

УДК 549.5+552.322(925.2)

Иртышит — новый минерал из гранитных пегматитов *

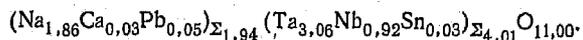
А. В. Волошин, Я. А. Пахомовский, Л. В. Булгак, Г. А. Перлина

Обнаружен в гранитных пегматитах Восточного Казахстана в ассоциации с литиотантитом, мангантанталитом и касситеритом в виде прожилков в торолите, а также в виде зерен неправильной формы по границе литиотантита и икснолита. Размеры выделений 0,02—0,2 мм. Бесцветный, прозрачный. Блеск алмазный. Спайность отсутствует. В отраженном свете обладает анизотропией и двуотражением, плеохроизм отсутствует. В ультрафиолетовом свете не люминесцирует, а в катодных лучах светится ярким желто-зеленым цветом. Гексагональный, пространственная группа $P6_3/m-C^2_{6h}$ или $P6_3-C_6^6$, $a=0,6231$, $c=3,677$ нм, $z=6$. Химический состав: Na_2O —6,62, CaO —0,17, PbO —1,23, Ta_2O_5 —77,63, Nb_2O_5 —14,02, SnO_2 —0,56, сумма 100,23 мас. %. Идеальная формула минерала $Na_2(Ta, Nb)_4O_{11}$. Назван минерал по месту своего нахождения (р. Иртыш, Восточный Казахстан).

Впервые минерал обнаружен в участках измененного торолита из гранитных пегматитов Восточного Казахстана, где он образует прожилки, секущие торолит (рис. 1 и 2), и находится в ассоциации с литиотантитом, мангантанталитом и касситеритом (коллекция Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана АН СССР, обр. 43776). При дальнейшем изучении образцов из пегматитов Восточного Казахстана обнаружен минерал в ассоциации без торолита, где иртышит образовал зерна неправильной формы по границе выделений икснолита и литиотантита. Прожилки в торолите достигают 0,2 мм в длину при толщине 0,02—0,03 мм, зерна минерала — 0,05—0,02 мм.

Минерал бесцветный, прозрачный, блеск алмазный. Спайность и отдельность отсутствуют, хрупкий, излом неровный. В ультрафиолетовом свете люминесценцией не обладает, а в катодных лучах светится ярким желто-зеленым цветом. Твердость при нагрузке 20 г (VHN_{20})—1190, при нагрузке 40 г (VHN_{40})—1030 кГ/мм². Из-за малой величины зерен плотность не определялась, рассчитанная плотность 7,03 г/см³. В отраженном свете минерал обладает анизотропией и двуотражением, плеохроизм не обнаружен. Величина отражения для разных длин волн R_1 и R_2 (стандарт — металлический кремний, плоскость 111, измерения выполнены на воздухе): 486 нм — 19,0; 18,0 %; 553 нм — 19,5; 18,6; 589 нм — 19,6; 18,9; 656 нм — 18,7; 18,5 %. Величины отражения и твердости определялись по методике, описанной в работе [1].

Результаты микрозондовых анализов минерала в сравнении с таковыми натротантита приведены в табл. 1. Кроме указанных в таблице, другие элементы с атомным номером больше 11 в минерале не обнаружены. F не установлен. Эмпирическая формула, рассчитанная на 11 атомов кислорода —



Идеальная формула минерала — $Na_2(Ta, Nb)_4O_{11}$.

Рентгенограмма порошка минерала приведена в табл. 2 наряду с рентгенограммой синтетического $CaTa_4O_{11}$ [4]. При сравнении этих рентгенограмм видна и их близость, и существенные различия, что прежде всего выражается в количестве отражений при больших углах. Рентгенограмма порошка минерала не имеет общности с таковой для синтетического соединения $Na_2O \cdot 2Ta_2O_5$ [5, 8]. Неоднозначный литературный материал по фазам в системе $Na_2O-Ta_2O_5$ нуждается в критическом рассмотрении. Прежде всего важный и существенный недостаток всех приводимых сведений по рентгеномет-

* Минерал рассмотрен и утвержден Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО 3 апреля 1984 г. и Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 5 июня 1984 г.

