

УДК 549.5+552.322.2 (925.2)

А. В. Волошин, Я. А. Пахомовский, А. Ю. Бахчисарайцев

**Литиоводжинит — новый минерал группы воджинит из гранитных пегматитов Восточного Казахстана \***

Обнаружен в гранитных пегматитах Восточного Казахстана в ассоциации с воджинитом, иксиолитом, симпсонитом и микролитом. Размер выделений до 5 мм. Цвет минерала от темно-розового до красного. В отраженном свете серовато-белый, двуотражение слабое, проявляет характерное полисинтетическое двойникование. Плотность 7,5 (изм.), 7,74 г/см<sup>3</sup> (выч.). Коэффициенты отражения для разных длин волн: 14,1, 13,0 % (486 нм); 14,0 12,9 (553 нм); 14,3, 13,0 (589 нм); 14,0, 12,5 % (656 нм). Химический состав: Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 85,06; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9,33; SnO<sub>2</sub> 1,66; MnO 2,02; FeO 0,07; Li<sub>2</sub>O 1,76; сумма 99,90 мас. %. Идеальная формула LiTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Изоструктурен с воджинитом. Моноклинный, пространственная группа *C2/c*, *a*=0,9441 (3) нм, *b*=1,1516 (4), *c*=0,5062 (2) нм;  $\beta=91,06(8)^\circ$ , *V*=0,5499 (8) нм<sup>3</sup>; *Z*=4. Минерал назван соответственно номенклатуре группы воджинита.

Новый танталат лития обнаружен в образцах воджинита с иксиолитом в альбитовых зонах гранитных пегматитов Восточного Казахстана и назван литиоводжинитом (lithiowodginite) в соответствии с принадлежностью его к группе воджинита и по химическому элементу (литий), определяющему видовое отличие минерала.

Содержащие минерал образцы представляют собой обособления красно-бурого цвета размером в несколько сантиметров, поверхность которых покрыта гранными формами воджинита, слагающего наружную зону обособлений. Последняя обычно состоит из разноориентированных блоков воджинита, в которых иногда проявляется двойникование типа «песочных часов». Внутренние участки обособлений размером до 5 мм образованы литиоводжинитом с характерным полисинтетическим двойникованием (рис. 1). В полированных шлифах тонкая полосчатая структура минерала в случае, когда она обусловлена колебаниями содержания марганца и олова, наблюдается также в растровом изображении (рис. 2). Вблизи границы с литиоводжинитом воджинит нередко переходит в иксиолит. Иногда в этой пограничной зоне отмечается иртышит. В некоторых образцах в выделениях литиоводжинита имеются реликты симпсонита (рис. 3).

Литиоводжинит окрашен в темно-розовый до красного цвет, полупрозрачный, в тонких сколах просвечивает. Цвет порошка бледно-розовый. Блеск алмазный. Излом неровный, хрупкий. Спайность отсутствует. Твердость 5-6, твердость, определенная на микроскопе «Neophot-2» с помощью приспособления *mp-100* при нагрузке 40 г, составляет 9,8·1050 МПа (9,8(1010—1080) МПа). Плотность, измеренная пикнометрическим методом, 7,5 (2), а рассчитанная на объем ячейки, — 7,74 (1) г/см<sup>3</sup>. В ультрафиолетовом свете и катодных лучах минерал не люминесцирует.

По оптическим свойствам литиоводжинит близок к воджиниту. В отраженном свете серовато-белый, без плеохроизма, обладает слабым двуотражением и сильно выраженной анизотропией. Коэффициенты отражения (*R*<sub>1</sub>, *R*<sub>2</sub>) для разных длин волн, измеренные на воздухе с использованием в качестве стандарта металлического кремния (плоскость (111)) следующие: 486 нм — 14,1, 13,0 %; 553 нм — 14,0, 12,9; 589 нм — 14,3, 13,0; 656 нм — 14,0, 12,5 %.

\* Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов ВМО АН СССР 10 февраля 1988 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 23 августа 1988 г.

