

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

БЕСТАНТАЛОВЫЙ Nb-ДОМИНАНТНЫЙ АНАЛОГ ИКСИОЛИТА ИЗ ПАЛЕОВУЛКАНИЧЕСКОГО РАЙОНА АЙФЕЛЬ (ГЕРМАНИЯ) И ЕГО КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. К ПРОБЛЕМЕ “АШАНИТА”

© 2020 г. Н. В. Зубкова^{1, *}, д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2}, д. чл. И. В. Пеков^{1, 3},
Б. Тернес⁴, В. Шюллер⁵, д. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет,
Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Институт проблем химической физики РАН, просп. Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

³Институт геохимии и аналитической химии РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

⁴Bahnhofstrasse 45, Mayen, 56727 Germany

⁵Im Straussenpesch 22, Adenau, 53518 Germany

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 16.06.2020 г.

Принята к публикации 17.06.2020 г.

Кристаллическая структура Nb-доминантного бестанталового аналога иксиолита с эмпирической формулой $(\text{Nb}_{1.55}\text{Ti}_{1.11}\text{Fe}_{1.01}^{3+}\text{Mn}_{0.19}^{2+}\text{Cr}_{0.04}^{3+}\text{Mg}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}^{3+})_{\Sigma 4}\text{O}_8$ ($Z = 1$) из района Лаахерского озера (Айфель, Германия) изучена монокристалльным методом и уточнена в рамках пространственной группы *Pbcn* до $R = 4.47\%$. Параметры элементарной ячейки: $a = 4.6578(6)$, $b = 5.6230(7)$, $c = 5.0182(5)$ Å, $V = 131.43(3)$ Å³. Минерал относится к структурному типу α -PbO₂. Он обнаружен в эффузивном нозеановом санидините в поздней (предположительно, пневматолитовой) минеральной ассоциации, включающей санидин, нозеан, магнетит, ильменит, биотит, корунд и колумбит-(Fe). Обсуждаются вопросы кристаллохимии иксиолитоподобного ниобата, в т.ч. в связи с проблемой определения дискредитированного минерального вида “ашанита”.

Ключевые слова: иксиолит, ашанит, ниобат, структурный тип α -PbO₂, кристаллическая структура, санидинит, Лаахерское озеро, вулканический регион Айфель

DOI: 10.31857/S0869605520040073

ВВЕДЕНИЕ

Ашанит был описан как новый минерал с формулой $(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{U}, \text{Fe}, \text{Mn})_4\text{O}_8$ ($Z = 1$) из редкометалльных гранитных пегматитов провинции Синцзян в Китае (Zhan Rubo et al., 1980). Авторами открытия он трактовался как ниобиевый аналог иксиолита – Ta-доминантного оксида со структурой типа α -PbO₂, для которого в то время была общепринятой упрощенная формула $(\text{Ta}, \text{Mn}, \text{Nb})\text{O}_2$ ($Z = 4$), базирующаяся на результатах наиболее свежего на тот момент структурного исследования (Grice et al., 1976). Отметим, что эта формула и сегодня является для иксиолита “официальной”, т.е. рекомендованной Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) ММА (The official..., 2020). Однако в 1998 году ашанит был дискредитирован решением КНМНК ММА. Основанием для дискредитации послужили неудовле-

творительные данные по химическому составу минерала, которые, как было предположено, относятся к смеси иксиолита, самарскита-(Y) и уранмикролита (Ganfu Shen, 1998; Jambor et al., 1999). Таким образом, название “ашанит” было исключено из минералогической номенклатуры, и по этой причине мы употребляем его здесь в кавычках.