рическим характеристикам для синтетических фаз в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ — отсутствие анализа химического состава этих фаз. Анализы их в подавляющем большинстве не проводились и формулы соединений устанавливались только по соотношению компонентов (Na_2O и Ta_2O_5), участвовавших и не участвовавших в реакции. Многофазность продуктов реакции подтвердилась экспериментами А. Рейсмана [9], зафиксировавшего образование твердых метастабильных фаз $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, получающихся в зависимости от соотношения исходных смесей. Соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ рассматривалось

им как искаженная перовскитовая решетка (тип бронзы), а рентгенограмма индиферировалась на основании ромбической ячейки. Соединение $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ также рассматривалось как структура бронзы, однако рентгенограмма его не приведена. Позднее, в 1967 г., С. Андерсоном [3] также синтезированы $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, первое из которых рассматривалось как подобное по структуре калий-вольфрамовой бронзе, а второе индиферировано в моноклинной ячейке. Автором отмечался дефицит натрия в соединении $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$, что объяснялось возможностью замены части кислорода группами OH. Рентгенограмма этого соединения оказалась близкой и, пожалуй, идентичной натротантиту — NaTa_3O_8 , т. е. соотношению $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Ta}_2\text{O}_5$ и, по-видимому, этим, а не присутствием групп OH, и обусловлен дефицит натрия. При изучении структур $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$

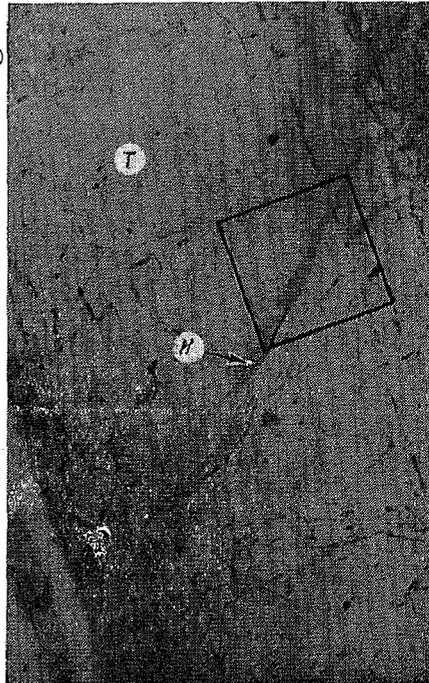


Рис. 1. Прожилки иртышита (И) в торолите (Т). Отраженный поляризованный свет, ув. 160.

и $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ Л. Янберг [6] показала однотипность мотива построения их структурной модели: чередование слоев, соединенных ребрами пентагональных дипирамид тантала и ниобия со слоями, в которых тантал (или ниобий) располагается в октаэдрической

Таблица 1. Химический состав иртышита (1—3) и натротантита (4), мас. %

Компоненты	1	2	3			4
			Содержание, мас. %	AK_k	K_k	
Na_2O	6,43	6,32	6,62	0,2136	1,86	4,69
CaO	0,26	0,16	0,17	0,0030	0,03	0,08
PbO	0,00	0,00	1,23	0,0055	0,05	0,87
Ta_2O_5	81,67	80,69	77,63	0,3514	3,06	91,26
Nb_2O_5	10,16	12,03	14,02	0,1055	0,92	2,71
SnO_2	0,61	0,56	0,56	0,0037	0,03	0,00
MnO	0,00	0,04	0,00	—	—	0,00
Сумма	99,13	99,80	100,23			99,61

Примечание. 1, 2 — обособления по границе иксолита и литиотантита; 3 — прожилки в торолите; 4 — по работе [1]. AK_k — атомное количество катионов, K_k — коэффициенты атомов, рассчитанные на 11 атомов кислорода. Анализы выполнены на микрозонде MS-46 «КАМЕКА», ускоряющее напряжение 15 кВ (Pb — 25 кВ), ток зонда 30 нА; аналитические линии для Na, Ca, Mn — K_α , Pb, Ta, Nb, Sn — L_α ; эталоны на Na — лоренценит, Ca — диопсид, Mn — синтетический MnCo_3 , Ta, Nb, Sn — металлы, Pb — синтетическое соединение PbSe. Минералы проанализированы в нескольких образцах не менее, чем в 10 точках (время одного измерения 10 с) на каждом образце. Пересчет относительных интенсивностей на концентрации выполнен на ЭВМ «Наири-2» по оригинальной программе [2]. Ошибка определения Na, Ta, Nb — 1 отн. %, Pb, Ca, Mn, Sn — 2 отн. %.

