

Тяжеловесы в мире минералов: россовскиит, иксиолит и другие тантало-ниобаты

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

Новый минерал россовскиит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ta})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$, принадлежащий семейству тантало-ниобатов, найден в гранитных пегматитах Алтайских гор в Западной Монголии. Структура минерала топологически аналогична структуре иксиолита с такими же параметрами ячейки, но отличается упорядочением катионов с понижением симметрии от ромбической с пространственной группой $Pbcn$ до моноклинной — с пространственной группой $P2_1/c$. Тантало-ниобаты разнообразны по размерам ячейки, симметрии и катионному упорядочению, а некоторые из них служат источником ниобия и тантала. В статье рассказывается об изучении и открытии минерала россовскиита и описываются родственные ему члены семейства тантало-ниобатов.

Ключевые слова: россовскиит, иксиолит, новый минерал, тантало-ниобаты, кристаллическая структура.

Несколько лет назад к нам обратились сотрудники из Томского государственного и Сибирского федерального университетов — С.И.Коноваленко и С.А.Ананьев. Они предложили принять участие в исследовании потенциально нового минерала — окисла из группы вольфрамитов, найденного в пегматитовых породах Алтайских гор в Западной Монголии в ассоциации с микроклином, мусковитом, кварцем, альбитом, бериллом, апатитом и пиритом.

Предложение не вызвало у нас энтузиазма. Состав минерала был относительно простой, но наличие тяжелых атомов тантала (атомный номер 73) при доминировании ниобия (атомный номер 41) усложняло поиск и уточнение методом рентгеноструктурного анализа более легких атомов кислорода (атомный номер 8). К тому же строение окислов не представляло для нас большого интереса по сравнению со сложными структурами силикатных минералов, о которых я уже писала в «Природе»*.

* Расцветаева Р.К. Конкурс красоты. Природа. 2005; 4: 26–32.



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 85 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы». e-mail: rast.crys@gmail.com, rascystal.ru

Но, с другой стороны, работа со структурами силикатов, в которых число независимых позиций может достигать 100 (а иногда и больше), требует значительных затрат времени, а в данном случае речь идет всего об одной катионной и одной анионной независимых позициях.

Задача облегчалась еще и тем, что у нас уже был опыт работы с ниобиевым окислом семейства тантало-ниобатов — ферсмитом [1], найденным А.С.Смолиным на месторождении Усть-Бирая в Иркутской обл. И мы согласились помочь нашим сибирским коллегам.

От неупорядоченного иксиолита к упорядоченному россовскииту

Моноклинная (псевдоромбическая) ячейка оксидного минерала оказалась минимальных размеров: $a = 4.668 \text{ \AA}$, $b = 5.659 \text{ \AA}$, $c = 5.061 \text{ \AA}$, $\beta = 90.21^\circ$, что не удивительно для членов группы вольфрамита. В отличие от другого ниобиевого ($\text{Nb} > \text{Ta}$) минерала — иксиолита — с такими же параметрами ячейки [2], наш образец обладал более сложным составом, который укладывается в эмпирическую формулу с усредненными значениями коэффициентов: $\text{Mn}_{0.06}^{2+}\text{Fe}_{0.24}^{2+}\text{Fe}_{0.44}^{3+}\text{Ti}_{0.25}\text{Nb}_{0.51}\text{Ta}_{0.43}\text{W}_{0.06}\text{O}_4$. Но этого не достаточно, чтобы минерал мог претендовать на оригинальность. Однако мы ошибались, и впереди нас ожидал сюрприз.

В дифракционном эксперименте, полученном от монокристаллического образца на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction с CCD-детектором (MoK_α -излучение), среди 7188 отражений обнаружилось значительное количество существенных по величине рефлексов с индексами, которые не соответствовали ромбической группе $Pb\bar{c}n$. Это означало, что симметрия структуры моноклинная с пространственной группой $P2_1/c$ и двумя катионными позициями, вместо одной (как в структуре иксиолита). Нам предстояло разместить целый ряд основных и примесных атомов в двух октаэдрах, что оказалось не простой задачей. Размеры этих ($M1$ и $M2$) октаэдров практически одинаковые с расстояниями ($M-O$) в пределах $1.9-2.1 \text{ \AA}$. Однако степень их искажения существенно различалась ($M1-O = 1.961-2.111$ и $M2-O = 1.930-2.132 \text{ \AA}$). Это и послужило подсказкой при размещении атомов Ti и большей части атомов Nb в характерном для них более искаженном $M2$ -октаэдре. Остальные катионы в соответствии с их кристаллохимическими характеристиками дополняли позиции в обоих октаэдрах. Уточнение состава в позициях $M1$ и $M2$ с учетом смешанных кривых атомного рассеяния [3] привело к следующей кристаллохимической формуле: $[(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_{0.57}\text{Ta}_{0.32}\text{Nb}_{0.11}][\text{Nb}_{0.40}\text{Ti}_{0.25}\text{Fe}_{0.18}\text{Ta}_{0.11}\text{W}_{0.06}]\text{O}_4$.

Распределение атомов Fe^{3+} и Fe^{2+} в соотношении 69:31 сделано на основе анализа Мёссбауэровского спектра. Упрощенная формула без примесных катионов выглядит намного компактнее — $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ta})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$. Уточнение структуры с учетом двойникования кристалла привело к низкому значению R -фактора (4.0% для 1367 усредненных рефлексов), что означало высокую степень достоверности найденного нами упорядочения катионов.

Новый минерал россовскиит $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ta})(\text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_4$ назван нами в честь Л.Н.Россковского (1933–2009) — специалиста в области геологии, геохимии и мине-

ралогии гранитных пегматитов, в частности Центральной Азии и России. Россовскиит кристаллизуется на одной из двух последних стадий метасоматической альбитизации гранитных пород и может служить индикатором пегматитовой зоны Монгольского Алтая, для которой характерна бериллиевая, титановая, ниобиевая и редкоземельно-урановая минерализация. При данных условиях кристаллизации структура изученного нами минерала упорядочилась с понижением симметрии от ромбической с пространственной группой $Pb\bar{c}n$ до моноклинной с пространственной группой $P2_1/c$. Эта важная характеристика россовскиита и послужила обоснованием его новизны [4].

