

САМАРСКИТ-(Y) $YFe^{3+}Nb_2O_8$: ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ И ИЗУЧЕНИЯ ПЕРВОГО НИОБАТА СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ВОЛЬФРАМИТА

С.Н. Бритвин^{1,2}, И.В. Пеков³, М.Г. Кржижановская¹, А.А. Агаханов⁴, Б. Тернес⁵,
В. Шюллер⁶, Н.В. Чуканов⁷

¹Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб. 7/9, г. Санкт-Петербург, 199034 Россия; sergei.britvin@spbu.ru

²Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, ул. Ферсмана 14, г. Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

³Московский государственный университет, Ленинские горы 1, г. Москва, 119991 Россия

⁴Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, Ленинский пр. 18/2, г. Москва, 119071 Россия

⁵Банхофштрассе 45, г. Майен, 56727 Германия

⁶Им Страусенпеш 22, г. Аденау, 53518 Германия

⁷Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

SAMARSKITE-(Y) $YFe^{3+}Nb_2O_8$: THE HISTORY OF DISCOVERY AND STUDIES OF THE FIRST NIOBATE WITH A DOUBLE WOLFRAMITE STRUCTURE

S.N. Britvin^{1,2}, I.V. Pekov³, M.G. Krzhizhanovskaya¹, A.A. Agakhanov⁴, B. Ternes⁵,
W. Schüller⁶, N.V. Chukanov⁷

¹Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9,
St. Petersburg 199034, Russia; sergei.britvin@spbu.ru

²Nanomaterials Research Center, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, ul. Fersmana 14,
Apatity, Murmansk oblast, 184200 Russia

³Moscow State University, Leninskie gory 1, Moscow, 119991 Russia

⁴Fersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Leninskiy pr. 18/2, Moscow, 119071 Russia

⁵Bahnhofstrasse 45, Mayen, 56727 Germany

⁶Im Straußenpesch 22, Adenau, 53518 Germany

⁷Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

В статье освещена история исследований самарскита-(Y) $YFe^{3+}Nb_2O_8$ с момента открытия минерала в Ильменских горах (Южный Урал) в 1839 г. и до расшифровки его кристаллической структуры и надежного установления химической формулы в 2019 г.

Илл. 8. Библ. 52.

Ключевые слова: самарскит, ниобат, двойной вольфрамит, кристаллическая структура, метамиктное состояние, фазовый переход, Ильменские горы, Урал.

The article describes a history of studies of samarskite-(Y), $YFe^{3+}Nb_2O_8$, from its discovery in the Ilmeny Mountains (South Urals) in 1839 to the moment of the solution of its crystal structure and refinement of chemical formula in 2019.

Figures 8. References 52.

Key words: samarskite, niobate, double wolframite, crystal structure, metamict state, phase transition, Ilmeny Mountains, Urals.

Введение

Самарскит – один из ярких представителей минералогической «классики» Урала. История изучения этого тантало-ниобата, недавно отметившего 180-летний юбилей (Rose, 1839), неразрывно связана с историей минералогических исследований в Ильменских горах, и, особенно, с легендарным пегматитом копи № 50, более известным как Блюмовская копь (Поляков, 2000; Попов, Попова, 2006). Ильменскому самарскиту посвящены работы выдающихся естествоиспытателей XIX–начала XX веков: Густава и Генриха Розе, Лекока де Буабодрана, Ж. Мариньяка, В.И. Вернадского, А.Е. Ферсмана. Изучение самарскита оказало огромное влияние на прогресс в химии РЗЭ: в этом минерале были открыты три (!) новых химических элемента – самарий (Leqoc de Boisbaudran, 1879), гадолиний (Marignac, 1880; Leqoc de Boisbaudran, 1886) и европий (Demarçay, 1901). К концу XIX столетия выяснилось, что самарскит – не эндемик Ильменских гор, а типичный аксессуарный минерал особого типа гранитных пегматитов, в настоящее время классифицируемых как ниобий-иттрий-фтористые (NYF) пегматиты (Černý et al., 2012; Dill, 2015). В них самарскит является важным концентратором РЗЭ иттриевой подгруппы (ТРЗЭ), что вызывает закономерный интерес к этому минералу (Cassedanne et al., 1985; Hanson et al., 1998; Ercit, 2005; Uher et al., 2009; Papoutsis, Pe-Piper, 2013; Pieczka et al., 2014). Отметим, что, начиная с принятия Международной минералогической ассоциацией новой номенклатуры РЗЭ минералов в 1966 г., этот ниобат носит видовое название самарскит-(Y) (Bayliss, Levinson, 1988).

Однако, несмотря на большое количество работ, посвященных самарскиту, его химическая формула являлась предметом дискуссий на протяжении 180 лет. Как и многие другие РЗЭ минералы, самарскит содержит значительные количества U и/или Th, что приводит к метамиктизации вещества: разрушению его кристаллической структуры под воздействием α -частиц, излучаемых при радиоактивном распаде актиноидов и радия. Отсутствие данных о кристаллической структуре и зачастую – сильное вторичное изменение самарскита препятствовало корректной интерпретации имевшихся химических анализов. До последнего времени состав минерала выражался обобщенной формулой $(Y,Fe)(Nb,Ta)O_4$ (Hanson et al., 1999), хотя объединение в одну группу Y и Fe выглядит неестественно с точки зрения кристаллохимии. По этой причине

некоторые авторы даже высказывали сомнение в существовании самарскита как самостоятельного минерального вида (Capitani et al., 2016). Имевшееся несоответствие было устранено только совсем недавно в результате решения кристаллической структуры неметамиктного самарскита-(Y), найденного авторами настоящей статьи в молодых эффузивных породах палеовулканического комплекса Айфель в Германии (Britvin et al., 2019). Помимо этого, проведенное нами исследование термически индуцированных структурных превращений оригинального самарскита из Блюмовской копи показало структурную идентичность уральского минерала кристаллическому аналогу из Айфеля (Britvin et al., 2019). Самарскит-(Y) – первый ниобат (как среди природных, так и синтетических оксидов), кристаллизующийся в структурном типе «двойного вольфрамита», с чередованием трех типов монокатионных оксидных слоев, сложенных октаэдрами $[NbO_6]$, $[FeO_6]$ и восьмивершинниками $[YO_8]$. Идеальная формула самарскита-(Y) $YFe^{3+}Nb_2O_8$ утверждена решением Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (Miyawaki et al., 2019).