координ
вершин
Если сл
нии оси
тагонали
жение с

тог
N
ис
т
к
р
с
г
r
A
ч
м
т
д

A

координации, а кальций (или натрий) находится в восьмивершинниках (или семи-вершинниках).

Если слои октаэдров тантала и полиэдров кальция располагаются строго в направлении оси «с» $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$, то подобные слои натрия и ниобия накладываются на слои пентагональных дипирамид ниобия со смещением, что вызывает общее моноклинное искажение структуры $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ по сравнению с гексагональной ячейкой $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$. Кроме

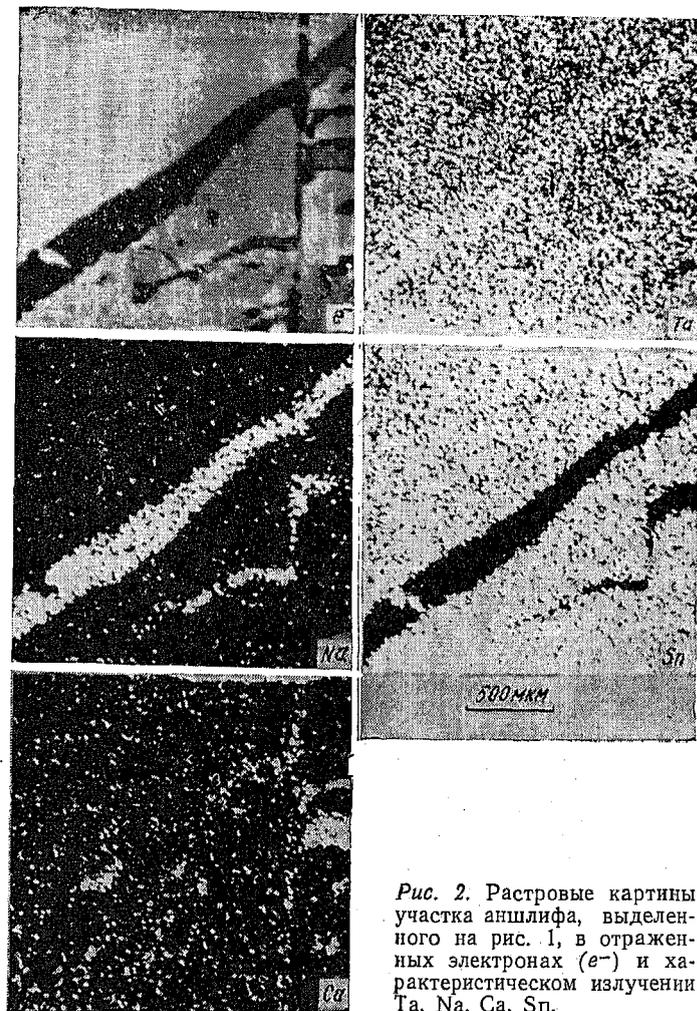


Рис. 2. Растровые картины участка шлифа, выделенного на рис. 1, в отраженных электронах (e^-) и характеристическом излучении Ta, Na, Ca, Sn.

того, Л. Янберг показана морфотропность $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$ и $\text{CaNb}_4\text{O}_{11}$, а также $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ и $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ [7]. Общий мотив построения структур рассматриваемых соединений — слоистый, обусловленный чередованием двух типов слоев, образованных полиэдрами тантала и ниобия разной координации, строгое положение кальция и натрия в слоях только октаэдрического окружения тантала (или ниобия) обуславливает большую схожесть рентгенограмм этих соединений, и без точного аналитического контроля состава рассматривать их идентичность невозможно.

