

Г. А. СИДОРЕНКО, Л. С. СОЛНЦЕВА, С. А. ГОРЖЕВСКАЯ  
**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОВ  
 СЕРИИ КОЛУМБИТ—ТАНТАЛИТ**

К изучению колумбитов и танталитов, в меньшей степени природных, в большей — синтетических, неоднократно обращалось внимание исследователей (Brandt, 1943; Горжевская и др., 1964; Хвостова, Максимова, 1963). Однако привлечение в сферу исследований большого числа химически охарактеризованного минерального материала и использование комплекса методов (химия, инфракрасная спектроскопия со спектром широкого диапазона и рентгенография) позволили выявить некоторые ранее не отмеченные особенности строения этой интересной и практически значимой группы минералов, которые и освещены в данной работе.

В процессе исследования было изучено 65 образцов природных колумбит-танталитов, большая часть которых охарактеризована кристаллохимической формулой, рассчитанной по данным химического анализа. Ниже излагаются результаты детального изучения их методами инфракрасной спектроскопии, рентгенографии, химического анализа. На основе экспериментального материала сделаны обобщающие выводы по кристаллохимии природных колумбитов-танталитов.

*Рентгенографическое исследование* выполнено методом порошка при диагностической съемке в камере РКД и для определения совершенства строения и параметров элементарной ячейки — в камере РКУ-114.

Лишь незначительный процент изученных образцов дает четкую дифракционную картину на всех углах отражения. Преобладают образцы с диффузными, не разрешенными на  $\alpha$ -дублет рефлексами, что уже само по себе свидетельствует о несовершенстве их структуры.

*Индицирование* дебаеграмм выявляет следующие особенности их кристаллического строения:

1. Дифракционные картины отдельных образцов содержат лишь отражения с  $K\text{-Zn}$ , т. е. могут быть проиндицированы в параметрах иксиолитовой ячейки (Nickel а.о. 1963<sub>1,2</sub>), которую отличает от колумбитовой в три раза меньший параметр. Это свидетельствует о разупорядочении в расселении катионов  $A$  и  $B$  по октаэдрическим полъдрам. Связь неупорядоченности с составом обсуждается ниже.

2. Ряд образцов содержит отражения, запрещенные пространственной группой  $P\text{ can}$ , приписываемой обычно колумбит-танталитам: 100, 011, 101, что демонстрирует более низкую истинную симметрию их элементарной ячейки в рамках ромбической сингонии; возможная пространственная группа  $D_{2h}^4 = P\text{ ban}$ .

3. Некоторые образцы близки по набору межплоскостных расстояний к вуджениту, т. е. имеют симметрию, уже настолько сниженную, что выходят за пределы ромбической сингонии.

4. Параметры элементарных ячеек не остаются постоянными и изменяются с изменением состава минералов. Рассмотрим каждый пункт более детально.

Известно, что кристаллическая структура колумбита — танталита построена слоями *A*- и *B*-октаэдров, чередующихся в направлении, перпендикулярном оси  $b_0$  ( $\sim 14 \text{ \AA}$ ) в последовательности *BABBAVBA*... В слое одноименные октаэдры [Fe, Mn-A] или [Nb, Ta, Ti-B] связаны общим поделенным ребром; между слоями связь осуществляется через общие вершины. *A*-октаэдры характеризуются большей симметричностью: расстояния Fe — O колеблются в пределах 2,10—2,14  $kX$  (по два равных); *B*-октаэдры менее симметричны, все расстояния *B* — O различны (1,86; 2,04; 2,05; 2,09; 2,11; 2,12) при различии усилий связи. Элементарная ячейка синтетического  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  имеет следующие размеры:  $a_0 = 5,73$ ;  $b_0 = 14,24$ ;  $c_0 = 5,08 \text{ \AA}$ .