Топологически структура россовскиита аналогична структуре других минералов семейства [5]. Зигзагообразные ленты из реберносвязанных октаэдров тянутся вдоль оси c (рис.1). Они располагаются в шахматном порядке и соединяются друг с другом вершинами октаэдров в каркасную пост-

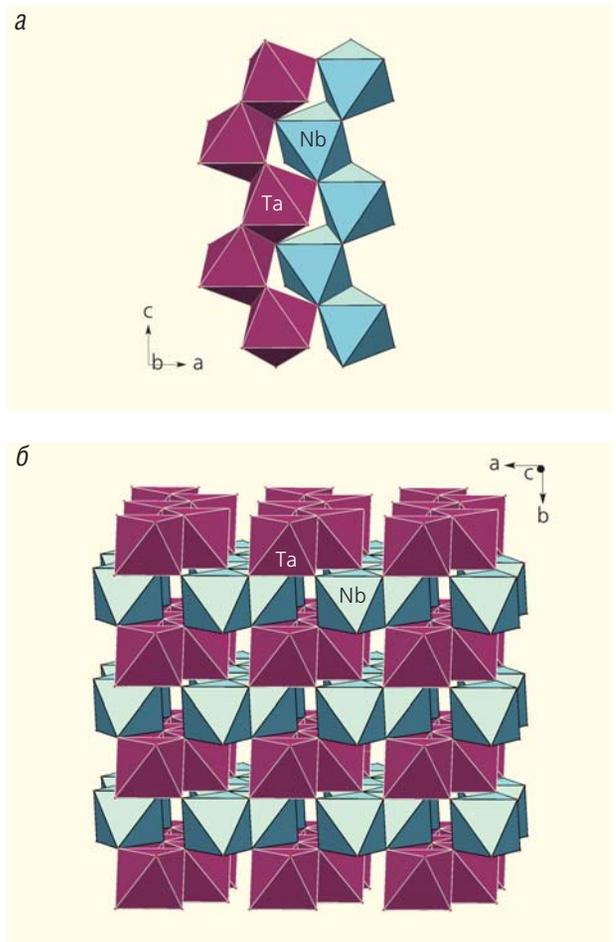


Рис.1. Зигзагообразные ленты из Ta-содержащих и Nb-доминантных октаэдров россовскиита (а) и общий вид структуры, состоящей из лент двух типов (б).



Рис.2. Черные зерна россковскоита в полевошпатово-мусковитовом агрегате.

ройку, в которой каждый атом кислорода входит в координацию трех катионов. В отличие от однотипных лент иксиолита, ленты в данной структуре разделились на Fe-доминантные, содержащие Ta, и ниобий-доминантные, которые чередуются вдоль направления b . Однотипные ленты послойно располагаются вдоль a -параметра.

Минерал и его название утверждены международной Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК), а эталонный образец под №20927 находится в коллекции Минералогического музея Томского государственного университета (рис.2).

Тантало-ниобаты — родственники иксиолита

К тяжелым элементам принято относить элементы с атомным номером больше 26 (Fe). В танталониобатах крупные и низковалентные элементы с ионными радиусами $>1.0 \text{ \AA}$ (Ti^+ , Pb^{2+} , Cs^+) и атомными номерами 55–82 располагаются в полостях структур, в то время как более мелкие и высокозарядные катионы Ta^{5+} , W^{6+} и Nb^{5+} (ионные радиусы 0.7 \AA) находятся в октаэдрической координации и могут быть структурообразующими. Другие элементы (Fe , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Pb^{4+} , Te^{4+} , Sb^{5+} , Mo^{6+} , U^{6+}) входят в эти же октаэдры в виде примесей. В оксидных минералах с формулой MO_2 , содержащих в разных пропорциях Ta^{5+} и Nb^{5+} , октаэдры, объединяясь ребрами, формируют зигзагообразные ленты.

Структурный тип иксиолита в семействе тантало-ниобатов рассматривается как архитип (*aristotype*) с ячейкой минимального объема, параметрами $a = a_0 (\approx 4.7) \text{ \AA}$, $b = b_0 (\approx 5.7) \text{ \AA}$, $c = c_0 (\approx 5.2) \text{ \AA}$ и симметрией от ромбической до моноклинной с пространственными группами $Pbcn$, $P2/c$ или $C2/c$, Cs и $P2$. В случае моноклинной псевдоячейки угол моноклинности близок к 90° , изменяясь в пределах $90.00\text{--}91.21^\circ$ [6].

Минералы семейства тантало-ниобатов с ячейкой, производной от иксиолитовой, различаются составом, параметрами ячейки, координационными числами катионов и их упорядочением по структурным позициям. Рассмотрим некоторые примеры структур таких минералов.

Структуры с параметрами $a = a_0$, $b = b_0$, $c = c_0$

Иксиолит ($\text{Ta}_{0.42}\text{Mn}_{0.80}\text{Nb}_{0.24}\text{Ti}_{0.02}\text{Sn}_{0.005}\text{Fe}_{0.002}^{2+}$) O_2 (синонимы: кимитотанталит, скогбелит, касситеротанталит, иксионолит, танталит) найден 165 лет назад [7] на месторождении Скогбелс на о.Кимито (Финляндия) и назван в честь греческого мифологического персонажа Иксиона, связанного с другим мифическим персонажем — Танталом, поскольку в составе минерала был обнаружен химический элемент тантал. Все образцы иксиолита содержат не только значительное количество Ta, но и примеси U и/или Th, что делает этот минерал частично или полностью метамиктным (аморфным). В структуре иксиолита всего одна независимая катионная позиция, заполненная смешанным составом катионов при доминировании атомов Ta.

Впервые иксиолит был описан как высокомарганцевый минерал — ($\text{Ta}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}^{2+}$) O_2 , позже на том же месторождении наряду с **иксиолитом-(Mn²⁺)** обнаружили образцы с содержанием $\text{Fe} > \text{Mn}$. Его формула ($\text{Ta}_{0.43}\text{Nb}_{0.12}$)($\text{Fe}_{0.13}^{2+}\text{Mn}_{0.12}^{2+}$) $\text{Fe}_{0.05}^{3+}$ ($\text{Sn}_{0.13}\text{Ti}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}$) O_2 . **Иксиолит-(Fe²⁺)** ($\text{Ta}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}^{2+}$) O_2 также характеризуется неупорядоченной структурой с пространственной группой $Pbcn$ [8].

Nb-доминантные образцы иксиолита находили во многих регионах мира: Мозамбике и Мадагаскаре, Чехии (в редкометалльных гранитах Циновец) и в России (массив Северный на Чукотке). Недавно был изучен ниобоиксиолит $\text{Nb}_2\text{Fe}_2\text{O}_8$ из района палеовулкана Айфель (Германия). В его составе ($\text{Nb}_{1.55}\text{Ti}_{1.11}\text{Fe}_{1.01}\text{Mn}_{0.19}\text{Cr}_{0.04}\text{Mg}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}$) $\Sigma_4\text{O}_8$ совсем нет атомов тантала [9].

Еще один высокониобиевый образец найден в гранитном пегматите жилы Соседка (Малханское пегматитовое поле, Забайкалье). Призматические кристаллы размерами до $0.8 \times 1.5 \times 5 \text{ мм}$, темно-коричневые до черного, плотностью 5.803 г/см^3 встречаются в ассоциации с альбитом, кварцем, микроклином, эльбаитом, бериллом, висмутином, цирконом, рутилом и касситеритом. Новый минерал **ниобоиксиолит-(Mn²⁺)** ($\text{Nb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}^{2+}$) O_2 (рис.3) и его название утверждены КНМНК, а его голотипный образец хранится в Минералогическом музее имени А.Е.Ферсмана под №5721/1 [10].