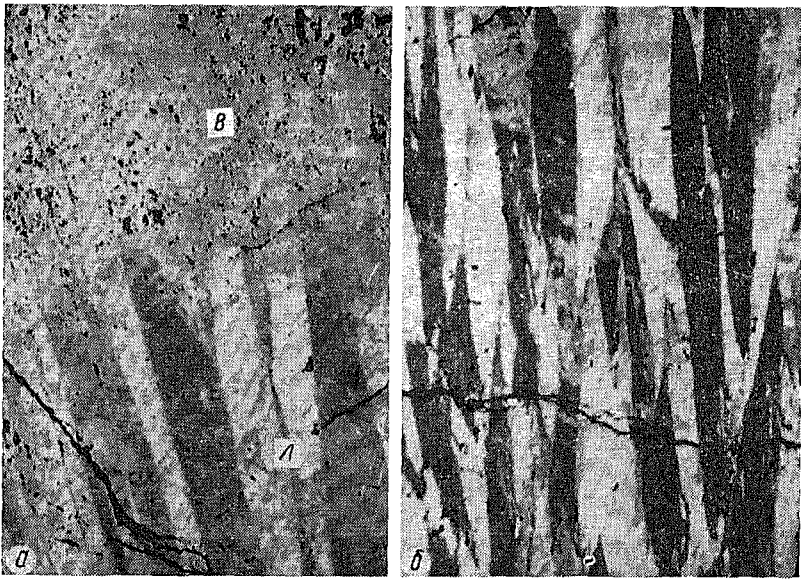


Рис. 1. Полисинтетические двойники литиоводжинита (Л): а — по границе с воджинитом (В), ув. 100; б — внутри выделений, ув. 150. Отраженный поляризованный свет.

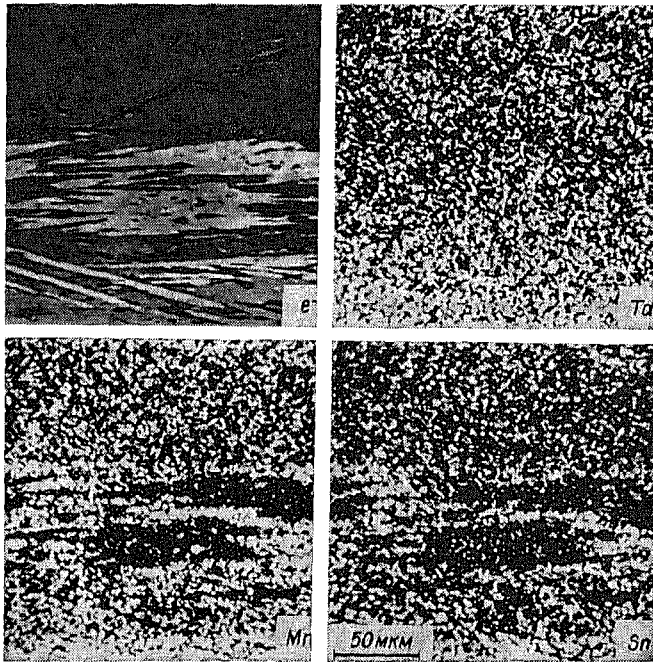


Рис. 2. Полисинтетические двойники литиоводжинита и распределение марганца и олова. Растровые картины в отраженных электронах (e<sup>-</sup>) и характеристическом излучении указанных элементов.

Химический состав литиоводжинита (табл. 1) отличается от состава воджинита соотношением марганца, олова и тантала (ниобия), а также постоянным дефицитом суммы оксидов элементов, определенных методом локального рентгеноспектрального анализа. Выяснение причины дефицита суммы привело к установлению в минерале лития, атомное количество которого оказалось значительным. Его определяли из отдельной навески мономинеральной фракции минерала методом пламенной фотометрии.

Других элементов в минерале не обнаружено. Расчет формулы литиоводжинита на восемь атомов кислорода приводит к виду  $(Li_{0,76}Mn_{0,18}Fe_{0,01})\Sigma_{0,95}(Ta_{2,47}Nb_{0,45}Sn_{0,07})\times \times \Sigma_{2,99}O_8$ . Идеальная формула минерала:  $LiTa_3O_8$ .