История открытия и ранний период исследований

В истории самарскита переплетены работы выдающихся немецких, российских и французских ученых XIX–XX столетий – элиты естествоиспытателей эпохи великих химических открытий. Обнаружение самарскита, как и ряда других классических минералов Урала, было связано с начальным этапом изучения пегматитов Ильменских гор. Он обнаружен в амазонитовом пегматите копи, сегодня известной под № 50, которая была заложена П.А. Версиловым в 1835 г. для поиска топаза и аквамарина, а в дальнейшем разрабатывавшейся горным инженером Ф.Ф. Блюмом (Пеков, 1998). Блюмовская копь расположена в южной части Ильменских гор. Она вскрывает крупную (~150 м в длину при ширине до 5 м) дифференцированную кварц-альбит-амазонитовую пегматитовую жилу, секущую амфиболиты и гнейсы позднепалеозойского возраста. Детальное описание строения и минералогии этой жилы можно найти в ряде предыдущих работ, включая обобщающую монографию (Попов, Попова, 2006). Важной особенностью пегматита Блюмовской копи является наличие мощной зоны альбитизации, содержащей различ-



Gustav Rose
1798-1873



551

IV. Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals; von Gustav Rose.

2) Der Uranotantal, eine neue Mineralgattung.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Mineral wenigstens vorzugsweise Tantal und Uran enthält, und wahrscheinlich tantalsaures Uranoxydul ist, daher ich für dasselbe den Namen *Uranotantal*, nach Analogie des Namens Yttrotantal, vorschlage.

Рис. 1. Густав Розе – первооткрыватель самарскита и выдержки из его статьи, посвященной описанию нового минерала «уранотантала» (Rose, 1839), впоследствии названного самарскитом.

Фото из архива wikipedia.org, gallica.bnf.fr.

Fig. 1. Gustav Rose, the discoverer of samarskite and snapshots from his article devoted to a new mineral uranotantal (Rose, 1839) further named samarskite.

Photo courtesy: wikipedia.org, gallica.bnf.fr.

ные редкометалльные минералы: циркон, монацит-(Ce), колумбит-(Fe), алланит-(Ce), фергусонит-(Y).

Самарскит-(Y) является типичным аксессуаром альбитовой зоны. Он был описан как новый минерал Густавом Розе (младшим из братьев Розе) из Блюмовской копи практически сразу после ее закладки (Rose, 1839). Первоначальное название «уранотантал» минерал получил по главным (в массовых долях) компонентам химического состава – U и Ta (рис. 1). Следует подчеркнуть необычно высокое содержание Ta, зафиксированное в оригинальном самарските, что будет обсуждаться ниже. Несколькими годами позднее российский минералог Рудольф Герман опубликовал описание еще одного нового минерала из Блюмовской копи, названного им вначале «иттротанталит», а затем – «иттроильменит», поскольку считалось, что открытый минерал содержит новый химический элемент,

157

XVIII. Ueber die Zusammensetzung des Uranotantals und des Columbits vom Ilmengebirge in Sibirien; von Heinrich Rose.

Vor einigen Jahren beschrieb mein Bruder ein neues Mineral, welches er Uranotantal nannte, weil sich nach einigen qualitativen Untersuchungen ergeben hatte, dafs es vorzugsweise Uran und Tantal enthält ').

Ich ziehe es daher vor, den Namen Uranotantal in *Samarskit* umzuwandeln, zu Ehren des Hrn. v. Samarski, durch dessen gefällige und bereitwillige Uebersendung von bedeutenden Mengen des Minerals ich in den Stand gesetzt wurde, diese Untersuchungen anzustellen. Hr. v. Samarski hat sich um den sibirischen Bergbau die wesentlichsten Verdienste erworben; ich glaube im Sinne der ersten Auffinder des Minerals zu handeln, wenn ich dasselbe nach seinem Namen benenne.

Рис. 2. Выдержки из статьи Генриха Розе (Rose, 1847), в которой доказывается идентичность уранотантала и иттроильменита и впервые появляется название samarskit.

Фото из архива gallica.bnf.fr.

Fig. 2. Snapshots from the paper by Heinrich Rose (Rose, 1847) with substantiation of the identity between uranotantal and yttrilmenite and the first notice of samarskite.

Photo courtesy: gallica.bnf.fr.

который Р. Герман предложил назвать «ильменит» (Hermann, 1846). Однако уже в следующем году вышла в свет статья Генриха Розе (Rose, 1847), в которой было доказано, что (1) окись элемента «ильменит» представляет собой смесь окислов Nb и Ta и (2) «уранотантал» Густава Розе идентичен «иттроильмениту» Р. Германа (рис. 2). Именно Генрих Розе предложил для спорного минерала название самарскит, в честь Василия Евграфовича Самарского-Быховца – начальника штаба Корпуса горных инженеров, благодаря которому образцы минерала попали в руки химиков. Последней работой данного периода является обзор академика Н.И. Кокшарова (Kokscharow, 1862), обобщающий результаты изучения уральского самарскита (рис. 3).

Дальнейшие минералогические исследования показали, что самарскит, долгое время считавшийся эндемиком Ильменских гор, является характерным аксессуарным минералом особого типа гранитных пегматитов, выявленных в Северной Америке (Dana, 1876) и Южной Норвегии. На норвежском материале В.К. Брёггер (Brögger, 1906) детально исследовал кристалломорфологию самарскита и его синтаксических сростаний с колумбитом – так называемого «оннеродита» (рис. 4), известного и из Блюмовской копи (Григорьев, 1945).

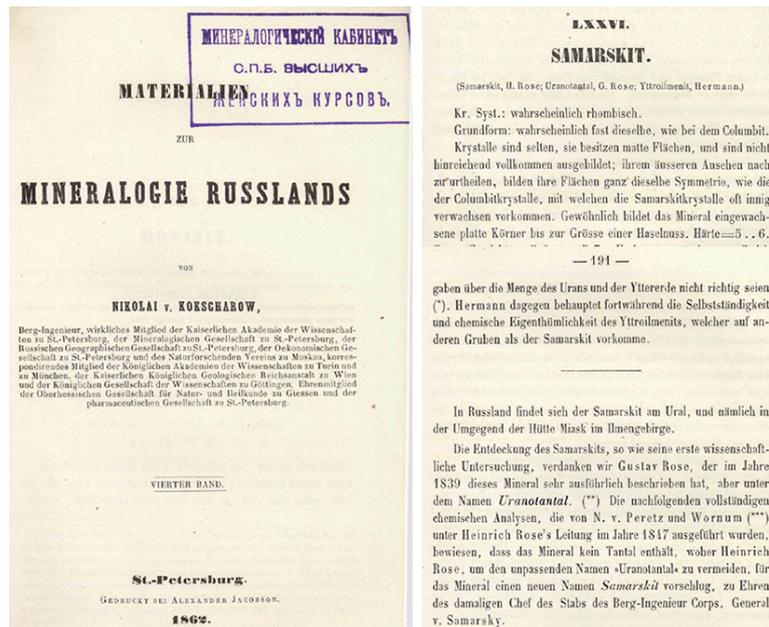


Рис. 3. Выдержки из обзора Н.И. Кокшарова (Kokscharow, 1862), с разделом, посвященным уральскому самарскиту. Фото: М.Г.К.