А вот **ашаниту** (Nb,Ta,U,Fe,Mn) $_4\text{O}_8$ из гранитных пегматитов провинции Синцзян в Китае не по-

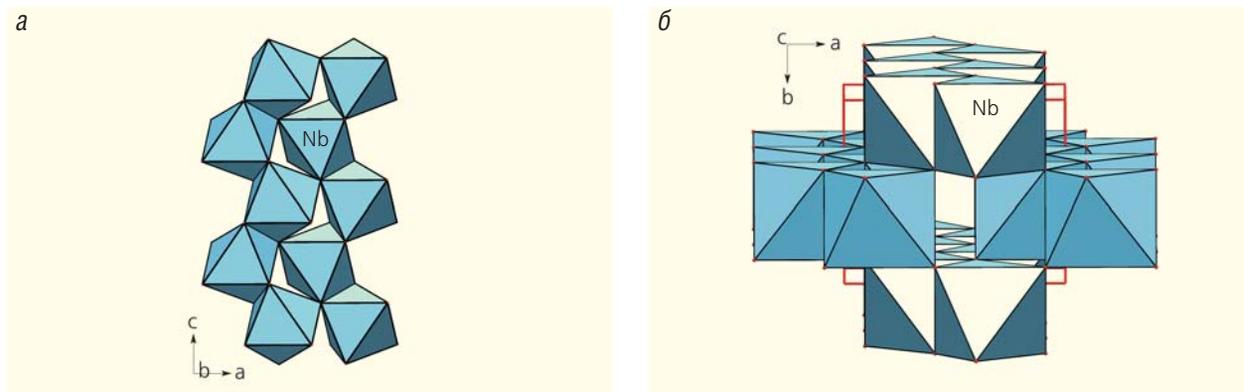


Рис.3. Ленты из Nb-октаэдров (а) и фрагмент структуры иксиолита (б).

везло. Он тоже высокониобиевый, с $Nb > Ta$ и неупорядоченной структурой в рамках малой ячейки. В его названии отражены два места находки: Алтай и китайское царство Шан [11]. Однако в 1998 г. он был дискредитирован из-за недостаточно достоверно установленного состава [12].

Разнообразие найденных образцов иксиолита изменило его статус: он не рассматривается теперь как отдельный минерал, а его название означает серию минералов разного состава с ромбической ячейкой и неупорядоченной структурой.

В рамках малой ячейки структура упорядочена лишь в описанном выше россовскиите, а также в **хефтетьерните** $ScTaO_4$, названном по месту находки в пегматитах Хефтетьерн (Норвегия). Темнокоричневые кристаллы хефтетьернита образуют сростки до 0.4–0.1 мм в ассоциации с мусковитом, флюоритом и миларитом [13]. В его структуре чередуются два типа лент с октаэдрами Sc и Ta.

Структуры с ячейкой $2a_0, b_0, c_0$

К минералам подобного структурного типа относятся моноклинные тантало-ниобаты с общей формулой $AM_1M_2O_8$ ($A = Y, Th, Yb, Ce, U, Ca$; $M_1 =$

$Fe^{2+}, Fe^{3+}, Sc^{3+}$; $M_2 = Nb, Ta$), параметрами ячейки $a = 9.8–9.9 \text{ \AA}$, $b = 5.6–5.7 \text{ \AA}$, $c = 5.2 \text{ \AA}$, $\beta = 92–94^\circ$ и пространственной группой $P2/c$. В отличие от других членов семейства, минералы данной группы содержат относительно крупные А-катионы с координацией 6+2 и параллельные зигзагообразные ленты, объединенные в плоский слой из реберносвязанных AO_6 -полиэдров. Примеси радиоактивных элементов — причина метамиктности образцов этих минералов, и перед изучением их нагревают для восстановления структуры [14].

Самарскит-(Y) $YFe^{3+}Nb_2O_8$ найден в Ильменских горах на Южном Урале и назван в честь начальника горных инженеров В.Е.Самарского. Призматические или пластинчатые кристаллы черного цвета встречаются в пегматитовых породах в ассоциации с монацитом, цирконом, уранинитом, танталитом, магнетитом, топазом, бериллом и гранатом. Они известны в Северной Каролине и Мэриленде (США), а также в Норвегии и на о.Мадагаскар [15].

В структуре самарскита присутствуют три типа лент из октаэдров Nb и Fe и восьмивершинников Y (рис.4). Ленты образуют четыре слоя, которые чередуются вдоль параметра a в последовательности Nb–Y–Nb–Fe–Nb... [16] (рис.5).

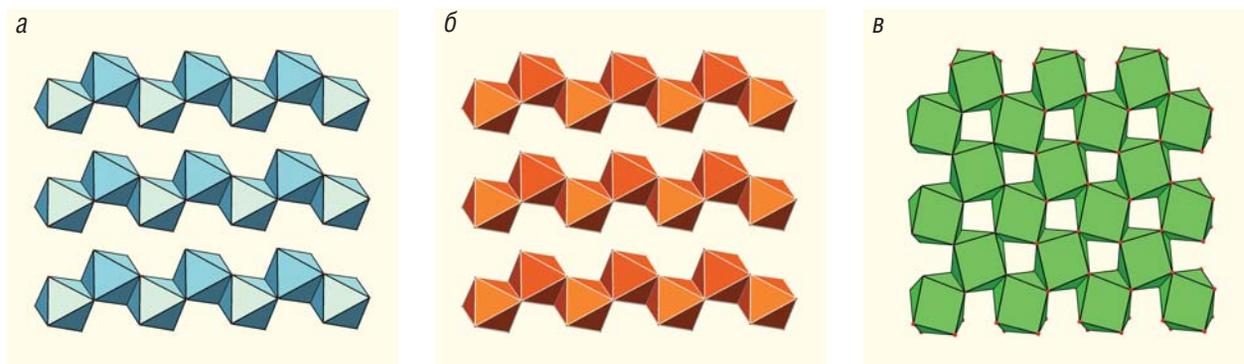


Рис.4. Октаэдрические Nb-ленты (а), Fe-ленты (б) и ленты из Y-восьмивершинников (в) в структуре самарскита.

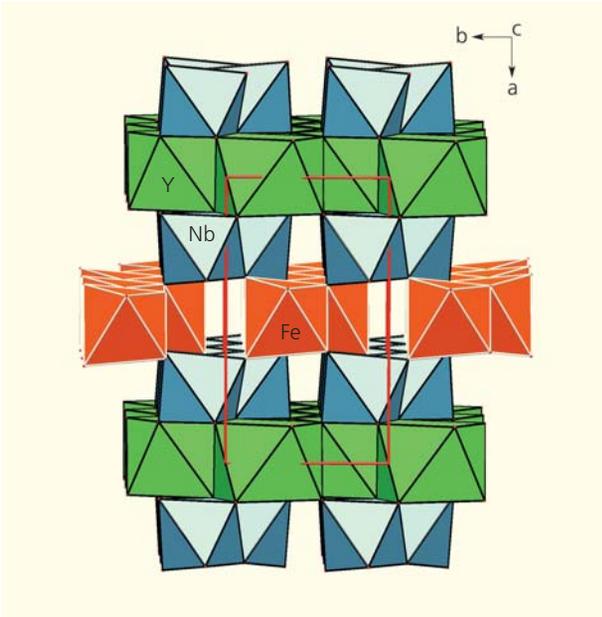


Рис.5. Структура самарскита.