Никкель (Nickel а. о., 1963<sub>1</sub>) описывает иксиолит как минерал, структура которого производная по колумбитовой и может рассматриваться как «разупорядоченная форма колумбита». Пространственная группа сохраняется, но исчезает последовательность *ABBAVB* слоев одноименных октаэдров, все слои становятся равноценными по статистическому заселению ионами *A* и *B*. Период повторимости равен двум (*A*, *B*)-слоям вместо двух пакетов по три слоя (*BAB*) в колумбите, вследствие чего период идентичности в три раза меньше. Неотъемлемой частью иксиолита является Sn. Однако Никкель замечает, что удалось синтезировать  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  в иксиолитовой структуре и без Sn. Это позволяет действительно считать структуру типа иксиолита разупорядоченной формой структуры колумбит-танталита. Данная форма, как было отмечено выше, реализуется в целом ряде природных образований: колумбиты обр. 22, 120, 152, 509, танталиты обр. 200, 787 имеют четко выраженный неупорядоченный характер; их дифракционные картины индицируются в параметрах иксиолитовой структуры, что прежде всего ведет к исчезновению обычно довольно интенсивного отражения 020 ( $d \approx 7,0 \text{ \AA}$ ). Последнее является почти диагностическим признаком разупорядоченности. «Почти» мы говорим потому, что отражение может быть значительно ослаблено. Причинами ослабления может быть как частичная разупорядоченность в структуре, так и состав минералов. О роли последнего свидетельствует тот факт, что интенсивность отражения 020 является функцией содержания тантала и значительно выше у танталитов. Разупорядоченность, полная или частичная, — вероятная причина несовершенства кристаллической структуры природных колумбитов-танталитов, следствием чего и является их нечеткая дифракционная картина.

Прокаливание при  $1200^\circ \text{C}$  упорядоченных колумбит-танталитов (обр. 585, 818, 687) не изменяет их дифракционной картины: значений  $d$ , параметров ячеек, интенсивности отражений. В тех же условиях, в разупорядоченных образцах происходят радикальные изменения: изменяются дифракционная картина в целом ( $d$ ,  $I$ ) и размеры элементарной ячейки, структура упорядочивается, появляется или усиливается отражение, соответствующее  $d_{020} \approx 7,0 \text{ \AA}$  (см. обр. 22, 152, 338, 787). Изменение параметров элементарных ячеек прокаливанием иллюстрирует табл. 1.

Для колумбитов и танталитов принята пространственная группа *R3c*. Однако их дифракционные картины содержат ряд отражений, не допускаемых законом погасания этой группы, что с еще большей достоверностью, чем отмечено, свидетельствует о снижении симметрии в расположении ионов в структуре минералов. Образцы 81г, 585г, 818г, 829к дают отражение с  $d \approx 5,3$ , которому может быть приписан индекс 110 ( $d_{\text{расч}}$  для  $\text{FeNb}_2\text{O}_6 = 5,32$ ); обр. 82к — отражение с  $d = 5,33$  (1) и 4,94 (3), последнее может рассматриваться как 011 ( $d_{\text{расч}} = 4,80$ ); обр. 261к и 464г — отражения с  $d = 4,89$  и 3,90, последнему можно приписать  $hkl = 101$  ( $d_{\text{расч}} =$

Изменение параметров элементарной ячейки танталит-колумбитов при прокаливании (1200° С, воздух, закалка)

| Образец     | $a_0$                   | $b_0$                  | $c_0$                   | $V$     |
|-------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------|
| 22 (исх.)   | 5,096                   | 14,24                  | 5,719                   | 415,011 |
| 22 (1200°)  | 5,060 <sup>-0,036</sup> | 14,30 <sup>+0,06</sup> | 5,720                   | 413,888 |
| 152 (исх.)  | 5,094                   | 14,23                  | 5,724                   | 414,921 |
| 152 (1200°) | 5,064 <sup>-0,030</sup> | 14,32 <sup>+0,09</sup> | 5,735 <sup>+0,011</sup> | 415,882 |
| 338 (исх.)  | 5,112                   | 14,29                  | 5,745                   | 427,885 |
| 338 (1200°) | 5,084 <sup>-0,028</sup> | 14,48 <sup>+0,19</sup> | 5,766 <sup>+0,021</sup> | 424,472 |
| 585 (исх.)  | 5,088                   | 14,42                  | 5,758                   | 422,459 |
| 585 (1200°) | 5,080 <sup>-0,008</sup> | 14,40 <sup>-0,02</sup> | 5,755                   | 420,990 |
| 687 (исх.)  | 5,086                   | 14,17                  | 5,703                   | 411,368 |
| 687 (1200°) | 5,090 <sup>+0,004</sup> | 14,29 <sup>+0,12</sup> | 5,710                   | 415,323 |
| 818 (исх.)  | 5,075                   | 14,41                  | 5,752                   | 420,650 |
| 818 (1200°) | 5,101 <sup>+0,026</sup> | 14,47 <sup>+0,06</sup> | 5,776 <sup>0,024</sup>  | 426,335 |