Тем не менее, несмотря на дискредитацию “ашанита”, существование у иксиолита природного Nb-доминантного изоструктурного аналога сомнений не вызывает. Он описан во многих публикациях как иксиолит или же его ниобиевая разновидность: очевидно, что авторы этих работ, используя название иксиолит, имели в виду принадлежность минерала к соответствующему структурному типу, не разделяя при этом Ta- и Nb-доминантные образцы. Более того, нередко акцент в названии описываемого минерала делался не на главный катион, преобладающий над каждым из других (Ta или Nb), а на пусть и подчиненный, но не вполне обычный для тантало-ниобатов компонент – Sc (скандиевый иксиолит, скандийиксиолит) или W (вольфрамоиксиолит). Первой работой, где приводятся надежные и достаточно подробные данные о Nb-доминантном иксиолитоподобном минерале, является статья О. фон Кнорринга и Т. Сахама, описавших так называемый скандиевый иксиолит из нескольких редкометальных гранитных пегматитов Мозамбика и Мадагаскара (von Knorring, Sahama, 1969). Результаты их химических анализов позже были подтверждены электронно-зондовым методом на материале из тех же и близких к ним объектов (Wise et al., 1998). Детально изучен, включая рентгенографические данные, Nb-доминантный аналог иксиолита из жилы гранитного пегматита Соседка в Малханском хребте (Забайкалье), описанный как “Sc- и P3Э-содержащий иксиолит” (Баданина и др., 2008). Оригинальные данные по составу “иксиолита” с преобладанием Nb над Ta (в атомных количествах) из гранитных пегматитов Мадагаскара (Амбатототсикели и Бетанимена), Мозамбика (Муяне и Накуиссуа), США (Фишер, шт. Мэн), а также из редкометальных гранитов месторождения Циновец (Чехия) приведены в статье (Wise et al., 1998). Nb-доминантный аналог иксиолита с высоким содержанием W (так называемый вольфрамоиксиолит) оказался достаточно характерным аксессуаром некоторых литий-фтористых гранитов; обзор его находок, а также оригинальные электронно-зондовые анализы образцов из Северного массива на Чукотке приведены в работе (Алексеев и др., 2010); к сожалению, для этого материала отсутствуют рентгенографические данные. Возможно, различные химические разновидности ниобиевого аналога иксиолита распространены в природе шире, чем это сейчас представляется, однако их надежная идентификация затрудняется, в частности, диморфизмом с членами ряда колумбит-(Fe) – колумбит-(Mn) (для точной диагностики необходимо рентгеновское исследование), а для U- и/или Th-содержащих образцов – еще и частичной или даже полной метамиктизацией.

В настоящей статье приведены химические и структурные данные о неметамиктном Nb-доминантном аналоге иксиолита, найденном в необычной для него обстановке – в связи со щелочными вулканитами. В литературе не удалось найти работ, посвященных кристаллической структуре природного представителя структурного типа α -PbO₂ с преобладанием ниобия среди катионов.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Изученный в настоящей работе минерал найден в эруптивном обломке нозеанового санидинита в действующем пемзовом карьере Ин ден Деллен (In den Dellen) близ города Мендиг, в районе Лаахерского озера в палеовулканическом районе Айфель (Германия). Он обнаружен в составе постмагматического (вероятно, пневматолитового) парагенезиса, включающего санидин, нозеан, магнетит, ильменит, биотит, корунд и колумбит-(Fe). Этот минерал образует остроконечные длиннопризматические (вытянутые вдоль [001]) кристаллы длиной до 0.5 мм, нарастающие на стенки мелких по-

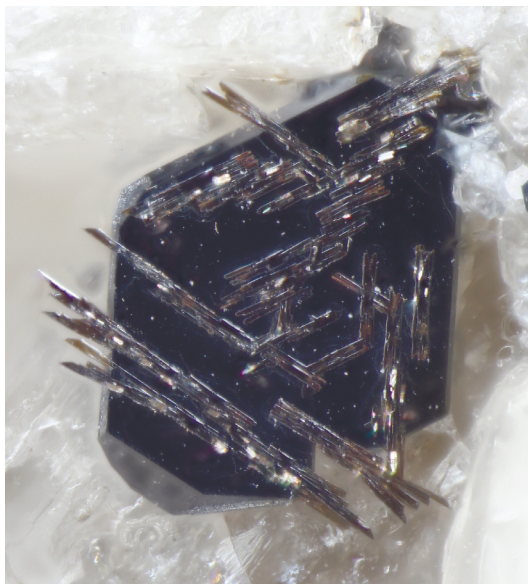


Рис. 1. Эпитаксия длиннопризматических кристаллов Nb-доминантного аналога иксиолита на кристалле ильменита, нарастающего на бесцветный санидин. Ширина кадра – 0.7 мм.

Fig. 1. Epitaxy of long-prismatic crystals of the Nb-dominant analogue of ixiolite on a crystal of ilmenite overgrowing colourless sanidine. Field width 0.7 mm.

лостей в санидините. В некоторых случаях кристаллы Nb-доминантного аналога иксиолита эпитаксически нарастают на грань {001} кристаллов ильменита, образуя решетку, очень напоминающую хорошо известную сагенитовую решетку, образуемую кристаллами рутила на гематите или ильмените (рис. 1). Причины этой эпитаксии обсуждаются ниже. Минерал непрозрачный, в тонких участках кристаллов просвечивающий, темно-коричневый до черного, с металловидным или алмазным блеском.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав Nb-доминантного аналога иксиолита определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 нА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157–180 нм.