Существуют несколько минералов иного состава, изоструктурных самарскиту.

Самарскит-(Yb) $\text{YbFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{O}_8$ обнаружен в Колорадо (США). Минерал метамиктный и рентгеноаморфный, но рекристаллизуется после нагревания при 1100°C в течение 12 ч [17].

Са-доминантный аналог самарскита — **кальциосамарскит** $\text{CaFe}^{3+}\text{Nb}_2\text{O}_7(\text{OH})$. Его кристаллы черного цвета найдены в районе Онтарио (Канада), а в России — в Ильменском заповеднике [15].

Экебергит $\text{ThFe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_8$ назван в честь шведского химика и минералога А.Г.Экеберга, открывшего тантал. Минерал найден близ оз.Лаах, в районе палеовулкана Айфель. Экебергит также изоструктурен самарскиту и образует с ним твердый раствор [18].

Sc-доминантный аналог самарскита — **шахдараит-(Y)** — YScNb_2O_8 назван по месту находки на Шахдаринском хребте, в Юго-Западном Памире (Таджикистан). В структуре шахдараита чередуются Nb-ленты с Sc-лентами и лентами из Y-восьмивершинников [19].

Радиоактивный и метамиктный **ишикаваит** $\text{U}^{4+}\text{Fe}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_8$ найден в гранитных пегматитах района Ишикава в провинции Иваки (Япония). После прогревания была установлена его изоструктурность экебергиту, с доминированием U^{4+} над Th [15].

Структуры с ячейкой $2a_0, 2b_0, c_0$

В минералах группы воджинита ячейка удваивается в двух направлениях: a и b . Хотя общая формула характеризуется такой же стехиометрией, как и в минералах группы самарскита ($M_1M_2M_3O_8$, $M_1 = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}$; $M_2 = \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ta}$; $M_3 = \text{Ta}, \text{Nb}$), причина удвоения параметров здесь иная. В моноклинной ячейке с пространственной группой $C2/c$ вдоль параметра a чередуются также четыре слоя, но в них содержатся не три типа лент, а два. Одна лента состоит из M_3 -октаэдров, а другая — из октаэдров двух видов (M_1 и M_2). Но эти ленты смешанного состава, параллельные друг другу, различаются чередованием в них октаэдров. В начале одной ленты находится M_1 -октаэдр, а другой — M_2 -октаэдр, что и приводит к удвоению параметра как a , так и b . Минералы группы воджинита характеризуются разным составом и степенью упорядочения катионов, которая зависит и от нагревания образцов при 1000°C в течение 16 ч [6].

Воджинит (водгинит) $\text{MnSnTa}_2\text{O}_8$ найден в гранитных пегматитах Воджина (Уоджина) региона Пилбара, в Западной Австралии. Назван он по месту находки [6]. Пластинчатые и игольчатые кристаллы красновато-коричневого до черного цвета встречаются в ассоциации с танталитом, альбитом, кварцем, мусковитом, микроклином во многих странах мира: Бразилии, Зимбабве, Казахстане, Канаде, Намибии, Уганде, Финляндии, Чехии. В России минерал известен в Мурманской обл. (Кольский п-ов), на Южном Урале и в Иркутской обл. Параметры ячейки воджинита: $a = 9.48 \text{ \AA}$, $b = 11.44 \text{ \AA}$, $c = 5.11 \text{ \AA}$, $\beta = 90.6^\circ$, $V = 554.5 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $C2/c$, плотность $7.10\text{--}7.38 \text{ г/см}^3$. В структуре присутствуют катионы трех типов: Mn, Sn и Ta в октаэдрической координации. M_1 - и M_2 -октаэдры чередуются в одной ленте, в то время как M_3 -октаэдры, содержащие атомы Ta, образуют однотипные ленты (рис.6). В ячейке находятся четыре слоя, объединенные в каркас, где слои с лентами смешан-

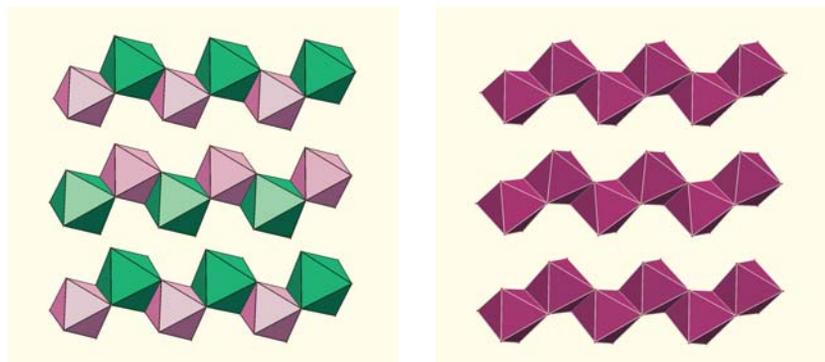


Рис.6. Два вида лент в структурном типе воджинита.

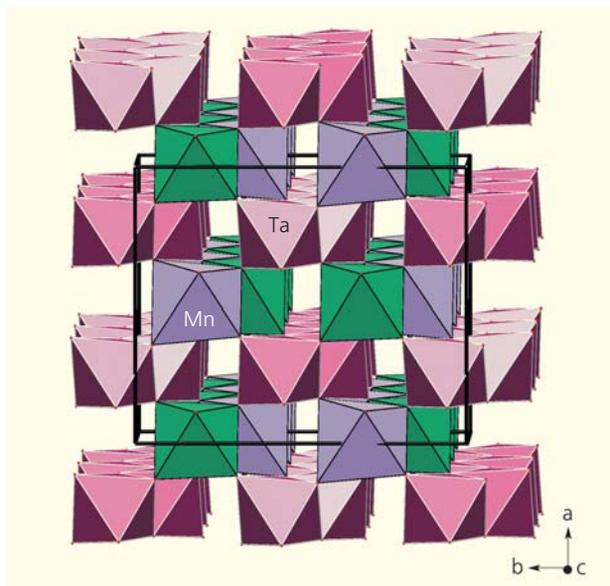


Рис.7. Структура воджинита.

ного состава, но двух ориентаций, чередуются со слоями одностипных лент [20] (рис.7).