=3,80); обр. 85т и 593т — отражения с  $d=5,30$  и  $3,90$ , уже упомянутые и т. д. Проявленные отражения допускают как возможную пространственную группу *P 6mm*, которую уже предлагал Никкель (Nickel а. о., 1963). Но и в этом случае одно из трех указанных отражений будет недопустимым.

Выше отмечено снижение сингонии отдельных объектов до моноклининой в естественном состоянии (обр. 83, 175 «танталит») или после прокалывания при 1200° С. Анализ кристаллохимических формул этих образцов позволяет отметить, что снижение сингонии связано с высоким содержанием трехвалентного железа в группе А при преобладании тантала в группе В.

Параметры элементарных ячеек природных колумбит-танталитов значительно изменяются от образца к образцу, что видно из табл. 2. Обращают на себя внимание следующие моменты: 1) пределы колебаний значений наиболее велики у параметра  $b_0$  (0,4), в то время как  $a_0$  значения параметров и  $c_0$  изменяются не более чем на 0,12 и 0,10 соответственно, что вполне понятно в данной структуре, где связь в направлении  $b_0$  менее прочна (через поделенные ионы кислорода вершин октаэдрических полиэдров); 2) значения средних ионов радиусов В изменяются чрезвычайно слабо ( $\pm 0,01\text{Å}$ ), в то время как значения ионных радиусов А колеблются в пределах 0,15Å; 3) отношение ионных радиусов  $r_A/r_B$  и для колумбитов и для танталитов близко к 1, но больше у танталитов: среднее значение  $r_A/r_B$  для первых 1,09, для вторых — 1,13, что связано с преобладанием в танталитах разностей, богатых марганцем с невысоким содержанием  $\text{Fe}(r_i\text{Mn}^{2+}=0,80; r_i\text{Fe}^{2+}=0,74)$ ; 4) величина ионного радиуса В от образца к образцу изменяется очень мало (в пределах 0,02 Å); поэтому влияние замещений  $\text{Nb} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Ti}$  на параметры элементарной ячейки будет мало.

Величина ионного радиуса А изменяется более существенно (в пределах 0,15 Å) и естественно ожидать корреляцию  $r_A$  с параметрами элемен-

Кристаллохимические формулы и параметры природных колумбитов и танталитов  
 («у» — упорядоченных и «н/у» — неупорядоченных в естественном состоянии)

