeastern Jiangxi, China): Insights from an electron-microprobe study of Nb–Ta–Zr minerals. *Ore Geol. Rev.* 2015, 65, 749–760. <http://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.07.021>
12. Wu, M.; Samson, I.M.; Zhang, D. Textural and Chemical Constraints on the Formation of Disseminated Granite-hosted W-Ta-Nb Mineralization at the Dajishan Deposit, Nanling Range, Southeastern China. *Econ. Geol.* 2017, 112, 855–887. <http://doi.org/10.2113/econgeo.112.4.855>
13. Alfonso, P.; Hamid, S.A.; Garcia-Valles, M.; Llorens, T.; Moro, F.J.L.; Tomasa, O.; Calvo, D.; Guasch, E.; Anticoi, H.; Oliva, J.; et al. Textural and mineral-chemistry constraints on columbite-group minerals in the Penouta deposit: Evidence from magmatic and fluid-related processes. *Mineral. Mag.* 2018, 82, 199–222. <http://doi.org/10.1180/minmag.2017.081.107>
14. Tian, E.; Wang, R.; Xie, L.; Che, X.; Zhang, R. Mineralogy and geochemistry of the newly discovered Late Mesozoic granitepegmatite and associated Sn-Nb-Ta-Be mineralization in the Miao'er-shan-Yuechengling composite batholith, northern Guangxi, South China. *J. Asian Earth Sci.* 2020, 190, 104149. <http://doi.org/10.1016/j.jseaes.2019.104149>
15. Moussa, H.E.; Asimow, P.D.; Azer, M.K.; Maaty, M.A.; Akarish, A.I.M.; Yanni, N.N.; Mubarak, H.S.; Wilner, M.J.; Elsagheer, M.A. Magmatic and hydrothermal evolution of highly-fractionated rare-metal granites at Gabal Nuweibi, Eastern Desert, Egypt. *Lithos* 2021, 400, 106405. <http://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106405>
16. Pollard, P.J. The Yichun Ta-Sn-Li deposit, South China: Evidence for extreme chemical fractionation in F-Li-P-Rich Magma. *Econ. Geol.* 2021, 116, 453–469. <http://doi.org/10.5382/econgeo.4801>
17. Jacobson, M. Where of Mineral Names: Wodginite, Wodgina, Abydos Station, Western Australia. *Rocks Miner.* 2021, 96, 264–269. <http://doi.org/10.1080/00357529.2021.1875752>
18. Khodyreva, A.I.; Kashaev, A.A. About wodginite from pegmatites of Eastern Sayan. In *Issues of Mineralogy and Geochemistry of Deposits of Eastern Siberia*; The Institute of geochemistry SB Academy of Sciences of the USSR: Irkutsk, Russia, 1973; pp. 3–12.
19. Tindle, A.G.; Brearks, F.W.; Webb, P. Wodginite-group minerals from the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, northwestern Ontario. *Can. Mineral.* 1998, 36, 637–658.
20. Sarbajna, C.; Babu, G.N.; Rajagopalan, V.; Viswanathan, R. Mineralogical and chemical characterization of wodginite from pegmatite of Pendaras, Bastar district, Chattisgarh, India. *Indian Mineral.* 2010, 44, 152–165.
21. Trunilina, V.A.; Orlov, Y.S.; Zaitsev, A.I.; Roev, S.P. High-phosphorous lithium-fluorine granites of eastern Yakutia (Verkhoyansk-Kolyma orogenic region). *Russ. J. Pac. Geol.* 2019, 13, 82–98. <http://doi.org/10.1134/S1819714019010068>
22. Alekseev, V.I.; Marin, Y.B. On the Genesis of “White Granite” from the Kester Harpolith, Arga–Ynnakh–Khaya Pluton, East Yakutia. *Geol. Ore Depos.* 2020, 62, 719–730. <http://doi.org/10.1134/S1075701520080024>
23. Alekseev, V.I.; Marin, Y.B. Columbite–Tantalite of the Kester Deposit (Eastern Yakutia). *Russ. J. Pac. Geol.* 2022, 16, 161–171. <http://doi.org/10.1134/S1819714022020026>
24. Ercit, T.S.; Černý, P.; Hawthorne, F.C.; McCammon, C.A. The wodginite group. II. Crystal chemistry. *Can. Mineral.* 1992, 30, 613–631.
25. Alekseev, V.I.; Marin, Y.B. Structural and Chemical Heterogeneity of Natural Crystals and Microgeochemical Line of Research in Ontogeny of Minerals. *Geol. Ore Depos.* 2012, 54, 589–601. <http://doi.org/10.1134/S1075701512080028>
26. Marin, Y.B. On Mineralogical Studies and the Use of Mineralogical Information in Solving Petro- and Ore Genesis Problems. *Geol. Ore Depos.* 2021, 63, 625–633. <http://doi.org/10.1134/S1075701521070059>
27. Alekseev, V.I.; Marin, Y.B.; Galankina, O.L. Wolframoixiolite in Lithium–Fluorine Granites of the Arga–Ynnakh–Khaya Pluton, Yakutia. *Geol. Ore Depos.* 2020, 62, 629–637. <http://doi.org/10.1134/S1075701520070028>
28. Warr, L.N. IMA–CNMNC approved mineral symbols. *Mineral. Mag.* 2021, 85, 291–320. <http://doi.org/10.1180/mgm.2021.43>
29. Rub, A.K.; Rub, M.G. *Rare-Metal Granites of PRIMORYE*; VIMS: Moscow, Russia, 2006; 86p. (In Russian)
30. Cerny, P.; Ercit, T.S. Mineralogy of niobium and tantalum: Crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In *Lanthanides, Tantalum and Niobium*; Moller, P., Cerny, P., Saupe, F., Eds.; Springer: Berlin, Germany; New York, NY, USA, 1989; pp. 27–79.
31. Alekseev, V.I.; Marin, Y.B. Tungsten Accessory Minerals in Lithium–Fluoric Granites of the Russian Far East. *Dokl. Earth Sci.* 2014, 458, 1161–1164. <http://doi.org/10.1134/S1028334X14090244>
32. Kinast, É.J.; Isnard, O.; Cunha, J.; Vasconcellos, M.A.; Santos, C.D. A new approach for the determination of multiple cation locations and ordering, using the example of natural and heat-treated columbites. *J. Appl. Crystallogr.* 2011, 44, 738–746. <http://doi.org/10.1107/S0021889811023211>
33. Esmaeilzadeh, S.; Grins, J. Meta-stable phases in the Mn-Ta-O system. *Solid State Sci.* 2002, 4, 117–123. [http://doi.org/10.1016/S1293-2558\(01\)01216-X](http://doi.org/10.1016/S1293-2558(01)01216-X)
34. McNeil, A.G.; Linnen, R.L.; Flemming, R.L. Solubility of wodginite, titanowodginite, microlite, pyrochlore, columbite-(Mn) and tantalite-(Mn) in flux-rich haplogranitic melts between 700\_ and 850\_ C and 200 MPa. *Lithos* 2020, 352–353, 105239. <http://doi.org/10.1016/j.lithos.2019.105239>