Рентгеновское исследование монокристалла минерала выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCaliburS CCD на $\text{MoK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для полной сферы обратного пространства. Данные монокристалльного эксперимента приведены в табл. 1. Обработка экспериментальных данных производилась с помощью пакета программ CrysAlisPro v. 1.171.39.46 (Rigaku, 2018). Кристаллическая структура определена прямыми методами и уточнена с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Уточнение заселенности позиции M проводилось как для двухкомпонентной позиции, полностью заселенной Nb и Ti.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структуры Nb-доминантного аналога иксиолита**Table 1.** Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure of the Nb-dominant ixiolite analogue

Сингония, пространственная группа, Z	Ромбическая, $Pbcn$, 4
Параметры элементарной ячейки, Å	$a = 4.6578(6)$, $b = 5.6230(7)$, $c = 5.0182(5)$
V , Å ³	131.43(3)
Температура, К	293(2)
Размеры кристалла, мм	0.03 × 0.04 × 0.22
Дифрактометр	Xcalibur S CCD
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073
$\theta_{\text{мин/макс}}$, °	5.69 / 28.25
Интервалы сканирования	$-6 \leq h \leq 6$, $-7 \leq k \leq 7$, $-6 \leq l \leq 6$
Число рефлексов измеренных/независимых	1547/163 ($R_{\text{int}} = 0.0411$)
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	147
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	16
Весовая схема	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0946P)^2 + 0.1606P]$
S	1.296
$R1$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR2$ [all data]	0.0447, 0.1508
$\Delta\rho_{\text{макс/мин}}$, e/Å ³	2.197/−2.548

Таблица 2. Химический состав Nb-доминантного аналога иксиолита (мас. %)**Table 2.** Chemical composition of the Nb-dominant analogue of ixiolite (wt %)

Компонент	Номер анализа			Среднее	Эталон
	1	2	3		
MgO	0.28	0.45	0.55	0.43	Диопсид
MnO	3.88	3.45	3.21	3.51	Mn
Al ₂ O ₃	0.37	0.43	0.49	0.43	Альбит
Cr ₂ O ₃	0.86	0.64	0.70	0.73	Cr
Fe ₂ O ₃	21.89	19.83	19.02	20.25	Fe
TiO ₂	23.75	22.26	20.97	22.33	Ti
ZrO ₂	0.81	0.98	0.50	0.76	Zr
Nb ₂ O ₅	49.16	52.23	54.49	51.96	Nb
Сумма	101.00	100.27	99.94	100.40	

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав Nb-доминантного аналога иксиолита из Айфеля приведен в табл. 2. Эмпирическая формула минерала, рассчитанная на 4 катиона и 8 атомов кислорода ($Z = 1$): $(\text{Nb}_{1.55}\text{Ti}_{1.11}\text{Fe}_{1.01}^{3+}\text{Mn}_{0.19}^{2+}\text{Cr}_{0.04}^{3+}\text{Mg}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{Zr}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}^{3+})_{\Sigma 4}\text{O}_8$. Учитывая, что в ряду напряжений металлов железо занимает место перед марганцем, при расчете этой формулы для железа принята валентность 3, а отношение $\text{Mn}^{2+} : \text{Mn}^{3+}$ определе-

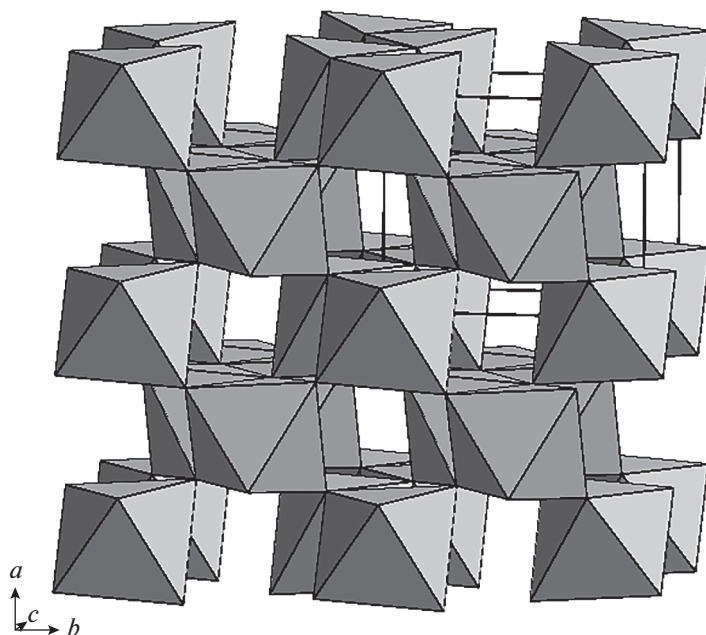


Рис. 2. Кристаллическая структура Nb-доминантного аналога иксиолита. Показана элементарная ячейка.
Fig. 2. The crystal structure of the Nb-dominant analogue of ixiolite. The unit cell is outlined.

но из условия баланса зарядов. Исходя из этого, мы полагаем, что в изученном минерале практически весь марганец находится в двухвалентном состоянии.