Fig. 3. The snapshots of the review by Nikolai Kokscharow (Kokscharow, 1862) with the chapter devoted to samarskite from the Urals. Photo: M.G.K.

Селективная концентрация РЗЭ металлов Y подгруппы в самарските сделала этот минерал удобным объектом для выделения тяжелых лантаноидов, что во многом определило хронологию открытий последних из новых химических элементов РЗЭ группы. В 1879 г. Поль Эмиль Лекок де Буабодран выделил из продуктов разложения уральского самарскита оксид нового химического элемента, который он назвал самарием (Sm) (Lecoq de Boisbaudran, 1879) (рис. 5). В 1880 г. Жан Шарль Галлиссар де Мариньяк обнаружил при спектральном анализе смеси солей, выделенных из американского самарскита, линии двух предположительно новых РЗЭ элементов, которым он присвоил символы Y_{α} и Y_{β} (Maignac, 1880). Действительно новым из них оказался Y_{α} , который по предложению Лекока де Буабодрана был назван гадолинием (Gd), в честь знаменитого шведского химика Йохана (Юхана) Гадолина, первооткрывателя «иттровой земли» и, таким образом, «отца» химии РЗЭ элементов (Lecoq de Boisbaudran, 1886) (рис. 6а). Последним из тройки новых элементов, установленных в самарските, явился европий (Eu), открытый в 1901 году Эженом Демарсе (Demarçay, 1901) (рис. 6б).

Высокое содержание U в ильменском самарските обусловило концентрирование в нем продуктов деления этого элемента, в частности – Ra. Достаточно большие (по меркам начала XX в.) ожидаемые запасы Ra в самарските из Блюмовской копи



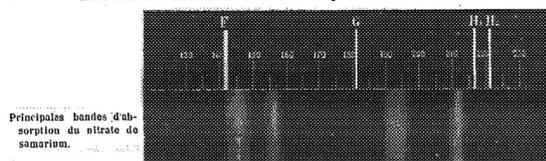
Рис. 4. Монография В.К. Брёггера (Brøgger, 1906) по тантало-ниобатам пегматитов Южной Норвегии и морфология кристаллов самарскита и его ориентированного сростка с колумбитом (так называемый оннеродит, крайний справа).

Fig. 4. Monograph on tantaloniobates of South Norway (Brøgger, 1906) and morphology of samarskite crystals and their oriented intergrowth with columbite (so-called Ånnerødite, the last to the right).

C. R., 1879, 2^e Semestre. (T. LXXXIX, N^o 4.)

(212)

CHIMIE. — Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle extraite de la samarskite. Note de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.



« La crainte d'avoir affaire à un mélange de corps nouveaux et d'éléments déjà connus ou annoncés m'avait empêché jusqu'à présent de donner un nom au radical, qui était cependant déjà suffisamment distingué par les deux bandes bleues; cette raison ne me paraît plus exister maintenant. Seulement, je crois devoir rappeler ici que la connaissance du nouveau métal est le fruit de recherches indépendamment poursuivies par plusieurs personnes. A chacun devra ultérieurement être attribuée sa juste part dans la découverte. Ces réserves faites, je propose le nom de *samarium* (symbole = Sm) dérivé de la racine qui a déjà servi à former le mot *samar-skite*. »

Рис. 5. Выдержка из статьи Лекко де Буабодрана, посвященной открытию нового химического элемента самария (Lecoq de Boisbaudran, 1879).

Фото из архива gallica.bnf.fr.

Fig. 5. Snapshot from the paper by Lecoq de Boisbaudran (1879) reporting the discovery of a new chemical element, samarium.

Photo courtesy: gallica.bnf.fr.

(a) SUR LES TERRES DE LA SAMARSKITE. 535

SUR LES TERRES DE LA SAMARSKITE;

PAR M. G. MARIGNAC.

Je ne juge pas nécessaire de donner encore un nom à cette nouvelle terre. Il en sera temps lorsqu'on sera certain de l'avoir à l'état de pureté et que l'on aura réussi à la préparer en quantité suffisante pour faire une étude un peu complète de ses sels. Pour la suite, quand j'aurai à en reparler, je la désignerai sous le nom de terre Y_x .

(902)

CHIMIE. — Le Y_x de M. de Marignac est définitivement nommé gadolinium. Note de M. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

« Au cours d'une correspondance que j'ai récemment eu l'honneur d'entretenir avec M. de Marignac, j'ai pris la liberté d'appeler l'attention de l'illustre chimiste sur l'avantage qu'il y aurait, pour ceux qui s'occupent des terres rares, à voir l' Y_x recevoir enfin de l'auteur de sa découverte un nom définitif. Ce corps Y_x , si intéressant, est, depuis longtemps déjà, trop bien étudié et son spectre offre des caractères trop nets pour qu'aucun doute puisse exister quant à son individualité.

« M. de Marignac a bien voulu me charger d'annoncer à l'Académie qu'il a choisi le nom de *gadolinium* (symbole Gd) pour le métal de l' Y_x .

(b)

(1484)

CHIMIE MINÉRALE. — Sur un nouvel élément, l'europium. Note de M. Eug. DEMARÇAY, présentée par M. Henri Moissan.

« En 1892, M. de Boisbaudran (*) décrit un spectre de trois lignes bleues brillantes, découvert dans le spectre d'étincelle du samarium. Ces trois lignes pouvaient être renforcées par un fractionnement convenable.

$\lambda = 609$ environ, très forte, $\lambda = 593$ environ, forte, très large.
 $\lambda = 576$ environ, notable, large.

« Les résultats en apparence contradictoires de MM. Crookes et de Boisbaudran sont dus, je pense, à la faible proportion de $\Sigma - Z_x$ contenu dans leur matière et à ce que le calcium et le gadolinium renforcent plus le spectre du samarium que l'autre.

« Je propose pour le nouvel élément le nom d'*europium*, avec le symbole eu = 151 (environ).

стали обоснованием для организации Радиевых экспедиций Академии Наук СССР в 1911–1917 гг. (Барсанов, Якубова, 1971). Эти экспедиции, организованные под руководством Владимира Ивановича Вернадского, в целом, замыкают ранний этап исследований самарскита, осуществленных в XIX–начале XX столетия.