Таким образом, по составу минерал близок к ранее установленному нами литиотантиту [1], отличаясь от последнего заметным содержанием марганца и олова и существенно большим отношением количества тантала к ниобию.

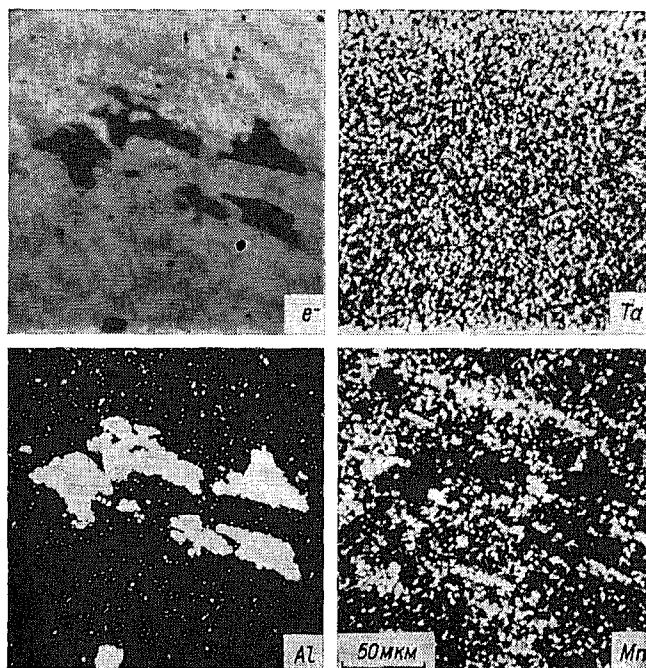


Рис. 3. Реликты симпсонита в литиоводжините. Растровые картины в отраженных электронах ( $e^-$ ) и характеристическом излучении указанных элементов.

Таблица 1. Химический состав литиоводжинита (1, 2), воджинита (3) и литиотантита (4), мас. %

Оксиды	1			2	3	4
	мас. %	AK <sub>K</sub>	K <sub>K</sub>			
MnO	2,02	0,0285	0,18	0,85	8,87	0,00
SnO <sub>2</sub>	1,66	0,0109	0,07	1,65	15,90	0,57
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	85,06	0,3849	2,47	82,88	64,66	71,55
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,33	0,0701	0,45	11,92	5,40	24,96
FeO	0,07	0,0009	0,01	0,00	2,64	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,00	—	—	0,00	1,68	0,00
Li <sub>2</sub> O	1,76	0,1178	0,76	2,70*	He опр.	2,33
Сумма	99,90			100,00	99,15	99,41

Примечание. 1, 2 — литиоводжинит, различные участки двойников; 3 — воджинит, обрастающий литиоводжинит; 4 — по данным работы [1]. AK<sub>K</sub> — атомное количество катионов, K<sub>K</sub> — формульные коэффициенты атомов, рассчитанные на восемь атомов кислорода. Минералы проанализированы на микроанализаторе МС-46 «Сатеса» в нескольких зернах на менее, чем в десяти точках (время одного измерения 10 с) на каждом зерне. Ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 15—30 нА. В качестве эталонов использованы синтетический MnCO<sub>3</sub>, гематит, рутил и металлы: тантал, ниобий, олово. Количество Li<sub>2</sub>O определено методом фотометрии пламени (аналитик Е. П. Федотова, ГИ КНЦ АН СССР). Элементы с атомным номером больше 11 в минералах не обнаружены. Пересчет значений относительной интенсивности на концентрацию выполнен по программе на ЭВМ Наир-2 [2]. \* Приведено по разности до суммы 100 мас. %.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния литиоводжинита, литиотантита и синтетических триланталатов лития, нм