На основании экспериментальных данных, приведенных в работе [5], рентгенограмма соединения $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{Ta}_2\text{O}_5$ проиндексирована в гексагональной ячейке с параметрами $a=0,6208$ и $c=3,6659$ нм. В таком виде она попала в картотеку JCPDS [8]. Анализ соединения не производился. При изучении натротантита [1] нами показано, что эта рентгенограмма идентична ему, но более благоприятно она индексировалась в моноклинной ячейке. По этой причине нами отмечено несоответствие состава и структуры соединения, приведенного в картотеке JCPDS. О такой же некорректности приводимых данных свидетельствует и ссылка Л. Янберг [6] на существенное различие ее

Таблица 2. Межплоскостные расстояния иртышита, нм

Иртышит				CaTa ₄ O ₁₁ [4]		
<i>l</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{расч}	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
7	0,613	0,6128	006	60	0,615	002
1	0,541	0,5396	100	60	0,537	100
6	0,518	0,5178	102			
1	0,496	0,4939	103	20	0,492	101
2	0,463	{ 0,4596 0,4654 }	{ 008 104 }			
1	0,350	0,3499	108	40	0,404	102
				40	0,325	103
9	0,3082	{ 0,3104 0,3072 0,3064 }	{ 111 112 0.0.12 }	80	0,306	004
10	0,3029	{ 0,3099 0,3019 }	{ 1.0.10 113 }	100	0,300	111
1	0,2931	0,2951	114			
1	0,2882	0,2869	115			
9	0,2780	0,2777	116	100	0,277	112
1	0,2591	0,2589	204	10	0,267	104
6	0,2480	0,2477	119	10	0,262	201
1	0,2323	0,2327	208	80	0,247	202;113
1	0,2252	0,2251	209	10	0,224	203;105
3	0,2043	{ 0,2043 0,2040 }	{ 0.0.18 210 }	40	0,204	006;204
1	0,1970	0,1965	2.1.15	20	0,200	211
4	0,1929	{ 0,1935 0,1926 }	{ 216 1.1.15 }	60	0,192	212;115
4	0,1802	0,1799	300	40	0,181	205;213
1	0,1754	0,1751	0.0.21	40	0,179	300;301
4	0,1709	0,1708	1.1.18	40	0,172	302
				60	0,171	116
				10	0,166	107
				10	0,162	206
1	0,1604	0,1599	0.0.23	10	0,156	215
4p	0,1553	{ 0,1556 0,1552 0,1551 }	{ 221 222 3.0.12 }	80	0,155	220;222
2	0,1530	{ 0,1532 0,1526 }	{ 0.0.24 1.1.21 }	60	0,153	221;008
2	0,1510	0,1510	226	40	0,1506	310
2	0,1496	{ 0,1497 0,1495 }	{ 310 311 }			
1	0,1458	0,1456	229			
1	0,1383	0,1383	3.0.17			
1	0,1365	{ 0,1366 0,1364 }	{ 3.1.11 2.2.13 }			
1	0,1349	{ 0,1349 0,1348 }	{ 400 401 }			
1	0,1315	0,1315	2.2.15			
1	0,1244	0,1248	1.1.27			
3p	0,1167	{ 0,1168 0,1166 }	{ 414 3.0.24 }			
2p	0,1158	{ 0,1158 0,1156 }	{ 1.0.31 416 }			
1	0,1140	0,1138	3.1.21			
1	0,1133	{ 0,1133 0,1131 }	{ 2.1.27 419 }			
1	0,1116	0,1116	2.0.30			
1	0,1074	0,1074	4.1.14;3.2.17			
1	0,1060	0,1059	3.2.18			
1	0,1055	0,1057	507			
1	0,1048	0,1048	4.1.16			
1	0,1024	0,1024	336			

Примечание. Условия съемки: камера РКУ, 114,6 мм, Fe-излучение без фильтра, внутренний стандарт — NaCl; p — размытые линии.