Минералы группы воджинита различаются заполнением *M*-октаэдров доминирующими элементами — Mn, Sn и Ta, а примеси Fe^{2+} и Ti входят в *M1*-позицию, Fe^{3+} и Nb — в *M2* и *W* — в *M3*-позицию. Кроме собственно воджинита и **танталоводжинита** ($Mn_{0.5}\square_{0.5}TaTa_2O_8$), в эту группу входят **ферроводжинит** $Fe^{2+}SnTa_2O_8$ из гранитных пегматитов Финляндии и **титановоджинит** $MnTiTa_2O_8$ из Канады [6, 21]. А в пегматитах Сан-Луиз в Аргентине обнаружены темнокоричневые кристаллы **ферротитановоджинита** $Fe^{2+}TiTa_2O_8$ в ассоциации с микролитом, ферротитанолимом и кварцем. В его структуре чередуются слои состава (Fe^{2+}, Mn^{2+}) , $(Ti, Sn^{4+}, Ta, Fe^{3+})$ и (Ta, Nb) [22]. Известен и **литиеводжинит** $LiTaTa_2O_8$ из месторождения Юбилейного в Восточном Казахстане [23]. Ниобий-доминантный член группы воджинита — **ахалаит (ачалаит)** $Fe^{2+}TiNb_2O_8$ — назван по месту находки в гранитных пегматитах Ахала в Аргентине. Он встречен в ассоциации с рутилом, кварцем и альбитом [24].

Структуры с ячейкой $3a_0, b_0, c_0$

Оксидные минералы с утроенной иксиолитовой ячейкой характеризуются стехиометрией MO_2 и общей формулой $M1^{2+}M2^{5+}_2O_6$ (где $M1 = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg, Ca$; $M2 = Nb^{5+}, Ta^{5+}$), параметрами ромбической ячейки $a \approx 14.3 \text{ \AA}$, $b \approx 5.7 \text{ \AA}$, $c \approx 5.1 \text{ \AA}$ и пространственной группой *Pbcn*. В структуре этих минералов содержатся шесть слоев: одинарные из зигзагообразных лент с октаэдрами $M1^{2+}$ -катионов и сдвоен-

ные — с октаэдрами катионов $M2^{5+}$. Слои чередуются вдоль *a*-параметра, соединяясь общими вершинами октаэдров в каркасную постройку [25].

Первоначально минерал состава $Fe^{2+}Nb_2O_6$ из штата Коннектикут (США) был назван по химическому элементу колумбию (ниобию), открытому в этом образце (название элемента происходит от старого названия Америки — Колумбия). В дальнейшем он именовался как ферроколумбит, а в соответствии с современной номенклатурой переименован в **колумбит-(Fe)**. Минерал изучали на двух образцах: из железорудного бассейна Минас-Жерайс (Бразилия) и из пегматитов Северной Каролины, с усредненным составом $Fe_{0.65}Mn_{0.30}Ti_{0.05}Nb_{1.5}Ta_{0.5}O_6$. В утроенной вдоль *a* ячейке одинарные слои из Fe-лент чередуются с удвоенными слоями из Nb-лент (рис.8). Однако во втором образце из гидротермально измененных пород наблюдается частичная разупорядоченность структуры [26].

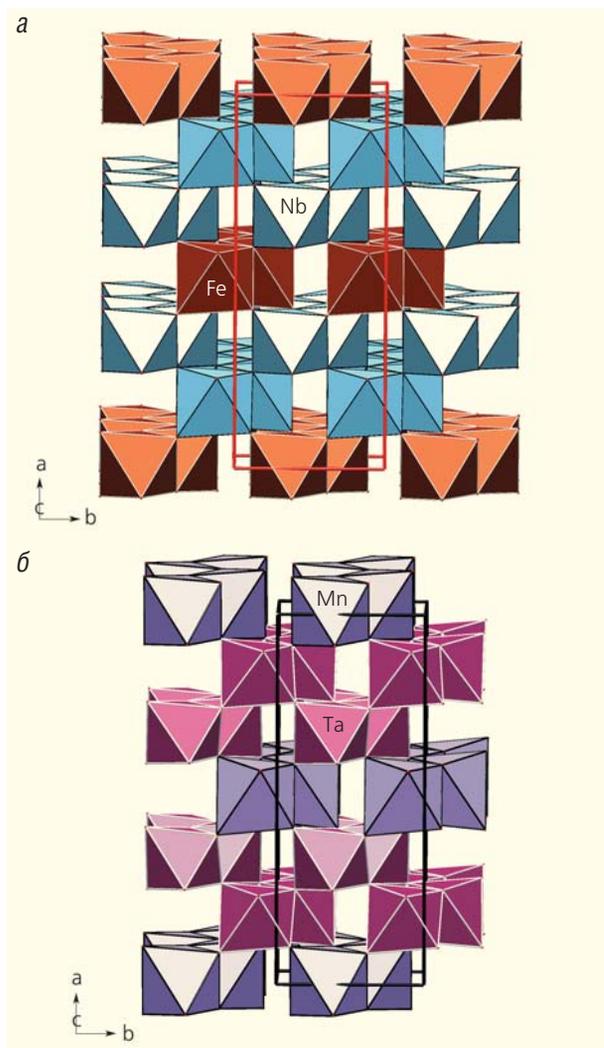


Рис.8. Структура колумбита (а) и танталита-(Mn) (б).

Известны также **колумбит-(Mn)** (MnNb_2O_6) из Норвегии [26] и **колумбит-(Mg)** (MgNb_2O_6) из Горно-Бадахшанского месторождения Таджикистана [27].

Аналогично колумбиту, **танталит-(Fe)** $\text{Fe}^{2+}\text{Ta}_2\text{O}_6$ из Южной Дакоты (США) сначала описали как танталит по содержанию в нем атомов Та. Позже, согласно современной номенклатуре, термин танталит стали относить не к одному минералу, а группе минералов [2, 28]. Установлены также **танталит-(Mn)** $\text{Mn}^{2+}\text{Ta}_2\text{O}_6$ из пегматита Танко близ оз.Берник (Норвегия), в структуре которого чередуются одинарные слои из Mn-лент с двойными слоями из Та-лент (см. рис.8) и **танталит-(Mg)** MgTa_2O_6 из Липовки (Средний Урал) с аналогичным распределением состава по слоям [2, 29].

Эвксенит-(Y) YNbTiO_6 свое название получил от слова, в переводе с греческого означающего «гостеприимный» — в его составе присутствует много редких элементов. Действительно, этот минерал включает, кроме основных элементов, ряд примесных: $[(\text{Ca}_{0.31}\text{Fe}_{0.04}\text{Mn}_{0.02}\text{Pb}_{0.01})(\text{Y}_{0.58}\text{Ce}_{0.10})(\text{Th}_{0.07}\text{U}_{0.01})][(\text{Fe}_{0.06}\text{Al}_{0.01})\text{Ti}_{0.74}(\text{Nb}_{1.13}\text{Ta}_{0.06})]\text{O}_{6.34}$.

Эвксенит в виде столбчатых кристаллов черного, зеленоватого и коричневатого цвета распространен во многих регионах мира, а в России — на Урале, в Ильменских и Вишневых горах. Образцы минерала чаще всего радиоактивны, метамиктны и рентгеноаморфны и при нагревании светятся. В структуре эвксенита, которая изучалась после прокаливания образцов при 900°C , чередуются шесть слоев: двоянные содержат ленты Nb-октаэдров, а одинарные — ленты Y-восьмивершинников (рис.9). Известен также **танталоэвксенит-(Y)** YTaTiO_6 [4].