Литиоводжинит				M-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		Воджинит		Литиотантит		L-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		
<i>l</i>	<i>d</i> <sub>изм</sub>	<i>d</i> <sub>выч</sub>	<i>hkl</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>l</i>	<i>d</i>	<i>hkl</i>
17	0,729	0,730	110	30	0,729	17	0,720	34	0,711	17	0,726	100
4	0,575	0,576	020	6	0,576	5	0,572	7	0,600	10	0,605	-102
15	0,471	0,472	200	17	0,471	11	0,475	13	0,440	11	0,446	102
17	0,418	0,419	-111	20	0,418	6	0,422	18	0,410	18	0,413	012
17	0,413	0,413	111	20	0,413	6	0,415	18	0,406	18	0,411	110
12	0,380	0,380	021	15	0,380	12	0,382	5	0,383	6	0,387	-112
82	0,365	0,365	220	85	0,365	60	0,368	8	0,368	15	0,372	-102
18	0,355	0,356	130	27	0,356	12	0,361	90	0,360	86	0,365	004
								11	0,352	8	0,356	200
								6	0,331	6	0,334	112
								4	0,301	6	0,304	-204
100	0,2978	0,2981	-221	100	0,2975	100	0,2992	100	0,2939	100	0,2950	-212
59	0,2940	0,2941	221	65	0,2936	67	0,2956					
12	0,2876	0,2879	040	16	0,2882	14	0,2870	9	0,2880	10	0,2907	210
								14	0,2851	15	0,2875	202
5	0,2622	0,2624	-311	7	0,2615			10	0,2619	3	0,2598	-115
4	0,2583	0,2583	311	6	0,2575			4	0,2582			
16	0,2533	0,2531	002	22	0,2524	17	0,2552	13	0,2505	13	0,2514	114
38	0,2502	0,2502	041	34	0,2503	30	0,2502	18	0,2479	18	0,2496	212
4	0,2457	0,2458	240	7	0,2459	3	0,2456					
9	0,2432	0,2433	330	15	0,2529	14	0,2402	17	0,2409	11	0,2427	006
16	0,2359	0,2360	400	19	0,2353	12	0,2380	11	0,2342	9	0,2358	300
								3	0,2313	4	0,2324	121
7	0,2247	0,2248	-202	11	0,2240	4	0,2270	3	0,2254	6	0,2267	213
4	0,2232	0,2238	150			3	0,2222	3	0,2211	8	0,2218	204
11	0,2203	0,2205	-331	13	0,2201	8	0,2206	6	0,2191	13	0,2205	122
		0,2203	241									
3	0,2178	0,2181	331	3	0,2177	7	0,2100	3	0,2130	3	0,2145	310
9	0,2093	0,2094	-222	10	0,2089	8	0,2081			4	0,2083	024
10	0,2071	0,2070	-132					8	0,2062	3	0,2070	220
10	0,2061	0,2066	222	11	0,2062	4	0,2058					
5	0,2055	0,2055	132	9	0,2053			3	0,2046			
6	0,2048	0,2050	-151	6	0,2046	3	0,2033	3	0,2034	4	0,2042	311
3	0,2016	0,2017	-421	4	0,2012	3	0,2006					
3	0,1992	0,1993	421	5	0,1988							
				2	0,1955			4	0,1937	6	0,1949	-224
3	0,1927	0,1927	312	6	0,1922							
3	0,1920	0,1919	060									
7	0,1901	0,1901	042	11	0,1899	12	0,1908	4	0,1894	5	0,1903	222
								6	0,1887	5	0,1893	-108
								3	0,1869	4	0,1878	-316
				2	0,1858	12	0,1845					
16	0,1824	0,1825	440	15	0,1822	9	0,1832			6	0,1828	215
						5	0,1813	20	0,1811	22	0,1822	-404
						3	0,1781			13	0,1779	313
20	0,1777	0,1776	260	37	0,1779	26	0,1775	18	0,1764	23	0,1774	260
5	0,1750	0,1751	-351	4	0,1763	5	0,1761					
13	0,1741	0,1742	-402	19	0,1737	5	0,1747	6	0,1737	13	0,1745	026
		0,1742	332									
		0,1738	351									
24	0,1724	0,1725	-441	35	0,1722	37	0,1734	21	0,1715	32	0,1719	-411
32	0,1709	0,1709	441	32	0,1706	15	0,1717	23	0,1711	44	0,1712	-414
3	0,1680	0,1681	-261	6	0,1690	3	0,1681	20	0,1705			
		0,1680	-152									
3	0,1674	0,1674	261							3	0,1673	410
3	0,1648	0,1649	-113							2	0,1649	-127
				3	0,1635					2	0,1632	131
3	0,1620	0,1619	023							2	0,1620	126
										3	0,1604	027
										2	0,1567	225
						8	0,1555					
9	0,1539	0,1540	-223	13	0,1538	10	0,1539					
8	0,1523	0,1523	223	10	0,1519							
2	0,1515	0,1513	-513	8	0,1513			8	0,1521	15	0,1522	403
7	0,1489	0,1490	-442	8	0,1487	7	0,1494					
		0,1490	352									
		0,1489	460									