Кристаллическая структура изученного образца, уточненная в рамках пространственной группы $Pbcn$ до заключительного фактора расходимости $R = 4.47\%$ для 147 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ (рис. 2, табл. 1 и 3), относится к структурному типу α - PbO_2 . В структуре выделяются зигзагообразные цепочки из реберно-соединенных октаэдров MO_6 , вытянутые вдоль оси c . В направлении a соседние цепочки связаны через общие вершины октаэдров. Все катионы в структуре Nb-доминантного аналога иксиолита разупорядочены и находятся в единственной позиции M . Уточненное электронное содержание этой позиции $e_{ref} = 30.36e^-$. Независимо рассчитанное из эмпирической формулы электронное содержание позиции M равно $30.46e^-$, т.е. находится в хорошем соответствии со структурными данными.

Таблица 3. Координаты позиций и эквивалентные параметры смещений (U_{eq} , \AA^2) атомов в структуре Nb-доминантного аналога иксиолита
Table 3. Fractional site coordinates and equivalent displacement parameters (U_{eq} , in \AA^2) of atoms in the structure of the Nb-dominant analogue of ixiolite

Позиция	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
M	0	0.17575(17)	1/4	0.0119(8)
O	0.2709(7)	0.3671(7)	0.4191(9)	0.0152(17)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как уже отмечалось, в настоящей статье приведены первые структурные данные о природном Nb-доминантном представителе структурного типа α -PbO₂. В то же время, среди структурно изученных синтетических соединений такие оксиды есть: к этому структурному типу относятся Nb-доминантный оксид (Nb₂TiZn)_{Σ4}O₈ (Baumgarte, Blachnik, 1992), а также содержащие поровну ниобия и трехвалентного железа (Fe³⁺Nb)_{Σ2}O₄-II (Harrison, Cheetham, 1989) и серия твердых растворов с составом (Nb_xFe_x³⁺Zn_{1-x})(O_{4x}F_{2-2x}), для которой изучены образцы с $x = 0.75, 0.80, 0.90$ и 1.00 (Pourroy et al., 1990).

Одной из наиболее интересных особенностей исследованного в настоящей работе минерала является то, что он, будучи Nb-доминантным аналогом иксиолита – Ta-доминантного оксида, не содержит тантала в количестве выше предела обнаружения электронно-зондовым методом (табл. 2). Этим он, в частности, отличается от своих аналогов из гранитов и их дифференциатов, в первую очередь, из редкометальных гранитных пегматитов. Отметим, что опубликован анализ бестанталового “вольфрамо-иксиолита” из циннвальдитового гранита Северного массива на Чукотке. Он отвечает формуле (Nb_{0.66}Fe_{0.49}²⁺W_{0.45}⁶⁺Mn_{0.17}²⁺Ti_{0.17})_{Σ1.94}O₄ (Алексеев и др., 2010), однако изученное в этой работе зерно минерала имело очень малые размеры, рентгеновских данных для него не было получено, и, таким образом, его принадлежность к структурному типу именно иксиолита не очевидна. В нашем же айфельском образце отсутствие тантала в составе достоверного Nb-доминантного аналога иксиолита несомненно.

Известно, что в природе собственно иксиолит, минерал с Ta > Nb, встречается чаще своего ниобиевого аналога (Wise et al., 1998; наши данные), несмотря на то, что ниобий существенно более распространен в земной коре, нежели тантал. Нет сомнения, что в основе этого лежит кристаллохимическая причина. Так, Ю.А. Пятенко установил четкую эмпирическую закономерность, заключающуюся в том, что в кислородных соединениях, где Nb и Ta имеют октаэдрическую координацию, ниобий имеет сильное сродство к структурам с сильно искаженными октаэдрами, а тантал – наоборот, с правильными (Пятенко и др., 1999). Вот какие данные по конфигурации октаэдров *M*, в которых преобладает тантал, приводят Дж. Грайс с соавторами для двух минералов близкого химического состава из одного и того же гранитного пегматита (Берник Лейк, Манитоба, Канада): у иксиолита состава (Ta_{0.42}Mn_{0.30}Nb_{0.24}Ti_{0.02}Sn_{0.005}Fe_{0.002})O₂ (атомное отношение Ta : Nb = 1.75) расстояния *M*–O в октаэдре варьируют от 1.99 до 2.16 Å, тогда как у танталита-(Mn) состава (Mn_{0.97}Ti_{0.02}Fe_{0.01}Sn_{0.002})(Ta_{0.64}Nb_{0.36})₂O₆ (Ta:Nb = 1.78) – от 1.81 до 2.23 Å (Grice et al., 1976). Таким образом, в танталите октаэдры существенно более искажены, что не только коррелирует с более низкой величиной отношения Ta : Nb в нем по отношению к иксиолиту из этого же пегматита, но и в целом объясняет повышенное сродство к танталу минералов со структурным типом α -PbO₂ относительно членов группы колумбита (структурный тип колумбита). В свете этого весьма необычным представляется появление бестанталового члена ряда иксиолит-"ашанит". Отметим, что октаэдры MO₆ в структуре изученного нами Nb-доминантного аналога иксиолита из Айфеля характеризуются существенным искажением: расстояния *M*–O варьируют от 1.863(4) до 2.207(4) Å, что находится в соответствии с обсуждавшейся выше закономерностью.