данных по
фазы, полу
сагональн
удовлетво
погасаний.
группа P6
Указанной
тельный а
При
ристике
ставили:
От
но и сод
бия, а т
свете).
Ми
Восточн
Эт
А. Е. Ф
SUMM
stan in
terite.
Optical
Hexag
sition:
100.23
river

1. В
т
о
2. К
в
3. 2
4.
5.
6.
7.
8.
9.
10.
Г

данных по $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ и данных С. Д. Уистона и А. Дж. Смита [10]. Порошкограмма фазы, полученной Л. Янберг, проиндексирована ею в тригональной системе, $R\bar{3}c$, с гексагональными параметрами $a=0,6209$ и $c=3,6618$ нм. С этими параметрами вполне удовлетворительно индексируется и рентгенограмма иртышита, однако без характерных погасаний. Поэтому для иртышита принята гексагональная сингония и пространственная группа $P6_3/m-C_{6h}^2$ или $P6_3-C_6^6$. К сожалению, рентгенограмма порошка $\text{Na}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ в указанной работе Л. Янберг отсутствует, что не дает нам возможности провести сравнительный анализ характеристик этого соединения и иртышита.

Приведенные выше кристаллографические данные приняты за основу при характеристике иртышита, параметры его ячейки, уточненные по рентгенограмме порошка, составили: $a=0,6231$ (5), $c=3,677$ (2) нм, $V=1,236$ (1) нм³, $Z=6$.

От натротантита иртышит отличается не только рентгенометрическими данными, но и содержанием натрия и соответственно отношением натрия к сумме тантала и ниобия, а также рядом физических свойств (прежде всего, поведением в отраженном свете).

Минерал назван иртышитом (irtyshite) по месту своего нахождения (р. Иртыш, Восточный Казахстан).

Эталонные образцы с минералом находятся в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР, Москва.

SUMMARY. The mineral named irtyshy is found in granite pegmatites from East Kazakhstan in the association with thoreaulite, lithiotantite, manganotantalite, ixiolite and cassiterite. The size is 0.02-0.2 mm. Colourless, transparent, adamantine lustre. No cleavage. Optically anisotropic. No pleochroism. It gives off yellow-green cathodoluminescence. Hexagonal, space group: $P6_3/m$ or $P6_3$, $a=0.6231$, $c=3.677$ nm, $Z=6$. Chemical composition: Na_2O —6.62, CaO —0.17, PbO —1.23, Ta_2O_5 —77.63, Nb_2O_5 —14.02, SnO_2 —0.56, sum 100.23 %. The ideal mineral formula is $\text{Na}_2(\text{Ta}, \text{Nb})_4\text{O}_{11}$. The mineral is named after the river Irtysh in East Kazakhstan.

1. Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П. Алюмотантит и натротантит — новые минералы тантала в гранитных пегматитах.— Зап. Всесоюз. минерал. о-ва, 1981, 110, вып. 3, с. 338—345.
2. Кравченко-Бережной Р. А., Медведева Э. М., Пахомовский Я. А. и др. Использование ЭВМ в количественном рентгеновском микроанализе.— Завод. лаб., 1976, № 9, с. 1081—1082.
3. Andersson S. Phase analysis studies on the NaNbO_3 — Nb_2O_5 , NaF — Nb_2O_5 , NaNbO_3 — Nb_2O_5 — H_2O system.— Acta Chem. Scand., 1967, 21, N 7, p. 1777—1782.
4. ASTM. Fifteenth set, 1965, card. 15—679.
5. Chaminade J.-P., Pouchard M., Hagenmuller P. Tantalates et oxyfluorotantalates de sodium.— Revue Chem. Miner., 1972, 9, N 4, p. 381—402.
6. Jahnberg L. Crystal structures of $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ and $\text{CaTa}_4\text{O}_{11}$.— J. Solid State Chem., 1970, 1, p. 454—462.
7. Jahnberg L. A series of structures based on stacking of α - U_3O_8 -type layers of MO_7 pentagonal bipyramids.— Mat. Res. Bull., 1981, 16, p. 513—518.
8. JCPDS. Set 25, 1975, card. 25—862.
9. Reisman A. Compound repetition in oxide systems. Solid phases in the system Li_2O — Ta_2O_5 and Na_2O — Ta_2O_5 .— J. Phys. Chem., 1962, 66, N 1, p. 15—21.
10. Whiston C. D., Smith A. J. Double oxides containing niobium or tantalum. I. Systems including alkali metals.— Acta crystallogr., 1965, 19, p. 169—173.

Геологический институт КолФАН СССР, Апатиты

Поступила 16.11.84