Литиоводжинит				M-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		Воджинит		Литиотантит		L-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		
I	d <sub>изм</sub>	d <sub>выч</sub>	hkl	I	d	I	d	I	d	I	d	hkl
3	0,1450	0,1475	—313			21	0,1476	4	0,1474	4	0,1478	—424
3	0,1475	0,1470	442	5	0,1468			4	0,1470	8	0,1470	—502
17	0,1471	0,1450	262	21	0,1457	25	0,1462	23	0,1445	34	0,150	226
				21	0,1453							
				18	0,1449							
				14	0,1442	3	0,1434			4	0,1438	—512
3	0,1403	0,1404	—371			3	0,1405					
4	0,1397	0,1398	371			3	0,1386			4	0,1398	—515
		0,1398	551									
		0,1397	—243									
		0,1397	532									
7	0,1384	0,1385	243	10	0,1386	8	0,1381					
		0,1385	—403									
		0,1385	081									

Примечание. Условия съемки: дифрактометр ДРОН-2, Си-излучение, монохроматор — SiO<sub>2</sub>.

Неоднократные попытки провести монокристалльное исследование литиоводжинита не дали положительного результата, ибо не удалось выделить монокристалл вследствие интенсивно выраженного полисинтетического двойникования в минерале. Поэтому основное внимание обращалось на рентгенографическое исследование порошка.

В настоящее время известны три полиморфные модификации тританталата лития: L-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (низкотемпературная), M-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (среднетемпературная) и H-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (высокотемпературная). Кристаллические структуры этих модификаций расшифрованы и таковые первых двух относятся к структурному типу α-PbO<sub>2</sub> [5], в то же время M-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> является структурным аналогом воджинита [6]. Нами [1] уже показана изоструктурность литиотантита с низкотемпературной модификацией L-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Хотя рентгенограммы порошка литиотантита и литиоводжинита близки, рентгенограмма последнего не индицируется с параметрами литиотантита. Для сравнительного исследования использованы любезно предоставленные Б. М. Гейтхаузом синтетические модификации L и M, полученные из Национального Бюро стандартов (Вашингтон, США). Этот материал использован Б. М. Гейтхаузом для структурных исследований низко- и среднетемпературных модификаций тританталата лития.

Дифрактометрические исследования минералов и синтетических тританталатов лития, выполненные в одинаковых условиях, приведены в табл. 2, данные которой показывают полную аналогию литиоводжинита с M-LiTa<sub>3</sub>O<sub>8</sub> и воджинитом. В связи с этим для литиоводжинита принята моноклинная сингония, пространственная группа C<sub>2h</sub> — C2/c. Параметры элементарной ячейки, уточненные методом наименьших квадратов по рентгенограмме порошка, приведены в табл. 3, где для сравнения помещены характеристики аналогичных по составу (литиотантит и синтетические тританталаты лития) и структуре (воджинит) соединений. Таким образом, литиотантит и литиоводжинит диморфны. Они различаются по рентгенограмме порошка (табл. 2) и, кроме того, прослеживается четкая индивидуальность в области малых углов отражения по следующим линиям (нм):

	Литиоводжинит	Литиотантит
	Отсутствует	0,600
	0,575	Отсутствует
	Отсутствуют	{ 0,440
		{ 0,368
Дублет	{ 0,2978	{ 0,2939
	{ 0,2940	
Триплет	{ 0,2093	{ 0,2062
	{ 0,2071	
	{ 0,2061	