Очевидно, такой необычный химический состав нашего минерала обусловлен геохимическими и минералогенетическими факторами.

Поздняя минерализация, связанная с санидинитами района Лаахерского озера, характеризуется значительным разнообразием ниобиевых и ниобийсодержащих оксидов. Здесь открыты новые минеральные виды: гидроксиманганопирохлор

(Mn,Th,Na,Ca,*REE*)₂(Nb,Ti)₂O₆(OH) (Чуканов и др., 2013), лаахит (Ca,Mn)₂Zr₂Nb₂-TiFeO₁₄ (Chukanov et al., 2014), нёггератит-(Ce) (Ce,Ca)₂Zr₂(Nb,Ti)(Ti,Nb)₂Fe²⁺O₁₄ (Chukanov et al., 2018), штефанвайсит (Ca,*REE*)₂Zr₂(Nb,Ti)(Ti,Nb)₂Fe²⁺O₁₄ (Chukanov et al., 2019), экебергит ThFe²⁺Nb₂O₈ (IMA 2018-088); на материале из этого объекта выполнено первое структурное исследование самарскита-(Y) YFe³⁺Nb₂O₈ (Britvin et al., 2019). Встречены в санидинитах Лаахерского озера также цирконолит-3*T* (Ca,*REE*)₂Zr₂(Ti,Nb)₃Fe₂O₁₄ (Zubkova et al., 2018) и ниобаты групп фергусонита и пирохлора (Engelgaupt, Schüller, 2015), существенная примесь Nb установлена в открытых здесь оксосиликатах группы чевкинита – перьеррите-(La) (La,Ce,Ca)₄(Fe²⁺,Mn)(Ti,Fe³⁺,Al)₄(Si₂O₇)₂O₈ (Чуканов и др., 2013) и кристофшеферите (Ce,La,Ca)₄Mn(Ti,Fe)₃(Fe,Ti)(Si₂O₇)₂O₈ (Chukanov et al., 2012b). Все эти минералы резко обеднены танталом: содержание Ta₂O₅ в них не поднимается выше 1–1.5 мас. % (пирохлоры, самарскит), а зачастую и вовсе находится ниже предела обнаружения электронно-зондовым методом, как, например, в изученном в настоящей работе Nb-доминантном аналоге иксиолита.

Поздняя минерализация в миароловых полостях санидинита из района Лаахерского озера предположительно сформировалась при высоких температурах в результате газотранспортных процессов. В то же время, для гранитных пегматитов отмечается отчетливо выраженная тенденция к повышению отношения Ta/Nb в тантало-ниобатах от ранних этапов эволюции пегматитовой системы к поздним, что связывается с кислотно-основными свойствами минералообразующей среды (Волошин, 1993). Возможными факторами, определившими практически полное отсутствие тантала в ниобиевых минералах из санидинитов района Лаахерского озера, могли быть, с одной стороны, сильная общая обедненность им щелочных вулканитов данного района, а с другой – низкая подвижность этого элемента в отсутствии комплексообразователей в “сухой” системе.

В минералах изоморфного ряда иксиолит-“ашанит” из гранитов и гранитных пегматитов обычно наряду с Mn²⁺ и/или Fe²⁺ в существенных количествах присутствуют четырех- и/или трехвалентные катионы (Sn⁴⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Sc³⁺, Fe³⁺), а иногда шестивалентный вольфрам. Именно они, вероятно, и стабилизируют катионно-разупорядоченную структуру иксиолита, в отличие от катионно-упорядоченных структур типа колумбита или тапиолита, реализующихся в случаях, когда в составе кристалла резко преобладает комбинация пентавалентных катионов (Nb, Ta) с двухвалентными (Fe, Mn, Mg), а роль прочих мала (Пятенко и др., 1999). В изученном нами Nb-доминантном аналоге иксиолита из Айфеля такую стабилизирующую роль, возможно, выполняет титан, который среди *M*-катионов по количеству уступает здесь только ниобию. Отсутствие в этом минерале характерных для гранитов и их дифференциатов элементов – Sn, W и Sc, как и Ta, вероятно, вызвано геохимическими причинами. Отметим, что Nb-доминантный аналог иксиолита из Айфеля не содержит U и Th, которые иногда отмечаются в минералах ряда иксиолит-“ашанит” из гранитных пегматитов, и, соответственно, неметамиктен.