| Образец   | Кристаллохимическая формула минералов | Параметры элементарной ячейки, Å  |       |       | V     | $r_{расч}$ | $r_i^A_{ср}$ | $r_i^B_{ср}$ | $r_A/r_B$ | $r_B/r_A$ | Степень упорядоченности | Σ Fe/Mn | Атомн. колич. Nb/Ta |       |
|-----------|---------------------------------------|---|-------|-------|-------|------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-------------------------|---------|---------------------|-------|
|           |                                       | $a_0$   | $b_0$ | $c_0$ |       |            |              |              |           |           |                         |         |                     |       |
| Колумбиты | К-К                                   | $(Fe_{0,23}^{2+}Fe_{0,65}^{3+}Mn_{0,21}^{2+})_{1,09}(Nb_{0,80}Ta_{0,53}Ti_{0,55})_{1,88}O_{5,84}$ | 5,095 | 14,12 | 5,697 | 409,850    | 5,680        | 0,692        | 0,684     | 1,012     | 0,988                   | у       | 4,19                | 1,51  |
|           | 22                                    | $(Fe_{0,44}^{2+}Fe_{0,13}^{3+}Mn_{0,43}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,60}Ta_{0,31}Ti_{0,09})_{2,00}O_{6,02}$ | 5,096 | 14,24 | 5,719 | 415,011    | 5,772        | 753          | 688       | 1,094     | 0,914                   | н/у     | 1,33                | 5,16  |
|           | 120                                   | $(Fe_{0,49}^{2+}Fe_{0,06}^{3+}Mn_{0,45}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,79}Ta_{0,16}Ti_{0,05})_{2,00}O_{6,00}$ | 5,100 | 14,25 | 5,726 | 416,137    | 5,569        | 761          | 704       | 1,081     | 0,925                   | н/у     | 1,22                | 11,19 |
|           | 82                                    | $(Fe_{0,37}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Mn_{0,56}^{2+})_{0,98}(Nb_{1,74}Ta_{0,23}Ti_{0,03})_{2,00}O_{5,99}$ | 5,079 | 14,36 | 5,733 | 418,131    | 5,633        | 769          | 689       | 1,116     | 896                     | у       | 0,75                | 7,57  |
|           | 152                                   | $(Fe_{0,54}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,39}^{2+})_{1,02}(Nb_{1,35}Ta_{0,57}Ti_{0,06})_{1,98}O_{5,99}$ | 5,094 | 14,23 | 5,724 | 414,921    | 6,142        | 755          | 687       | 1,099     | 910                     | н/у     | 1,62                | 2,37  |
|           | 261                                   | $(Fe_{0,50}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Mn_{0,32}^{2+})_{0,99}(Nb_{1,84}Ta_{0,16}Ti_{0,02})_{2,02}O_{6,06}$ | 5,066 | 14,31 | 5,723 | 414,886    | 5,645        | 752          | 690       | 1,090     | 918                     | у       | 1,81                | 11,50 |
|           | 463                                   | $(Fe_{0,62}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,27}^{2+})_{0,98}(Nb_{1,75}Ta_{0,19}Ti_{0,06})_{2,00}O_{6,00}$ | 5,081 | 14,26 | 5,719 | 414,296    | 5,614        | 742          | 689       | 1,086     | 921                     | у       | 2,63                | 9,21  |
|           | 509                                   | $(Fe_{0,50}^{2+}Fe_{0,05}^{3+}Mn_{0,46}^{2+})_{1,01}(Nb_{1,69}Ta_{0,25}Ti_{0,05})_{1,99}O_{5,99}$ | 5,103 | 14,26 | 5,726 | 416,674    | 5,680        | 762          | 688       | 1,08      | 903                     | н/у     | 1,20                | 6,76  |
|           | 675                                   | $(Fe_{0,34}^{2+}Fe_{0,09}^{3+}Mn_{0,54}^{2+})_{0,97}(Nb_{1,87}Ta_{0,11}Ti_{0,02})_{2,00}O_{6,00}$ | 5,054 | 14,37 | 5,726 | 415,856    | 5,496        | 765          | 689       | 1,110     | 901                     | у       | 0,80                | 1,70  |
|           | 784                                   | $(Fe_{0,08}^{2+}Fe_{0,08}^{3+}Mn_{0,84}^{2+})_{1,00}(Nb_{1,57}Ta_{0,41}Ti_{0,02})_{2,00}O_{6,03}$ | 5,095 | 14,39 | 5,781 | 423,843    | 5,830        | 782          | 688       | 1,137     | 880                     | —       | 0,19                | 3,83  |
|           | 829                                   | $(Mg_{0,55}Fe_{0,31}^{3+}Mn_{0,11}^{2+})_{0,97}(Nb_{1,33}Ta_{0,46}Ti_{0,19})_{2,00}O_{6,03}$      | 5,090 | 14,08 | 5,683 | 400,803    | 5,843        | 669          | 687       | 0,974     | 1,027                   | у       | 7,82*               | 2,77  |
|           | 369<br>(1200°)                        | $(Fe_{0,55}^{2+}Fe_{0,02}^{3+}Mn_{0,45}^{2+})_{1,02}(Nb_{1,47}Ta_{0,47}Ti_{0,06})_{2,00}O_{6,00}$ | 5,057 | 14,31 | 5,726 | 414,366    | 5,999        | 765          | 687       | 1,114     | 898                     | у       | 127                 | 3,13  |
|           | 2252                                  | $(Fe_{0,51}^{2+}(Mn_{0,63}^{2+})_{1,14}(Nb_{1,33}Ta_{0,55}Ti_{0,66})_{1,94}O_{5,96}$              | 5,094 | 14,39 | 5,750 | 421,492    | 6,055        | 773          | 687       | 1,125     | 889                     | у       | 0,81                | 2,42  |