Номенклатурная группа воджинита утверждена КНМ ММА в виде: воджинит  $Mn_4Sn_4Ta_8O_{32}$ , ферроводжинит  $Fe_4Sn_4Ta_8O_{32}$ , танталводжинит  $(Mn_2\Box)_4Ta_4Ta_8O_{32}$  и титанводжинит  $Mn_4Ti_4Ta_8O_{32}$  [3]. Дополнение этой группы новым членом, литиоводжинитом, формула которого может быть представлена как  $4LiTa_3O_8 = Li_4Ta_4Ta_8O_{32}$ , дополняет наши знания о кристаллохимии минералов этой группы. Общность структур воджинита и литиоводжинита, а также вхождение некоторого количества марганца

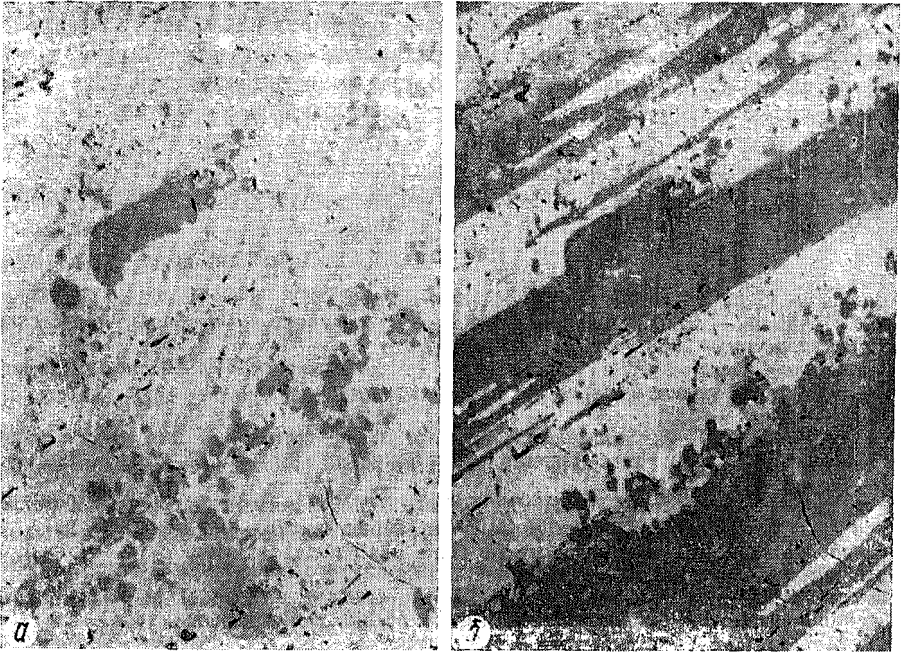


Рис. 4. Развитие микролита (серый на рис. 4, а) по литиоводжиниту вдоль плоскостей двойникования. Отраженный поляризованный свет, ув. 150; а — без анализатора, б — с анализатором.

и олова в состав последнего обуславливает реальную возможность присутствия лития в составе собственно воджинита в форме примеси в одной позиции с марганцем. Низкое содержание марганца (и железа) и олова (менее чем 5 мас. %  $MnO + FeO$  и 11 мас. %  $SnO_2$ ), а также дефицит этих элементов в формуле минерала может служить в качестве признака конституционного количества лития, а это обстоятельство показывает, что изучаемый минерал группы воджинита может быть литиоводжинитом.

Литиоводжинит в пегматитах Восточного Казахстана образовался, вероятно, как в результате кристаллизации собственных кристаллов из гидротермальных растворов, так и в процессе изменения симпсонита, реликты которого отмечаются в литиоводжи-

Таблица 3. Кристаллографические характеристики литиоводжинита, воджинита, литиотантита и синтетических три tantalates лития

Минерал, соединение	Сингония	Пространственная группа	Параметры ячейки, нм				Плотность, г/см <sup>3</sup>		Литературный источник
			a	b	c	β°	изм	выч	
Литиоводжинит	Моноклинная	C2/c	0,9441 (3)	1,1516 (4)	0,5062 (2)	91,06 (8)	7,5	7,74	Наши данные
M-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Та же	C2/c	0,9413	1,1522	0,5050	91,05		8,27	
Воджинит	» »	C2/c	0,9489	1,1429	0,5105	91,10	7,19	7,80	[4]
Литиотантит	» »	P2 <sub>1</sub> /c	0,7444	0,5044	1,5255	107,18	7,0	7,08	[1]
Li-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	» »	P2 <sub>1</sub> /c	0,741	0,510	1,512	107,2		8,26	[5]
H-LiTa <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Ромбическая	Rnma	1,6702	0,3840	0,8929			7,91	Там же