Ферсмит CaNb_2O_6 открыт в пегматитах в районе оз.Булдым в Вишневых горах. Назван он в честь академика А.Е.Ферсмана — выдающегося русского минералога, геохимика и геолога. Этот редкий минерал встречен также на Кольском п-ове и в Мурунском массиве Бурятии [30]. Ферсмит — второй минерал, названный в честь Ферсмана. Первый с похожим названием **ферсманит** открыт почти 100 лет назад А.Н.Лабунцовым в Хибинском массиве [31]. Это силикатный минерал с формулой $\text{Ca}_4(\text{Na,Ca})_4(\text{Ti,Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8\text{F}_3$ и в данном обзоре не рассматривается.

Мы исследовали структуру ферсмита, найденного в породах редкометалльно — редкоземельного месторождения Усть-Биряя

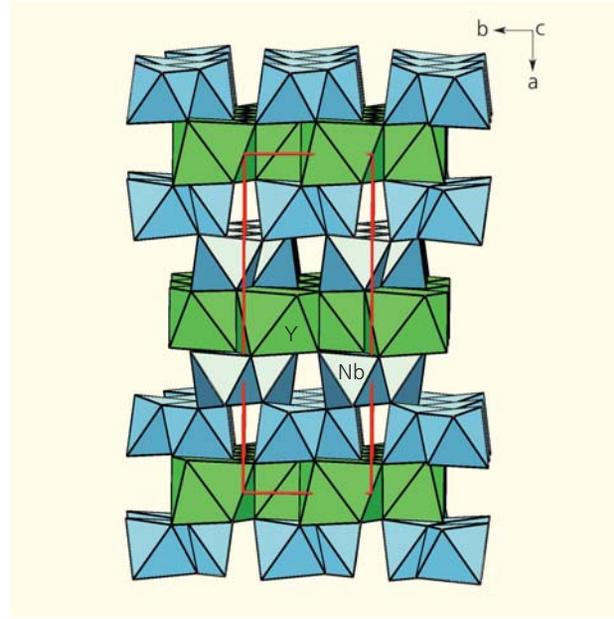


Рис.9. Структура эвксенита-(Y).

(при впадении р.Биряя в р.Бя) в Иркутской обл. Здесь он встречается в богатой и сложной минеральной ассоциации. В отдельных зернах у него Ca замещается на Ce до 0.65%. Исследованный нами образец обогащен редкими землями, параметры его ромбической ячейки: $a = 14.988 \text{ \AA}$, $b = 5.762 \text{ \AA}$, $c = 5.246 \text{ \AA}$, $V = 453.05 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $Pbcs$. Анализ локального баланса валентностей показал, что одна из позиций кислорода частично заселена гидроксильной группой. Окончательная формула TR-ферсмита $(\text{Ca}_{0.89}\text{Ce}_{0.11})(\text{Nb}_{1.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_5(\text{O,OH})$ определена нами на основе рентгеноструктурного анализа при достаточно низком значении R-фактора 0.032 [1]. Его структура идентична структуре изученного ранее ферсмита [30]. Ленты Nb-октаэдров и реберно-связанных Ca-восьмивершинников образуют в структуре TR-ферсмита шесть слоев (рис.10). Как и в структуре эвксенита,

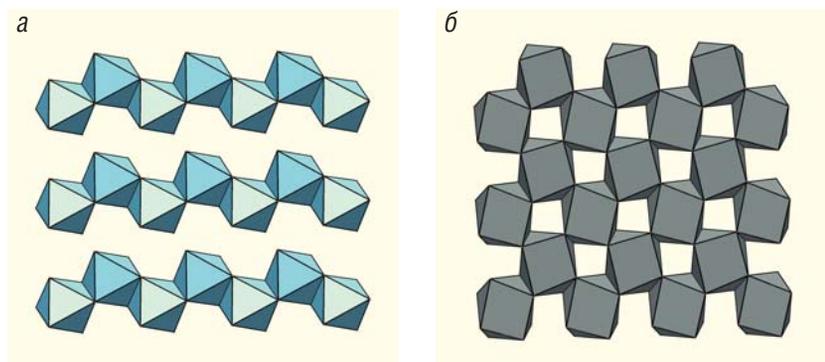


Рис.10. Октаэдрические Nb-ленты (а) и ленты из Ca-восьмивершинников (б).

вдоль a -параметра слои из Ca-восьмигранников чередуются с двойными слоями Nb-октаэдров. Установленное нами вхождение в Ca-октаэдр редкоземельного элемента Ce, а в Nb-октаэдр — атомов Ti подтверждает существование непрерывного изоморфного ряда между ферсмитом CaNb_2O_6 и эвксенитом $(Y, TR)(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$, промежуточным членом которого становится TR-ферсмит.

Структуры с ячейкой $5a_0, b_0, c_0$

Китянлингит $\text{Fe}_2\text{Nb}_2\text{W}^{6+}\text{O}_{10}$ назван по месту находки в гранитном комплексе Китянлинг в Китае, где его таблитчатые кристаллы черного цвета находятся в ассоциации с альбитом, вольфрамитом, касситеритом, кварцем, мусковитом и др. Параметры ромбической ячейки: $a = 23.71 \text{ \AA}$, $b = 5.72 \text{ \AA}$, $c = 5.045 \text{ \AA}$, $V = 684.45 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $Pbcn$, плотность 6.42 г/см^3 . В структуре содержатся 10 слоев состава $(\text{Fe}, \text{Mn})_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{WO}_{10}$, в которых чередуются зигзагообразные ленты из октаэдров: $\text{W}-\text{Fe}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{Fe}-\text{W}-\text{Fe}-\text{Nb}-\text{Nb}-\text{W} \dots$ [32] (рис.11).

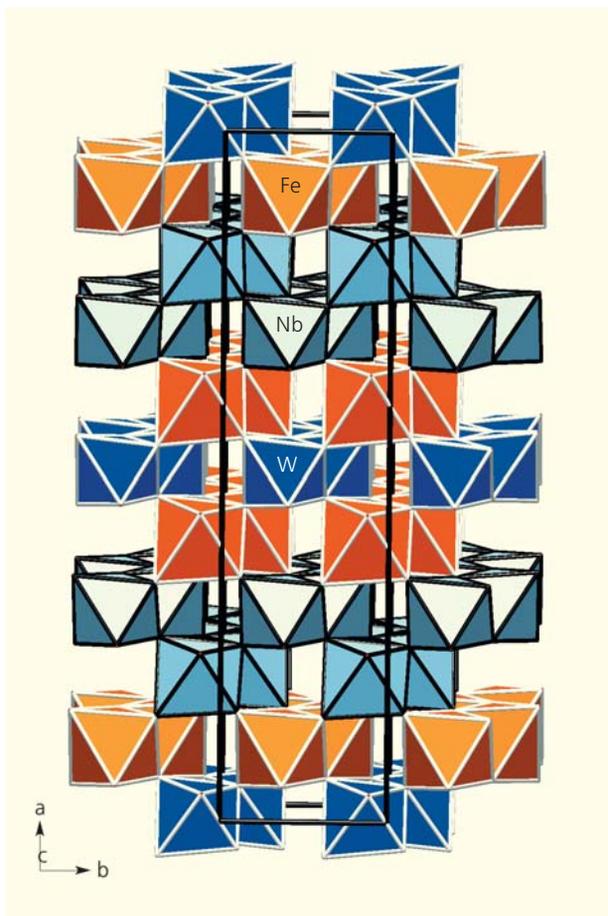


Рис.11. Структура китянлингита.