XX–начало XXI века: изучение химического состава и попытки структурных исследований

Вторая фаза активных исследований самарскита приурочена к периоду внедрения редких и рассеянных металлов в промышленные технологии. В этот период гранитные пегматиты, содержащие самарскит, интенсивно изучались и были выделены в отдельный тип ниобий-иттрий-фтористых (NYF) пегматитов (Černý et al., 2012; Dill, 2015), а сам минерал вновь привлек внимание как один из концентраторов РЗЭ элементов Y подгруппы (Cassedanne et al., 1985; Hanson et al., 1998; Ercit, 2005; Uher et al., 2009; Papoutsas, Pe-Piper, 2013; Pieczka et al., 2014). Помимо Блюмовской копи на Урале были выявлены новые пегматитовые тела, содержащие самарскит (Макаровичкин, 1982; Поляков и др., 1988; Муфтахов, 1999; Поляков, 2000; Белковский, 2010; Попова и др., 2010; Макагонов, Муфтахов, 2015). В ряде пегматитов обнаружены кристаллы самарскита, повторяющие по морфологии минерал из Южной Норвегии (Поляков и др., 1980; Попов et al., 2007). В литературе приводятся современные аналитические данные по составу ильменского самарскита, однако, как это ни удивительно, при этом из поля зрения исследователей полностью выпал первоначальный самарскит из Блюмовской копи. Нам не удалось найти в литературе ни одного (!) электронно-зондового анализа блюмовского самарскита – все они сделаны мокрым методом на материале разной степени загрязненности (Поляков, 2000). Более того, ни один из анализов минерала Блюмов-

Рис. 6. Выдержки из статей, посвященных открытию двух новых химических элементов: (а) гадолиния (Marignac, 1880; Lecoq de Boisbaudran, 1886) и (б) европия (Demarçay, 1901).

Фото из архива gallica.bnf.fr.

Fig. 6. Snapshots from papers reporting the discoveries of new elements: (a) gadolinium (Marignac, 1880; Lecoq de Boisbaudran, 1886) and (b) europium (Demarçay, 1901).

Photo courtesy: gallica.bnf.fr.

ской копи, начиная с 1947 г., не соответствует составу оригинального самарскита – «уранотантала» Густава Розе (Rose, 1839; 1847). В частности, ни один анализ не фиксирует такое высокое содержание Та, как было указано в работах братьев Розе.

С середины XX в. предпринимались попытки выяснить структурную природу самарскита, но это сильно осложнялось его метамиктным состоянием. Первая работа, посвященная структурному исследованию самарскита, была выполнена на прокаленном материале Александром Ивановичем Комковым (Комков, 1965). В ней показано, что рекристаллизация метамиктного самарскита при нагреве приводит к образованию оксида с параметрами элементарной ячейки, очень близкими к параметрам ячейки ScNbO_4 – ниобата, изоструктурного с вольфрамитом $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ (Keller, 1962). Дальнейшие исследования выявили образование при прокаливании метамиктного самарскита двух ниобатных фаз: (1) низкотемпературной ромбической и (2) высокотемпературной моноклинной

(Sugitani et al., 1984; 1985; Warner, Ewing, 1993; Hanson et al., 1999; Simmons et al., 2006; Tomašić et al., 2010). Однако определить кристаллическую структуру этих продуктов не удалось. Из-за отсутствия кристаллохимических данных химическая формула самарскита-(Y) долгое время представлялась в виде ABO_4 , где $A = (\text{Y}, \text{Ln}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{U})$, а $B = (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})$ (Hanson et al. 1999).

Кристаллическая структура и химическая формула самарскита-(Y)

Разгадка структурной природы самарскита пришла с неожиданной стороны: из палеовулканического района Айфель (Рейнланд-Пфальц, Германия) (Engelhaupt, Schüller, 2015). В ходе полевых работ в пемзовом карьере Ин-ден-Деллен (палеовулкан Лаахер Зее) соавторы настоящей статьи Вилли Шюллер и Бернд Тернес обнаружили в пустотах эффузивных санидинитов минерал, который по химическому составу и кристалломорфологии (рис. 7) соот-

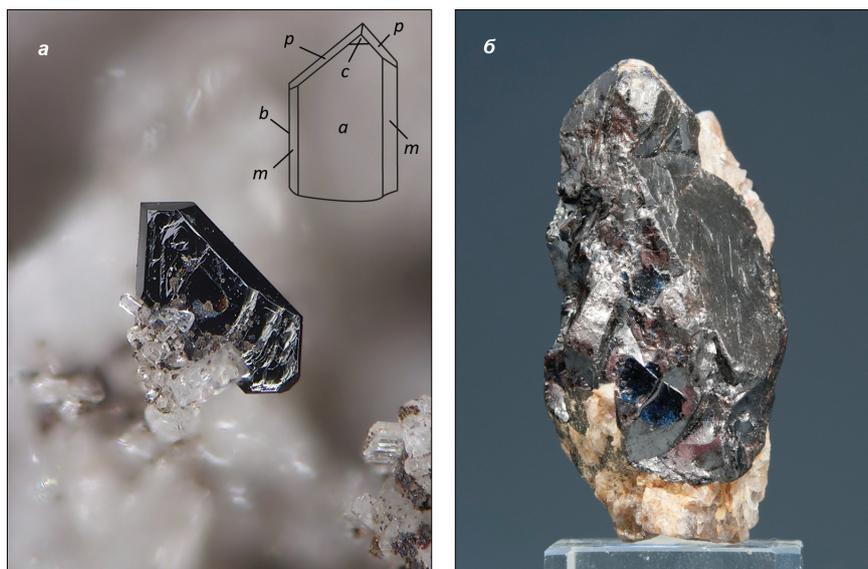


Рис. 7. Кристаллы самарскита-(Y):

а – кристалл самарскита-(Y) в полости санидинита (Лаахер Зее, Эйфель, Германия) и схема кристалла с индексами граней в установке В.О. Полякова и др. (1980): а {100}, б {010}, с {101}, m {110}, р {111}, ширина поля зрения 0.5 мм, фото Вилли Шюллера; б – фрагмент кристалла самарскита-(Y) в сростании с альбитом и кварцем из Блюмовской копи, высота 7 см, обр. № ST6333 из коллекции В.И. Степанова, Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН, фото М.М. Моисеева, репродукция из статьи (Britvin et al., 2019) с разрешения издательства Springer-Nature.

Fig. 7. Crystals of samarskite-(Y):

а – crystal of samarskite-(Y) in cavity of sanidine (Laacher See, Eifel, Germany) and crystal forms in the setting by Polyakov et al. (1980): а {100}, б {010}, с {101}, m {110}, p {111}, width of field view is 0.5 mm, photo by Willi Schüller; б – fragment of samarskite-(Y) crystal intergrown with quartz and albite from Blyum pit, height is 7 cm, courtesy of the Fersman Mineralogical Museum RAS (specimen no. ST6333 from the collection of V.I. Stepanov, photo by M.M. Moiseev), reproduced from (Britvin et al., 2019) with the permission by Springer-Nature.