ните (рис. 3). Кристаллизация литиоводжинита завершилась формированием внешней зоны из иксиолита и воджинита. Более поздние гидротермальные процессы приводили к развитию микролита по литиоводжиниту главным образом вдоль плоскостей двойникования (рис. 4).

В образцах из пегматитов Маноно (Заир) литиоводжинит установлен в участках изменения торолита по границе торолита и замещающего его симпсонита.

Различие условий кристаллизации литиоводжинита и литиотантита связано, по-видимому, не только с различной температурой их образования. С одной стороны, возможную роль элемента-активатора в формировании структуры воджинита может играть, в частности, марганец, который в составе литиотантита не определен, а с другой — существенным обстоятельством может быть и более высокое отношение тантала к ниобию в литиоводжините по сравнению с литиотантитом, поскольку в работе [5] подчеркнуто, что соединение  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  не кристаллизуется в структуре воджинита.

Эталонный образец в литиоводжините находится в Минералогическом музее им. А. Е. Ферсмана АН СССР, Москва.

1. *Болошин А. В., Пахомовский Я. А., Степанов В. И., Тюшева Ф. И.* Литиотантит  $\text{Li}(\text{Ta}, \text{Nb})_3\text{O}_8$  — новый минерал из гранитных пегматитов Восточного Казахстана // *Минерал. журн.*— 1983.— 5, № 1.— С. 91—95.
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. *Cerny P., Ercit T. S.* Some recent advance in the mineralogy and geochemistry of the Nb and Ta in rare-elements granite pegmatites // *Bull. Miner.*— 1985.— 108, N 3/4.— P. 499—532.
4. *Ferguson R. B., Hawthorne F. C., Grice J. D.* The crystal structure of tantalite, ixiolite and wodginite. II. Wodginite // *Can. Miner.*— 1976.— 14.— P. 550—560.
5. *Gatehouse B. M.* Crystal structure of some alkali metal-tantalum oxide compounds — preliminary report // *J. Less-Common Metals.*— 1976.— 50, N 1.— P. 139—144.
6. *Gatehouse B. M., Negas T., Roth R. S.* The crystal structure of  $\text{M-LiTa}_3\text{O}_8$  and its relationship to the mineral wodginite // *J. Solid State Chem.*— 1976.— 18, N 1.— P. 1—7.

Геол. ин-т Кол. отд-ния АН СССР,  
Апатиты

Поступила 25.10.88

**SUMMARY.** Lithiowodginite is found in granitic pegmatites of East Kazakhstan in associations with wodginite, ixiolite, simpsonite and microlite. The size of the mineral is about 5 mm. The colour of the mineral is from dark-pink to red. Anisotropic, faint birefringence, no pleochroism. There are characteristic polysynthetic twins. Density 7.5 (meas.), 7.74  $\text{g/cm}^3$  (calc.). Reflection values: 486 nm — 14.1, 13.0, 553 nm — 14.0, 12.9, 589 nm — 14.3, 13.0, 656 nm — 14.0, 12.5 %. Chemical composition:  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  85.06,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  9.33,  $\text{SnO}_2$  1.66,  $\text{MnO}$  2.02,  $\text{FeO}$  0.07,  $\text{Li}_2\text{O}$  1.76, sum 99.90. The ideal formula is  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ . Lithiowodginite is isostructural to wodginite. Monoclinic, space group  $\text{C2/c}$ ,  $a=0.9441$ ,  $b=1.1516$ ,  $c=0.5062$  nm,  $\beta=91.06^\circ$ ,  $V$  0.5499  $\text{nm}^3$ ,  $Z=4$ . The mineral is designated according to the nomenclature of the wodginite group and constitutional lithium.