Структуры с иными ячейками

Литиотантит $\text{Li}(\text{Ta}, \text{Nb})_3\text{O}_8$ найден на танталовом месторождении Огневка Калбинского хребта (Восточный Казахстан) в виде бесцветных зерен размером до 0.4 мм, в ассоциации с касситеритом, кварцем, лепидолитом и апатитом [33]. Несмотря на отличие параметров ячейки и симметрии ($a = 7.44 \text{ \AA}$, $b = 5.04 \text{ \AA}$, $c = 15.25 \text{ \AA}$, $\beta = 107.2^\circ$, $V = 546.75 \text{ \AA}^3$, пространственная группа $P2_1/c$), минерал топологически идентичен некоторым минералам семейства тантало-ниобатов. В его структуре содержатся восемь слоев, в которых чередуются (Ta, Li) -ленты двух ориентаций и две $(\text{Ta}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})$ -ленты. Слои соединяются вершинами октаэдров в каркасную постройку (рис.12).

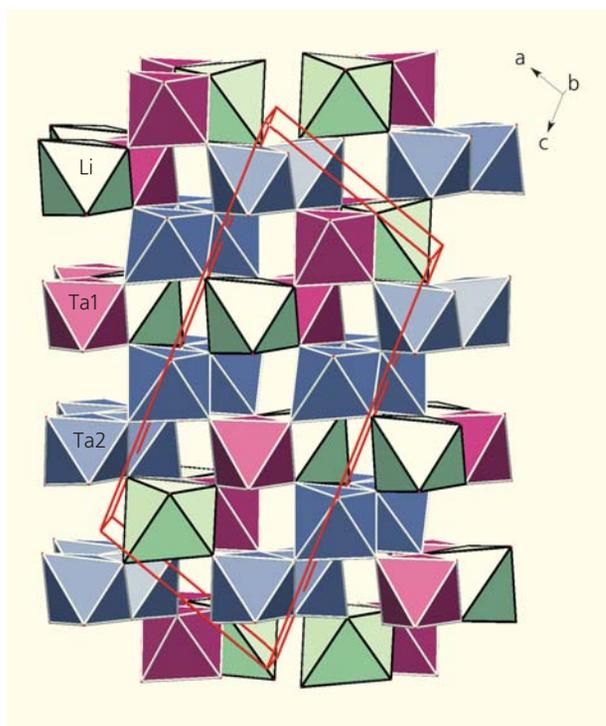


Рис.12. Структура литиотантита.

Название минерала литиотантит связано с содержанием тантала как в танталитах, так и в **тантите** Ta_2O_5 [34]. Но тантит отличается стехиометрией, параметрами триклинной ячейки ($a = 3.80 \text{ \AA}$, $b = 3.79 \text{ \AA}$, $c = 35.74 \text{ \AA}$, $\alpha = 90.91^\circ$, $\beta = 90.19^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, пространственная группа $P1$) и относится к иному структурному типу. Этот аморфный оксид с высокой плотностью (8.45 г/см^3) не входит в семейство тантало-ниобатов и здесь не рассматривается.

Семейство окислов тантала и ниобия разнообразно химически и топологически. Можно предпо-

ложить, что оно будет пополняться новыми представителями не только за счет химического состава, но и за счет упорядочения по октаэдрическим позициям, в том числе с кратным увеличением параметров иксиолитовой ячейки. В частности, можно ожи-

дать, что найдется минерал, подобный россовскииту, но с иной схемой упорядочения состава: например, с чередованием не только лент разного состава, но и октаэдров внутри одной из лент (или в обеих) с доминированием различных катионов. ■