Таблица 2 (продолжение)

| Образец | Кристаллохимическая формула минералов   | Параметры элементарной ячейки, Å |                |                | V       | ρ <sub>расч</sub> | T <sub>1</sub> °Ср | T <sub>2</sub> °Ср | T <sub>Δ</sub> /T <sub>B</sub> | T <sub>B</sub> '/Δ | Степень упорядоченности | Σ Fe/Mn | Атомн. колич. Nb/Ta |
|---------|---|----------------------------------|----------------|----------------|---------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|---------|---------------------|
|         |   | a <sub>1</sub>                   | b <sub>0</sub> | c <sub>0</sub> |         |                   |                    |                    |                                |                    |                         |         |                     |
| 808     | (Fe <sub>0,30</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,63</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,02</sub> (Nb <sub>1,30</sub> Ta <sub>0,66</sub> Ti <sub>0,03</sub> ) <sub>1,90</sub> O <sub>5,99</sub>                                  | 5,087                            | 14,39          | 5,753          | 421,131 | 6,206             | 777                | 686                | 1,133                          | 883                | У                       | 0,62    | 1,97                |
| 370     | (Fe <sub>0,57</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,67</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,13</sub> (Nb <sub>1,01</sub> Ta <sub>0,84</sub> Ti <sub>0,09</sub> ) <sub>1,94</sub> O <sub>5,98</sub>                                  | 5,107                            | 14,35          | 5,718          | 419,040 | 6,569             | 812                | 685                | 1,185                          | 844                | У                       | 0,85    | 1,20                |
| 2346    | (Fe <sub>0,88</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,30</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,18</sub> (Nb <sub>1,40</sub> Ta <sub>0,46</sub> Ti <sub>0,06</sub> ) <sub>1,92</sub> O <sub>5,95</sub>                                  | 5,066                            | 14,26          | 5,717          | 413,003 | 6,060             | 755                | 688                | 1,097                          | 911                | У                       | 2,93    | 3,04                |
| 999     | (Fe <sub>0,90</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,30</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,20</sub> (Nb <sub>1,79</sub> Ta <sub>0,13</sub> Ti <sub>0,92</sub> ) <sub>6,00</sub>  | 5,09*                            | 14,25*         | 5,73*          | 416,777 | 5,616             | 755                | 689                | 1,096                          | 913                | —                       | 0,30    | 13,77               |
| 2161    | (Fe <sub>0,50</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,41</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,00</sub> (Nb <sub>1,78</sub> Ta <sub>0,17</sub> Ti <sub>0,05</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>6,00</sub>                                  | 5,092                            | 14,24          | 57,62          | 417,803 | 5,562             | 765                | 689                | 1,110                          | 901                | У                       | 1,44    | 10,47               |
| 1857    | (Fe <sub>0,65</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,51</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,19</sub> (Nb <sub>1,60</sub> Ta <sub>0,25</sub> Ti <sub>0,91</sub> ) <sub>5,97</sub>  | 5,10*                            | 14,23*         | 5,74*          | 416,568 | 5,752             | 767                | 688                | 1,115                          | 897                | —                       | 1,20    | 6,64                |
| 2182    | (Fe <sub>0,13</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,46</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,08</sub> (Nb <sub>1,35</sub> Ta <sub>0,60</sub> Ti <sub>0,02</sub> ) <sub>1,97</sub> O <sub>6,00</sub>                                  | 5,103                            | 14,42          | 5,731          | 423,189 | 6,125             | 793                | 687                | 1,154                          | 866                | У                       | 0,14    | 2,25                |
| 354     | (Fe <sub>0,00</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>1,08</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,18</sub> (Nb <sub>1,30</sub> Ta <sub>0,92</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>1,97</sub> O <sub>5,98</sub>                                  | 5,09*                            | 14,25*         | 5,72*          | 416,050 | 6,280             | 796                | 687                | 1,159                          | 863                | —                       | 0,08    | 2,10                |
| 2426    | (Fe <sub>0,33</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,86</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,20</sub> (Nb <sub>1,09</sub> Ta <sub>0,80</sub> Ti <sub>0,08</sub> ) <sub>1,92</sub> O <sub>5,96</sub>                                  | 5,113                            | 14,31          | 5,738          | 419,834 | 6,506             | 783                | 703                | 1,114                          | 898                | У                       | 0,40    | 1,36                |
| 69      | (Fe <sub>0,02</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,98</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>0,95</sub> (Nb <sub>1,21</sub> Ta <sub>0,78</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>5,97</sub>                                  | 5,115                            | 14,30          | 5,732          | 419,264 | 6,362             | 789                | 0,686              | 1,165                          | 0,859              | У                       | 0,02    | 1,55                |
| 81      | (Fe <sub>0,09</sub> <sup>2+</sup> Fc <sub>0,07</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,84</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,00</sub> (Nb <sub>1,03</sub> Ta <sub>0,95</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>1,99</sub> O <sub>6,00</sub> | 5,084                            | 14,41          | 5,731          | 419,853 | 6,628             | 784                | 685                | 1,145                          | 874                | У                       | 0,19    | 1,08                |
| 83      | (Fe <sub>0,25</sub> <sup>2+</sup> Fc <sub>0,35</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,40</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,00</sub> (Nb <sub>0,32</sub> Ta <sub>1,41</sub> Ti <sub>0,01</sub> ) <sub>1,90</sub> O <sub>6,02</sub> | 5,091                            | 14,29          | 5,711          | 415,475 | 7,265             | 729                | 683                | 1,067                          | 937                | У/М                     | 1,50    | 0,37                |
| 175     | (Fe <sub>0,16</sub> <sup>2+</sup> Fc <sub>0,11</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,61</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>0,91</sub> (Nb <sub>0,51</sub> Ta <sub>1,31</sub> Ti <sub>0,14</sub> ) <sub>2,02</sub> O <sub>5,95</sub> | 5,08                             | 14,05          | 5,709          | 407,474 | 7,246             | 769                | 683                | 1,126                          | 888                | У                       | 0,42    | 0,40                |
| 200     | (Fe <sub>0,23</sub> <sup>2+</sup> Fc <sub>0,03</sub> <sup>3+</sup> Mn <sub>0,72</sub> <sup>2+</sup> ) <sub>1,00</sub> (Nb <sub>0,28</sub> Ta <sub>1,14</sub> Ti <sub>0,06</sub> ) <sub>2,00</sub> O <sub>5,98</sub> | 5,125                            | 14,21          | 5,721          | 416,651 | 6,906             | 780                | 684                | 1,140                          | 877                | У/У                     | 0,39    | 0,68                |