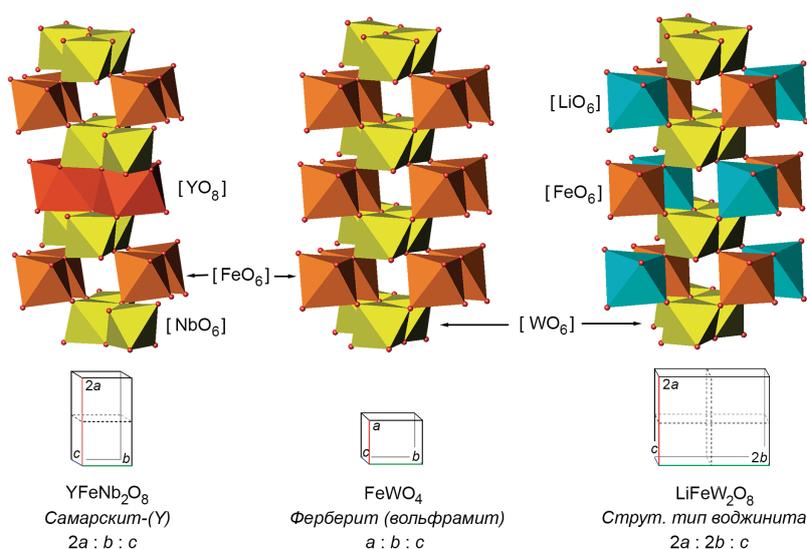


Рис. 8. Взаимоотношения между структурой вольфрамита (в центре) и оксидов с производными структурами – самарскита-(Y) и $LiFeW_2O_8$ (структурный тип воджинита), а также сами кристаллические структуры и метрика элементарной ячейки.

Репродукция из статьи (Britvin et al., 2019) с разрешения издательства Springer-Nature.

Fig. 8. Relationships between wolframite structure and unit cell and its derivatives – samarskite-(Y) and $LiFeW_2O_8$ (wudginite-type structure).

Reproduced from (Britvin et al., 2019) with the permission by Springer-Nature.

ветствовал самарскиту. Однако в отличие от оригинального ильменского самарскита, обогащенного U, айфельский минерал содержит очень большое количество Th. Здесь следует отметить, что палеовулканы Айфеля имеют плейстоценовый возраст (Лаахер Зее – 13 000 лет), и процессы метамиктизации, разрушающие структуру минералов U и Th, не успели затронуть титано-ниобаты (Chukanov et al. 2013; 2014). Как выяснилось, это относится и к самарскиту, кристаллическая структура которого была нами успешно расшифрована (рис. 8).

Самарскит-(Y) – первый ниобат (как среди природных, так и синтетических соединений), относящийся к структурному семейству «слоистых двойных вольфраматов» (также известных как двойные вольфрамиты) с обобщенной формулой AMB_2O_8 , в которой A – крупный катион в восьмерной координации; M = октаэдрический катион; B = W или Mo (Maier et al., 1973; Pollnau et al., 2007; Zharikov et al., 2009). Псевдослоистая структура самарскита-(Y) (рис. 8) выводится из структуры вольфрамита (ферберита) $FeWO_4$ путем замещения W на Nb, при этом каждый второй слой октаэдров $[FeO_6]$ в вольфрамите замещается слоем, построенным из квадратных антипризм (томсоновских кубов) $[YO_6]$. Получающаяся последовательность оксидных слоев может быть представлена как $-[AO_8]-[BO_6]-[MO_6]-[BO_6]-$, что приводит к общей формуле

AMB_2O_8 . Идеализированная формула самарскита-(Y), предложенная нами в виде $YFe^{3+}Nb_2O_8$ (Britvin et al., 2019), утверждена решением Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (Miyawaki et al., 2019). Самарскит-(Y) имеет тот же тип формулы, что и минералы группы воджинита AMB_2O_8 , где видообразующие компоненты A , $M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{4+}, Ti, Ta, Li$; $B = Ta, Nb$, однако существенно отличается от последних по кристаллической структуре (рис. 8). Минералы группы воджинита не содержат крупных катионов, таких как РЗЭ, Ca, Th или U, поэтому, в отличие от самарскита, обе позиции A и B в их структурах имеют октаэдрическую координацию.

Основываясь на структурных данных для самарскита-(Y) из Айфеля, авторы настоящей статьи предприняли попытку определить структурную и химическую природу самарскита из Блюмовской копи. Для этого Минералогическим музеем им. А.Е. Ферсмана РАН был предоставлен фрагмент образца № ST6333 (сбор 1956 г.), из коллекции выдающегося советского минералога Виктора Ивановича Степанова, хранящейся в музее (Белаковский, Никифоров, 2014; Pekov et al., 2015). Изучение комплексом методов позволило доказать, что метамиктный блюмовский самарскит-(Y) является полным структурным аналогом кристалли-

ческого минерала из Айфеля (Britvin et al., 2019). Еще одним интересным следствием данной работы явилось первое (по крайней мере, среди опубликованных в доступной литературе) электронно-зондовое определение химического состава минерала из Блюмовской копи. Как выяснилось, здешний самарскит-(Y) действительно очень сильно обогащен Ta (до 27 мас.% Ta₂O₅), в полном соответствии с названием «уранотантал», данным минералу Густавом Розе (Rose, 1839) (рис. 1).

Заключение

Самарскит-(Y) – вероятно, последний из «классических» минералов Ильменских гор, «успешно сопротивлявшийся» попыткам выяснить его химическую и структурную природу на протяжении 180 лет (Rose, 1839; Britvin et al., 2019). Необычная для ниобатов структура этого минерала объясняет особенности его химического состава, в частности, преимущественное концентрирование Y и тяжелых лантаноидов. Сейчас уже можно с уверенностью сказать, что такие кристаллохимические особенности самарскита во многом определили судьбу открытий новых РЗЭ элементов на рубеже XIX и XX столетий.

Авторы выражают признательность Минералогическому музею им. А.Е. Ферсмана РАН за предоставление материала для исследования. Изучение минерала проводилось на оборудовании Центра рентгенодифракционных методов исследования Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