Эпитаксическое срастание изученного в настоящей работе минерала с ильменитом (рис. 1), очевидно, обусловлено двумя факторами. Во-первых, это соизмеримость параметров элементарных ячеек обоих оксидов: у Nb-доминантного аналога иксиолита $a \approx 4.66$ и $c \approx 5.02$ Å, а у ильменита $c/3 \approx 4.69$ и $a \approx 5.08$ Å. Во-вторых, важно топологическое сходство в строении октаэдрических цепочек, которые можно выделить в обеих структурах (рис. 3).

Изученный в настоящей работе Nb-доминантный аналог иксиолита является ярким примером минерала, для которого не может быть записана формула конечного члена с целочисленными коэффициентами, адекватно отражающая его реальный хи-

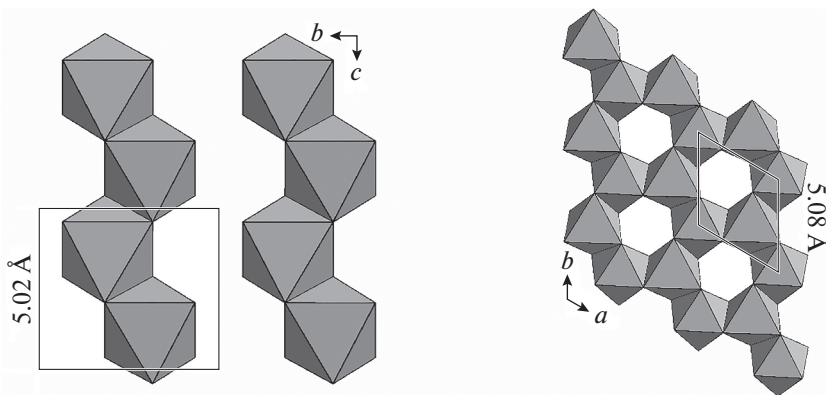


Рис. 3. Цепочки октаэдров MO_6 в структуре Nb-доминантного аналога иксиолита (слева) и и слой из октаэдров TiO_6 в структуре ильменита (справа). Показаны проекции элементарных ячеек.

Fig. 3. Chains of MO_6 octahedra in the Nb-dominant analogue of ixiolite (left figure) and layer composed by TiO_6 octahedra in ilmenite (right figure). The projections of unit cells are shown.

мический состав. Действительно, сбалансированная по зарядам формула $Nb_2Fe_2^{3+}O_8$ ($Z = 1$) не содержит титана, который доминирует над железом в составе нашего минерала, любая же формула с целочисленными коэффициентами, содержащая титан, не будет сбалансированной по зарядам. В то же время, нахождение в природе минералов с идеализированными формулами $Nb_2Fe_2^{3+}O_8$, $Nb_2Mn_2^{3+}O_8$, $Nb_2TiFe^{2+}O_8$, $Nb_2SnFe^{2+}O_8$ и т.п. (а также их тантал-доминантных аналогов) вполне вероятно, и согласно принятым в настоящее время принципам выделения минеральных видов эти формулы будут соответствовать разным минералам.

Отметим, что идеализированная формула $Nb_2Fe_2^{3+}O_8$ совпадает с формулой гипотетического конечного члена россовскиита (Fe^{3+}, Ta)(Nb, Ti) O_4 ($Z = 1$), относящегося к структурному типу не иксиолита, а вольфрамита (Konovalenko et al., 2015). Эмпирическая формула россовскиита – $(Nb_{1.03}Fe_{0.95}Ta_{0.86}Ti_{0.50}Fe_{0.42}Mn_{0.12}W_{0.12})_{\Sigma 4}O_8$, и этот минерал близок по валовому составу к некоторым образцам “ашанита” из гранитных пегматитов, а его упоминавшийся выше гипотетический конечный член диморфен с изоструктурным иксиолиту синтетическим оксидом $Fe^{3+}NbO_4$ –II (Harrison, Cheetham, 1989). Этот пример, в частности, показывает, что Nb-доминантный аналог иксиолита не может быть однозначно идентифицирован лишь на основании данных о химическом составе. Также нельзя исключать нахождения в природе представителей иных структурных типов (колумбитового, тапиолитового, воджинитового и др.) с близкими составами.

Очевидно, требуется доработка общих принципов выделения минеральных видов в подобных случаях и, в частности, разработка номенклатуры для потенциальной группы иксиолита, которая могла бы объединить не только Ta- и Nb-доминантные минералы со структурным типом α - PbO_2 , но и изоструктурные им скрутиниит PbO_2 и шриланкит $(Ti, Zr)O_2$. Это позволило бы решить и проблему “ашанита” – Nb-доминантного аналога иксиолита, который, несмотря на многочисленные достоверные находки в природе, по сей день не вошел в число самостоятельных минеральных видов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 19-17-00050 (структурное исследование, кристаллохимический и минералогенетический анализ). Изучение химического состава минерала выполнено по теме Государственного задания, номер государственной регистрации АААА-А19-119092390076-7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев В.И., Гембицкая И.М., Марин Ю.Б. Вольфрамоиксиолит и ниобиевый ферберит из циннвальдитовых гранитов Чукотки // ЗРМО. 2010. № 3. С. 72–85.