Литература / References

1. Гурбанова О.А., Расцветова Р.К., Кашаев А.А., Смолин А.С. Уточненная кристаллическая структура TR-ферсмита. Кристаллография. 2001; 46(2): 234–235. [Gurbanova O.A., Rastsvetaeva R.K., Kashaev A.A., Smolin A.S. Refined crystal structure of TR-fermite (TR = Ce). Crystallography Reports. 2001; 46: 194–195.]
2. Grice J.D., Ferguson R.B., Hawthorne F.C. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic lake, Manitoba I. Tantalite and ixiolite. Canadian Mineralogist. 1976; 14: 540–549.
3. Андрианов В.И. Разработка системы кристаллографических программ RENTGEN для компьютеров NORD, CM-4 и ЕС. Кристаллография. 1987; 32: 228–231. [Andrianov V.I. AREN-85 — system of crystallographical programs RENTGEN on NORD, CM-4 and EC. Crystallography Reports. 1987; 32: 228–231. (In Russ.)]
4. Konovalenko S.I., Ananyev S.A., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K. et al. A new mineral species rossovskyite (Fe³⁺,Ta)(Nb,Ti)O₄: crystal chemistry and physical properties. Physics and Chemistry of Minerals. 2015; 42: 825–833. DOI:10.1007/s00269-015-0766-5.
5. Chukanov N.V., Pasero M., Aksenov S.M. et al. Columbite supergroup of minerals: nomenclature and classification. Mineralogical Magazine. 2023. DOI:10.1180/mgm.2022.105.
6. Ercit T.S., Černý P., Hawthorne F.C. The wodginite group. III. Classification and new species. Canadian Mineralogist. 1992; 30: 633–638.
7. Nordenskiöld A.E. Beitrag zu Finnlands Mineralogie. Annalen der Physik und Chemie. 1857; 11: 625–642.
8. Nickel E.H., Rowland J.F., McAdam R.C. Ixiolite — a columbite substructure. American Mineralogist. 1963; 9–10: 961–979.
9. Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al. Ta-free Nb-dominant ixiolite analogue from the Eifel paleovolcanic region, Germany, and its crystal structure. On the problem of “ashanite”. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2020; 149(4): 125–134.
10. Chukanov N.V., Pekov I.V., Zubkova N.V. et al. Nioboixiolite-(Mn²⁺), (Nb_{2/3}Mn_{1/3}²⁺)O₂, a new ixiolite-group mineral from the Malkhan pegmatite field, Transbaikal region, Russia. Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.). 2023. In press.
11. Zhang R., Tian H., Peng Z. et al. A new mineral — ashanite, (Nb, Ta, U, Fe, Mn)₄O₈. Kexue Tongbao. 1980; 25: 510–514.
12. Shen G. Discreditation of ashanite. Acta Mineralogica Sinica. 1998; 18: 230–233. (In Chinese).
13. Kolitsch U., Kristiansen R., Raade G., Tillmanns E. Heftejernite, a new scandium mineral from the Heftejern pegmatite, Tørdal, Norway. European Journal of Mineralogy. 2010; 22: 309–316.
14. Lima-de-Faria J. The close packing in the classification of minerals. European Journal of Mineralogy. 2012; 24: 163–169.
15. Hanson S.L., Simmons W.B., Falster A.U. et al. Proposed nomenclature for samarskite-group minerals: new data on ishikawaite and calciosamarskite. Mineralogical Magazine. 1999; 63: 27–36.
16. Britvin S.N., Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G. et al. Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), YFe³⁺Nb₂O₈: cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates. Physics and Chemistry of Minerals. 2019; 46: 727–741.
17. Simmons W.B., Hanson S.H., Falster A.U. Samarskite-(Yb) a new species of the samarskite group from the Little Patsy pegmatite, Jefferson County, Colorado. Canadian Mineralogist. 2006; 44: 1119–1125.
18. Kjellman J., Pay Gymeze C., Lazor P. et al. Ekebergite, IMA 2018–088. CNMNC Newsletter; 46, December 2018: 1184. European Journal of Mineralogy. 2018; 30: 1181–1189.
19. Pautov L.A., Mirakov M.A., Sokolova E. et al. Shakhdaraitе-(Y), ScYNb₂O₈, from the Leskhozovskaya granitic pegmatite, The Valley of the Shakhdara River, South- Western Pamir, Gorno-Badakhshanskii Autonomous Region, Tajikistan: New mineral description and crystal structure. Canadian Mineralogist. 2022; 60: 369–382.
20. Ferguson R.B., Hawthorne F.C., Grice J.D. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite. Canadian Mineralogist. 1976; 14: 550–560.
21. Hanson S.L., Falster A.U., Simmons W.B. et al. Tantalowodginite, (Mn_{0.5}□_{0.5})TaTa₂O₈, a new mineral species from the Emmons pegmatite, Uncle Tom Mountain, Maine, U.S.A. Canadian Mineralogist. 2018; 56: 543–553.
22. Galliski M.A., Černý P., Márquez-Zavalía M.F., Chapman R. Ferrotitanowodginite, Fe²⁺TiTa₂O₈, a new mineral of the wodginite group from the San Elías pegmatite, San Luis, Argentina. American Mineralogist. 1999; 84: 773–777.
23. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Бахчисарайцев А.Я. Литиowodжинит — новый минерал из гранитных пегматитов Восточного Казахстана. Минералогический журнал. 1990; 12: 94–100. [Voloshin A.V., Pakhomovskii Y.A., Bakhchisaraytsev A.Y. Lithiowodginite — a new mineral of the wodginite group from the granitic pegmatites of eastern Kazakhstan. Mineralogicheskii Zhurnal. 1990; 12: 94–100. (In Russ.)]
24. Galliski M.A., Márquez-Zavalía M.F., Černý P. et al. Achalaite, Fe²⁺TiNb₂O₈, a new member of the wodginite group from the La Calandria granitic pegmatite, Córdoba, Argentina. Canadian Mineralogist. 2016; 54: 1043–1052.

25. Wenger M., Arndruster Th., Geiger Ch.A. Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *American Mineralogist*. 1991; 76: 1897–1904.
26. Tarantino S.C., Zema M. Mixing and ordering behavior in manganocolumbite–ferrocolumbite solid solution: a single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*. 2005; 90: 1291–1299.
27. Pagola S., Carbonio R.E., Alonso J.A., Fernandez-Diaz M.T. Crystal structure refinement of $MgNb_2O_6$ columbite from neutron powder diffraction data and study of the ternary system $MgO-Nb_2O_5-NbO$, with evidence of formation of new reduced pseudobrookite $Mg_{5-x}Nb_{4+x}O_{15-8}$ ($1.14 \leq x \leq 1.60$) phases. *Journal of Solid State Chemistry*. 1997; 134: 76–84.
28. Ercit T.S., Wise M.A., Černý P. Compositional and structural systematic of the columbite group. *American Mineralogist*. 1995; 80: 1019–1028.
29. Pekov I.V., Yakubovich O.V., Shcherbachev D.K., Kononkova N.N. Magnesiotantalite $(Mg,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$, the new columbite-tantalite group mineral from desilicated granite pegmatites of Lipovka (the Central Urals) and its genesis. *Zapiski Vserossijskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. 2003; 132(2): 49–60.
30. Александров В.Б. Кристаллическая структура ферсмита. ДАН СССР. 1960; 132: 669–673. [Aleksandrov V.B. The crystal structure of fersmite. DAN SSSR. 1960; 132: 669–673. (In Russ.)]
31. Лабунцов А.Н. Ферсманит — новый минерал Хибинского массива. ДАН. 1929; А 12: 297–301. [Labuntsov A.N. Fersmanite, a new mineral of the Khibina Massif. DAN. 1929. A 12: 297–301. (In Russ.)]
32. Peng Z., Wang S., Ma Z., Yang G. The crystal structure of qitianlingite $(Fe_2Nb_2WO_{10})$. *Kexue Tongbao*. 1988; 33: 856–861.
33. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Степанов В.И., Тюшева Ф.Н. Литиотантит $Li(Ta,Nb)_3O_8$ — новый минерал из гранитных пегматитов Восточного Казахстана. *Минералогический журнал*. 1983; 5(1): 91–95. [Voloshin A.V., Pakhomovskii Y.A., Stepanov V.I., Tyusheva F.N. Lithiotantite $Li(Ta,Nb)_3O_8$ — a new mineral from granitic pegmatites of the eastern Kazakhstan. *Mineralogicheskij Zhurnal*. 1983; 5(1): 91–95. (In Russ.)]
34. Волошин А.В., Пахомовский Я.А., Перлино Г.А. Тантит Ta_2O_5 — новый минерал из гранитных пегматитов Кольского полуострова. *Минералогический журнал*. 1983; 5(3): 90–93. [Voloshin A.V., Pakhomovskii Y.A., Perlino G.A. Tantite Ta_2O_5 — a new mineral from granitic pegmatites of the Kola Peninsula. *Mineralogicheskij Zhurnal*. 1983; 5(3): 90–93. (In Russ.)]

Heavyweights in the World of Minerals: Rossovskyite, Ixiolite, and Other Tantalum-Niobates

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

The new mineral rosovskyite $(Fe^{3+},Ta)(Nb,Ti)O_4$ from the tantalum-niobate family was discovered in granite pegmatites of Altai Mountains in Western Mongolia. Topologically the structure of rosovskyite is analogous to that of ixiolite with the same cell-structure, but differs in cations ordering with a decrease in symmetry from orthorhombic one with the $Pbcn$ space group to monoclinic with the $P2/c$ space group. Although they display substantial common features, these minerals belonging to the tantalum-niobate family vary in cell size, symmetry, and cation ordering; some of them serve as a source of niobium and tantalum. This article describes the study and discovery of the mineral rosovskyite and describes related minerals of the tantalum-niobate family.

Keywords: new mineral, tantalum-niobates, rosovskyite, ixiolite, crystal structure.