Литература

- Барсанов Г.П., Якубова В.В.** (1971) Ильменский государственный заповедник им. В.И. Ленина. *Труды Минералогического Музея им. А.Е. Ферсмана*, **20**, 3–8.
- Белаковский Д.И., Никифоров А.Б.** (2014) Минералогическое собрание Виктора Ивановича Степанова (1924–1988): музейное, научное и общественное значение. *Новые данные о минералах*, **49**, 113–127.
- Белковский А.И.** (2010) К минералогии пегматитов Уфалейского метаморфического блока (Центрально-Уральское поднятие, Средний Урал). *Уральский минералогический сборник*, **17**, 119–125.
- Григорьев Д.П.** (1945) Закономерности срастания самарскита и колумбита из Ильменских гор. *Записки Всесоюзного минералогического общества*, **74**(1), 57–61.
- Комков А.И.** (1965) Кристаллическая структура и химический состав самарскита. *Доклады АН СССР (серия геологическая)*, **160**, 127–129.
- Макагонов Е.П., Муфтахов В.А.** (2015) Редкоземельно-редкометаллная минерализация в поздних гранитах Сыростанского массива (Южный Урал). *Литосфера*, **2015**, 121–132.
- Макарович Б.А.** (1982) Химический состав аксессуарных титано-тантало-ниобатов Ильменских гор. Свердловск, УНЦ АН СССР, 46 с.
- Муфтахов В.А.** (1999) Неоднородности состава кристалла самарскита копи 298 Ильменского заповедника. *Известия Челябинского Научного Центра*, **1**(3), 36–40.
- Поляков В.О.** (2000) Самарскит. *Минералогия Урала. Оксиды и гидроксиды. Часть I*. Миасс–Екатеринбург, УрО РАН, 112–122.
- Поляков В.О., Баженова Л.Ф., Черепивская Г.Е., Лотова Э.В.** (1988) Новые данные о химическом составе аксессуарных фергусонитов, самарскитов, колумбитов, чевкинитов Ильменских гор. *Материалы к минералогии рудных районов Урала*. Свердловск, 22–31.
- Поляков В.О., Жданов В.Ф., Нишанбаев Т.П.** (1980) Новые поступления в музей Ильменского заповедника. *Минералогические исследования гидротермалитов Урала*, 52–58.
- Попова В.И., Котляров В.А., Бусловская О.Л., Губин В.А.** (2010) Состав аксессуарных минералов Семеновской копи Адуйского пегматитового поля. *Уральский минералогический сборник*, **17**, 104–109.
- Bayliss P., Levinson A.A.** (1988) A system of nomenclature for rare earth mineral species: revision and extension. *American Mineralogist*, **73**, 422–423.
- Britvin S.N., Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Agakhanov A.A., Ternes B., Schüller, W., Chukanov N.V.** (2019) Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), YFe³⁺Nb₂O₈: cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates. *Physics and Chemistry of Minerals*, **46**, 727–741.
- Brøgger W.C.** (1906) Die Mineralien der Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. *Videnskabs-Selskabets Skrifter. Math.-Naturv. Klasse*, **6**, 138–151.
- Capitani G.C., Mugnaioli E., Guastoni A.** (2016) What is the actual structure of samarskite-(Y)? A TEM investigation of metamict samarskite from the Garnet Codera dike pegmatite (Central Italian Alps). *American Mineralogist*, **101**, 1679–1690.
- Cassedanne J.P., Baptista A., Černý P.** (1985) Zircon hafnifère, samarskite et columbite d'une pegmatite du Rio Doce, Minas Gerais, Brésil. *Canadian Mineralogist*, **23**, 563–567.
- Černý P., London D., Novák M.** (2012) Granitic pegmatites as reflections of their sources. *Elements*, **8**, 289–294.
- Chukanov N.V., Blass G., Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovskii D.Yu., Prinz H.** (2013) Hydroxymanganopyrochlore: a new mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Doklady Earth Sciences*, **449**(1), 342–345.

- Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer Ch., Viggasina M., Van K.** (2014) Laachite, (Ca,Mn)₂Zr₂Nb₂TiFeO₁₄, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 103–111.
- Dana E.S.** (1876) On the samarskite, Mitchell County, North Carolina. *American Journal of Science, Series 3*, **11**, 201–204.
- Demarçay E.-A.** (1901). Sur un nouvel élément l'euporium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **132**, 1484–1486.
- Dill H.G.** (2015) Pegmatites and aplites: their genetic and applied ore geology. *Ore Geology Review*, **69**, 417–561.
- Engelhaupt B., Schüller W.** (2015) Mineral Reich Eifel. Christian Weise, 340 S.
- Ercit T.S., Černý P., Hawthorne F.C., McCammon C.A.** (1992) The wodginite group. II. Crystal chemistry. *Canadian Mineralogist*, **30**, 613–631.
- Ercit T.S.** (2005) Identification and alteration trends of granitic-pegmatite-hosted (Y,REE,U,Th)-(Nb,Ta,Ti) oxide minerals: a statistical approach. *Canadian Mineralogist*, **43**, 1291–1303.
- Hanson S.L., Simmons W.B., Falster A.U., Ford E.E., Lichte F.E.** (1999) Proposed nomenclature for samarskite-group minerals: new data on ishikawaite and calciosamarskite. *Mineralogical Magazine*, **63**, 27–36.
- Hanson S.L., Simmons W.B. Jr., Falster A.U.** (1998) Nb-Ta-Ti oxides in granitic pegmatites from the Topsham pegmatite district, southern Maine. *Canadian Mineralogist*, **36**, 601–608.
- Hermann R.** (1846) Untersuchungen russischer Mineralien. *Journal für Praktische Chemie*, **38**, 91–119.
- Keller C.** (1962) Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO₄. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **318**, 89–106.
- Kokscharow N.** (1862) *Materialien zur Mineralogie Russlands*. LXXVI. Samarskit. St. Petersburg, Alexander Jacobson, 189–199.
- Lecoq de Boisbaudran P.-É.** (1879) Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle extradite de la samarskite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **89**, 212–214.
- Lecoq de Boisbaudran P.-É.** (1886) Le Yα de M. de Marignac est définitivement nommé gadolinium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **102**, 902.
- Maier A.A., Provotorov M.V., Balashov V.A.** (1973) Double molybdates and tungstates of the rare earths and alkali metals. *Russian Chemical Reviews*, **42**, 822–833.
- Marignac M.C.** (1880) Sur les terres de la samarskite. *Annales de chimie et de physique*, **20**, 535–557.
- Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J.** (2019) IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) NEWSLETTER 48. New minerals and nomenclature modifications approved in 2019. *Mineralogical Magazine*, **83**, 315–317.
- Papoutsas A.D., Pe-Piper G.** (2013) The relationship between REE-Y-Nb-Th minerals and the evolution of an A-type granite, Wentworth Pluton, Nova Scotia. *American Mineralogist*, **98**, 444–462.
- Pekov I.V.** (1998) *Minerals first discovered on the territory of the former Soviet Union*. Moscow, Ocean Pictures, 369 p.
- Pekov I.V., Lykova, I.S., Nikiforov A.B.** (2015) The collection of Victor I. Stepanov and its significance. *Mineralogical Almanac*, **20**(2), 12–46.
- Pieczka A., Szuszkiewicz A., Szeleg E., Ilnicki S., Nejbert K., Turniaiak K.** (2014) Samarskite-group minerals and alteration products: an example from the Julianna pegmatitic system, Piława Górna, SW Poland. *Canadian Mineralogist*, **52**, 303–319.
- Pollnau M., Romanyuk Ya.E., Gardillou F., Borca C.N., Griebner U., Rivier S., Petrov V.** (2007) Double tungstate lasers: from bulk toward on-chip integrated waveguide devices. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, **13**, 661–671.
- Popov V.A., Popova V.I.** (2006) Ilmeny Mountains: mineralogy of pegmatites. *Mineralogical Almanac*, **9**, 4–146.
- Popov V.A., Popova V.I., Polyakov V.O.** (2007) Regular intergrowths of minerals in pegmatites from the Ilmeny Mountains. *Geology of Ore Deposits*, **49**, 573–582.
- Rose G.** (1839) Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals. *Annalen der Physik (Leipzig)*, **124**(12), 551–573.
- Rose H.** (1847) Ueber die Zusammensetzung des Uranotantals und des Columbites vom Ilmengebirge in Sibirien. *Annalen der Physik (Leipzig)*, **147**(5), 157–169.
- Simmons W.B., Hanson S.L., Falster A.U.** (2006) Samarskite-(Yb): a new species of the samarskite group from the Little Patsy pegmatite, Jefferson County, Colorado. *Canadian Mineralogist*, **44**, 1119–1125.
- Sugitani Y., Suzuki Y., Nagashima K.** (1984) Recovery of the original samarskite structure by heating in a reducing atmosphere. *American Mineralogist*, **69**, 377–379.
- Sugitani Y., Suzuki Y., Nagashima K.** (1985) Polymorphism of samarskite and its relationship to other structurally related Nb-Ta oxides with the α-PbO₂ structure. *American Mineralogist*, **70**, 856–866.
- Tomašić N., Gajović A., Bermanec V., Linarić M.R., Su D., Škoda R.** (2010) Preservation of the samarskite structure in a metamict ABO₄ mineral: A key to crystal structure identification. *European Journal of Mineralogy*, **22**, 435–442.
- Uher P., Ondrejka M., Konečný P.** (2009) Magmatic and post-magmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia. *Mineralogical Magazine*, **73**, 1009–1025.
- Warner J.K., Ewing R.C.** (1993) Crystal chemistry of samarskite. *American Mineralogist*, **78**, 419–474.
- Zharikov E.V., Zaldo C., Díaz F.** (2009) Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications. *MRS Bulletin*, **34**, 271–276.