Баданина Е.В., Гордиенко В.В., Виеховски А., Фридрих Г. Sc- и РЗЭ-содержащий иксиолит и сопутствующие минералы пегматитовой жилы Соседка Малханского пегматитового поля, Центральное Забайкалье // ЗРМО. 2008. № 2. С. 67–80.

Волошин А.В. Тантало-ниобаты. Систематика, кристаллохимия и эволюция минералообразования в гранитных пегматитах. СПб: Наука, 1993. 297 с.

Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. М.: ИМГРЭ, 1999. 213 с.

Чуканов Н.В., Бласс Г., Пеков И.В., Белаковский Д.И., Ван К.В., Расцветова Р.К., Аксенов С.М. Перьерит-(La) (La,Ce,Ca)₄Fe²⁺(Ti,Fe)₄(Si₂O₇)₂O₈ – новый минеральный вид из вулканического района Айфель, Германия // ЗРМО. 2011. № 6. С. 34–44.

Чуканов Н.В., Бласс Г., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Пуцаровский Д.Ю., Принц Х. Гидроксиманганопирохлор – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия // Докл. РАН. 2013. Т. 449. № 2. С. 215–218.

**Tantalum-Free Niobium Analogue of Ixiolite from the Eifel
Paleovolcanic Region, Germany, and its Crystal Structure.
On the Problem of “Ashanite”**

**N. V. Zubkova^{a,*}, N. V. Chukanov^{a,b}, I. V. Pekov^{a,c}, B. Ternes^d,
W. Schüller^e, and D. Yu. Pushcharovskiy^a**

^aFaculty of Geology, Moscow State University, Vorobievsky Gory, Moscow, 119991 Russia

^bInstitute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

^cVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS,
Kosygina str. 19, Moscow, 119991 Russia

^dBahnhofstrasse 45, 56727 Mayen, Germany

^eIm Straussenpesch 22, 53518 Adenau, Germany

*e-mail: n.v.zubkova@gmail.com

The crystal structure of a Ta-free Nb-dominant analogue of ixiolite with the empirical formula (Nb_{1.55}Ti_{1.11}Fe_{1.01}³⁺Mn_{0.19}²⁺Cr_{0.04}³⁺Mg_{0.04}Al_{0.03}Zr_{0.02}Mn_{0.01}³⁺)_Σ4O₈ (Z = 1) from the Laach Lake area (Eifel, Germany) was solved based on single-crystal X-ray diffraction data and refined in the space group *Pbcn* to *R* = 4.47%. The unit-cell parameters are: *a* = 4.6578(6), *b* = 5.6230(7), *c* = 5.0182(5) Å, *V* = 131.43(3) Å³. The mineral belongs to the α-PbO₂ structure type. It was found in volcanic nosean sanidine, in a late (presumably, pneumatolytic) mineral association including sanidine, nosean, magnetite, ilmenite, biotite, cordierite, and columbite-(Fe). The crystal chemistry of the ixiolite-like niobate is discussed, including the aspect related to the definition of the discredited mineral species “ashanite”.

Keywords: ixiolite, ashanite, niobate, α-PbO₂ structure type, crystal structure, sanidine, Laach lake, Eifel volcanic region

REFERENCES

Alekseev V.I., Gembitskaya I.M., Marin Yu.B. Wolframo-ixiolite and niobium ferberite from zinnwaldite granites of Chukotka. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. 2010. N 3. P. 72–85 (in Russian).

Badanina E.V., Gordienko V.V., Wiechowski A., Friedrich G. Sc- and REE-bearing ixiolite and associated minerals from the Sosodka pegmatite vein in the Malkhan pegmatite field, central Transbaikalian region. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2008**. N 2. P. 67–80. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits* **2008**. Vol. 50. P. 772–781).

Baumgarte A., Blachnik R. Phase relations in the system titaniumdioxide-diniobium-zinc-hexoxide. *Mat. Res. Bull.* **1992**. Vol. 27. P. 1287–1294.

Britvin S.N., Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Agakhanov A.A., Ternes B., Schüller W., Chukanov N.V. Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), $YFe^{3+}Nb_2O_8$: cation-ordered niobate related to a family of layered double tungstates. *Phys. Chem. Miner.* **2019**. Vol. 46. N 7. P. 727–741.