References

- Barsanov G.P., Yakubova V.V.** (1971) [V.I. Lenin Ilmeny State Reserve]. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya im. A.E. Fersmana [Proceedings of the Fersman Mineralogical Museum]*, **20**, 3–8. (in Russian)
- Bayliss P., Levinson A.A.** (1988) A system of nomenclature for rare earth mineral species: revision and extension. *American Mineralogist*, **73**, 422–423.
- Belakovskiy D.I., Nikiforov A.B., Abramov D.V.** (2014) The mineralogical collection of Viktor Ivanovich Stepanov (1924–1988): its museum value and scientific and social importance. *New Data on Minerals*, **49**, 111–125.
- Belkovsky A.I.** (2010) [Mineralogy of pegmatite from the Ufaley metamorphic block, Central Ural uplift]. *Ural'skiy mineralogicheskii sbornik [Urals Mineralogical Collection]*, **17**, 119–125. (in Russian)
- Britvin S.N., Pekov I.V., Krzhizhanovskaya M.G., Agakhanov A.A., Ternes B., Schüller, W., Chukanov N.V.** (2019) Redefinition and crystal chemistry of samarskite-(Y), $YFe^{3+}Nb_2O_8$: cation-ordered niobate structurally related to layered double tungstates. *Physics and Chemistry of Minerals*, **46**, 727–741.
- Brøgger W.C.** (1906) Die Mineralien der Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. *Videnskabs-Selskabets Skrifter. Math.-Naturv. Klasse*, **6**, 138–151.
- Capitani G.C., Mugnaioli E., Guastoni A.** (2016) What is the actual structure of samarskite-(Y)? A TEM investigation of metamict samarskite from the Garnet Codera dike pegmatite (Central Italian Alps). *American Mineralogist*, **101**, 1679–1690.
- Cassedanne J.P., Baptista A., Černý P.** (1985) Zircon hafnifère, samarskite et columbite d'une pegmatite du Rio Doce, Minas Gerais, Brésil. *Canadian Mineralogist*, **23**, 563–567.
- Černý P., London D., Novák M.** (2012) Granitic pegmatites as reflections of their sources. *Elements*, **8**, 289–294.
- Chukanov N.V., Blass G., Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovskii D.Yu., Prinz H.** (2013) Hydroxymanganopyrochlore: a new mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *Doklady Earth Sciences*, **449**(1), 342–345.
- Chukanov N.V., Krivovichev S.V., Pakhomova A.S., Pekov I.V., Schäfer Ch., Vigasina M., Van K.** (2014) Laachite, $(Ca,Mn)_2Zr_2Nb_2TiFeO_{14}$, a new zirconolite-related mineral from the Eifel volcanic region, Germany. *European Journal of Mineralogy*, **26**, 103–111.
- Dana E.S.** (1876) On the samarskite, Mitchell County, North Carolina. *American Journal of Science, Series 3*, **11**, 201–204.
- Demarçay E.-A.** (1901). Sur un nouvel élément l'euporium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **132**, 1484–1486.
- Dill H.G.** (2015) Pegmatites and aplites: their genetic and applied ore geology. *Ore Geology Review*, **69**, 417–561.
- Engelhaupt B., Schüller W.** (2015) Mineral Reich Eifel. Christian Weise, 340 S.
- Ercit T.S., Černý P., Hawthorne F.C., McCammon C.A.** (1992) The wodginite group. II. Crystal chemistry. *Canadian Mineralogist*, **30**, 613–631.
- Ercit T.S.** (2005) Identification and alteration trends of granitic-pegmatite-hosted (Y,REE,U,Th)-(Nb,Ta,Ti) oxide minerals: a statistical approach. *Canadian Mineralogist*, **43**, 1291–1303.
- Grigor'ev D.P.** (1945) [Regular intergrowth of samarskite and columbite from the Ilmeny Mountains]. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obschestva [Proceedings of the All-Union Mineralogical Society]*, **74**(1), 57–61. (in Russian)
- Hanson S.L., Simmons W.B., Falster A.U., Ford E.E., Lichte F.E.** (1999) Proposed nomenclature for samarskite-group minerals: new data on ishihawaite and calciosamarskite. *Mineralogical Magazine*, **63**, 27–36.
- Hanson S.L., Simmons W.B. Jr., Falster A.U.** (1998) Nb-Ta-Ti oxides in granitic pegmatites from the Topsham pegmatite district, southern Maine. *Canadian Mineralogist*, **36**, 601–608.
- Hermann R.** (1846) Untersuchungen russischer Mineralien. *Journal für Praktische Chemie*, **38**, 91–119.
- Keller C.** (1962) Über ternäre Oxide des Niobs und Tantals vom Typ ABO_4 . *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **318**, 89–106.
- Kokscharow N.** (1862) *Materialien zur Mineralogie Russlands. LXXVI. Samarskit*. St. Petersburg, Alexander Jacobson, 189–199.
- Komkov A.I.** (1965) Crystal structure and chemical composition of samarskite. *Doklady Akademii Nauk SSSR [Doklady Academy of Sciences of the USSR]*, **160**, 127–129. (in Russian)
- Lecoq de Boisbaudran P.-É.** (1879) Recherches sur le samarium, radical d'une terre nouvelle extradite de la samarskite. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **89**, 212–214.
- Lecoq de Boisbaudran P.-É.** (1886) Le Ya de M. de Marniac est définitivement nommé gadolinium. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **102**, 902.
- Maier A.A., Provotorov M.V., Balashov V.A.** (1973) Double molybdates and tungstates of the rare earths and alkali metals. *Russian Chemical Reviews*, **42**, 822–833.
- Makagonov E.P., Muftahov V.A.** (2015) [Rare-earth and rare-metal mineralization in late granite of Syrostan massif (Southern Urals)]. *Litosfera [Lithosphere]*, **2015**(2), 121–132. (in Russian)
- Makarochkin B.A.** (1982) [Chemical composition of accessory titano-tantalo-niobates of Ilmeny Mountains, USSR]. Sverdlovsk, UNTS AN SSSR, Russian Academy of Sciences, 46 p. (in Russian)
- Marignac M.C.** (1880) Sur les terres de la samarskite. *Annales de chimie et de physique*, **20**, 535–557.

- Miyawaki R., Hatert F., Pasero M., Mills S.J.** (2019) IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC) NEWSLETTER 48. New minerals and nomenclature modifications approved in 2019. *Mineralogical Magazine*, **83**, 315–317.
- Muftahov V.A.** (1999) [Heterogeneities of composition of samarskite from pit no. 298 of the Ilmeny Reserve]. *Izvestiya Chelyabinskogo Nauchnogo Tsentra [News of the Chelyabinsk Science Center]*, **1**(3), 36–40. (in Russian)
- Papoutsas A.D., Pe-Piper G.** (2013) The relationship between REE-Y-Nb-Th minerals and the evolution of an A-type granite, Wentworth Pluton, Nova Scotia. *American Mineralogist*, **98**, 444–462.
- Pekov I.V.** (1998) Minerals first discovered on the territory of the former Soviet Union. Moscow, Ocean Pictures, 369 p.
- Pekov I.V., Lykova, I.S., Nikiforov A.B.** (2015) The collection of Victor I. Stepanov and its significance. *Mineralogical Almanac*, **20**(2), 12–46.
- Pieczka A., Szuskiewicz A., Szeleg E., Ilnicki S., Nejbert K., Turniak K.** (2014) Samarskite-group minerals and alteration products: an example from the Julianna pegmatitic system, Piława Górna, SW Poland. *Canadian Mineralogist*, **52**, 303–319.
- Pollnau M., Romanyuk Ya.E., Gardillou F., Borca C.N., Griebner U., Rivier S., Petrov V.** (2007) Double tungstate lasers: from bulk toward on-chip integrated waveguide devices. *IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics*, **13**, 661–671.
- Polyakov V.O.** (2000) [Samarskite]. *Mineralogiya Urala. Oksidy i gidroksidy, Chast I [Mineralogy of Urals. Oxides and Hydroxides. Part I]*. Miass–Yekaterinburg, Urals Branch, Russian Academy of Sciences, 112–122. (in Russian)
- Polyakov V.O., Bazhenova L.F., Cherepibskaya G.E., Lotova E.V.** (1988) [New data on chemical composition of accessory fergusonites, samarskites, columbites, chevkinites of the Ilmeny Mountains]. *Materialy k mineralogii rudnykh rayonov Urala [Materials on mineralogy of the Urals ore districts]*. Sverdlovsk, 22–31. (in Russian)
- Polyakov V.O., Zhdanov V.F., Nishanbaev T.P.** (1980) [New contributions to the museum of the Ilmeny State Reserve]. *Mineralogicheskie issledovaniya gidrotermalitov Urala [Mineralogical studies of the Urals hydrothermalites]*. Sverdlovsk, 52–58. (in Russian)
- Popov V.A., Popova V.I.** (2006) Ilmeny Mountains: mineralogy of pegmatites. *Mineralogical Almanac*, **9**, 4–146.
- Popov V.A., Popova V.I., Polyakov V.O.** (2007) Regular intergrowths of minerals in pegmatites from the Ilmeny Mountains. *Geology of Ore Deposits*, **49**, 573–582.
- Popova V.I., Kotlyarov V.A., Buslovskaya O.L., Gubin V.A.** (2010) [Composition of accessory minerals of the Semenine mine, Adui pegmatite field]. *Uralskiy mineralogicheskii sbornik [Urals Mineralogical Collection]*, **17**, 104–109. (in Russian)
- Rose G.** (1839) Beschreibung einiger neuen Mineralien des Urals. *Annalen der Physik (Leipzig)*, **124**(12), 551–573.
- Rose H.** (1847) Ueber die Zusammensetzung des Uranotantal und des Columbit vom Ilmengebirge in Sibirien. *Annalen der Physik (Leipzig)*, **147**(5), 157–169.
- Simmons W.B., Hanson S.L., Falster A.U.** (2006) Samarskite-(Yb): a new species of the samarskite group from the Little Patsy pegmatite, Jefferson County, Colorado. *Canadian Mineralogist*, **44**, 1119–1125.
- Sugitani Y., Suzuki Y., Nagashima K.** (1984) Recovery of the original samarskite structure by heating in a reducing atmosphere. *American Mineralogist*, **69**, 377–379.
- Sugitani Y., Suzuki Y., Nagashima K.** (1985) Polymorphism of samarskite and its relationship to other structurally related Nb-Ta oxides with the α -PbO₂ structure. *American Mineralogist*, **70**, 856–866.
- Tomašić N., Gajović A., Bermanec V., Linarić M.R., Su D., Škoda R.** (2010) Preservation of the samarskite structure in a metamict ABO₄ mineral: A key to crystal structure identification. *European Journal of Mineralogy*, **22**, 435–442.
- Uher P., Ondrejka M., Konečný P.** (2009) Magmatic and post-magmatic Y-REE-Th phosphate, silicate and Nb-Ta-Y-REE oxide minerals in A-type metagranite: an example from the Turčok massif, the Western Carpathians, Slovakia. *Mineralogical Magazine*, **73**, 1009–1025.
- Warner J.K., Ewing R.C.** (1993) Crystal chemistry of samarskite. *American Mineralogist*, **78**, 419–474.
- Zharikov E.V., Zaldo C., Díaz F.** (2009) Double tungstate and molybdate crystals for laser and nonlinear optical applications. *MRS Bulletin*, **34**, 271–276.

Статья поступила в редакцию 14 июня 2020 г.