Chukanov N.V., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. Perrierite-(La), $(La,Ce,Ca)_4Fe^{2+}(Ti,Fe)_4(Si_2O_7)_2O_8$, a new mineral species from the Eifel volcanic district, Germany. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2011**. N 6. P. 34–44. (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2012a**. Vol. 54. N 8. P. 647–655).

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Göttlicher J., Britvin S.N., Möckel S. Christofschäferite, $(Ce,La,Ca)_4Mn^{2+}(Ti,Fe^{3+})_3(Fe^{3+},Fe^{2+},Ti)(Si_2O_7)_2O_8$, a new chevkinite-group mineral from the Eifel area, Germany. *New Data on Minerals*. **2012b**. Vol. 47. P. 33–42.

Chukanov N.V., Blass G., Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovskii D.Yu., Prinz H. Hydroxymanganopyrochlore: A new mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Doklady Earth Sci.* **2013**. Vol. 449(1). P. 342–345.

Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer Ch., Vigasina M.F., Van K.V. Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Eur. J. Mineral.* **2014**. Vol. 26. P. 103–111.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pekov I.V., Vigasina M.F., Schäfer C., Ternes B., Schüller W., Polekhovskiy Yu.S., Ermolaeva V.N., Pushcharovskiy D.Yu. Nöggerathite-(Ce), $(Ce,Ca)_2Zr_2(Nb,Ti)(Ti,Nb)_2Fe^{2+}O_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Minerals*. **2018**. Vol. 8. P. 449–462.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Vigasina M.F., Polekhovskiy Yu.S., Ternes B., Schüller W., Britvin S.N., Pushcharovskiy D.Yu. Stefanweissite, $(Ca,REE)_2Zr_2(Nb,Ti)(Ti,Nb)_2Fe^{2+}O_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Miner. Mag.* **2019**. Vol. 83. N 4. P. 607–614.

Engelgaupt B., Schüller W. Mineral Reich Eifel. München: Christian Weise Verlag, **2015**. 340 p.

Ganfu Shen. Discreditation of ashanite. *Acta Mineral. Sinica*. **1998**. Vol. 18(2). P. 230–233 (in Chinese).

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. *Canad. Miner.* **1976**. Vol. 14. P. 540–549.

Harrison W.T.A., Cheetham A.K. Structural and magnetic properties of $FeNbO_4$ -II. *Mat. Res. Bull.* **1989**. Vol. 24. P. 523–527.

Jambor J.L., Puziewicz J., Roberts A.C. New mineral names. *Amer. Miner.* **1999**. Vol. 84. P. 685–688.
von Knorring O.V., Sahama Th.G. Scandian ixiolite from Mozambique and Madagascar. *Bull. Geol. Soc. Finland*. **1969**. Vol. 41. P. 75–77.

Konovolenko S.I., Ananyev S.A., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Baeva A.A., Gaikov R.R., Vagizov F.G., Lopatin O.N., Nebera T.S. A new mineral species rossovskiyite, $(Fe^{3+},Ta)(Nb,Ti)O_4$: crystal chemistry and physical properties. *Phys. Chem. Miner.* **2015**. Vol. 42. N 10. P. 825–833.

Pourroy, G., Lutanie, E., Poix, P. Transition orthorhombic \leftrightarrow rutile in $xMFeO_4-(1-x)ZnF_2$ phases ($M = Ta, Nb$ and $x > 0.7$). *J. Solid State Chem.* **1990**. Vol. 86. P. 41–49.

Pyatenko Yu.A., Kurova T.A., Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Maksimova N.V. Niobium, tantalum and zirconium in minerals. Moscow: IMGRE, **1999**. 213 p. (in Russian).

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Rigaku Corporation, Oxford, UK, **2018**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.

The official IMA-CNMNC List of Mineral Names. **2020**. <http://cnmnc.majn.jp>

Voloshin A.V. Tantalo-niobates: systematic, crystal chemistry and evolution of mineral formation in granite pegmatites. Saint Petersburg: Nauka, **1993**. 297 p. (in Russian).

Wise M.A., Černý P., Falster A.U. Scandium substitution in columbite-group minerals and ixiolite. *Canad. Miner.* **1998**. Vol. 36. P. 673–680.

Zhan Rubo, Tian Huixin, Peng Zhizhong, Ma Zhesheng, Han Fengming, Jing Zebei. A new mineral – ashanite, $(Nb,Ta,U,Fe,Mn)_4O_8$. *Chinese Sci. Bull.* **1980**. Vol. 25(6). P. 510–514.

Zubkova N.V., Chukanov N.V., Pekov I.V., Ternes B., Schüller W., Ksenofontov D.A., Pushcharovskiy D.Yu. The crystal structure of nonmetamict Nb-rich zirconolite-3T from the Eifel paleovolcanic region, Germany. *Z. Krist.* **2018**. Vol. 233(7). P. 463–468.