Танталиты

| Образец  | Кристаллохимическая формула минералов  | Параметры элементарной ячейки, Å |       |        | V       | $\rho_{расч}$ | $r_{iA}^{A_{ср}}$ | $r_{iB}^{B_{ср}}$ | $r_A/r_B$ | $r_B/r_A$ | Степень упорядоченности | $\Sigma Fe/Mn$                | Атомн. колич. Nb/Ta      |
|----------|--|----------------------------------|-------|--------|---------|---------------|-------------------|-------------------|-----------|-----------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------|
|          |  | $a_0$                            | $b_0$ | $c_0$  |         |               |                   |                   |           |           |                         |                               |                          |
| 464      | $(Fe_{0,51}^{2+} Fe_{0,09}^{3+} Mn_{0,38}^{2+})_{0,98} (Nb_{0,89} Ta_{1,05} Ti_{0,06})_{2,00} O_{6,00}$            | 5,097                            | 14,17 | 5,712  | 412,546 | 6,854         | 754               | 685               | 1,401     | 908       | у                       | 1,58                          | 0,85                     |
| 593      | $(Fe_{0,01}^{2+} Fe_{0,01}^{3+} Mn_{0,96}^{2+})_{0,98} (Nb_{0,41} Ta_{1,59})_{2,00} O_{5,99}$                      | 5,069                            | 14,39 | 5,707  | 416,285 | 7,583         | 797               | 682               | 1,169     | 856       | у                       | 0,02                          | 0,26                     |
| 787      | $(Fe_{0,30}^{2+} Fe_{0,01}^{3+} Mn_{0,64}^{2+})_{0,95} (Nb_{0,79} Ta_{1,20} Ti_{0,06})_{2,05} O_{6,03}$            | 5,096                            | 14,41 | 5,761  | 423,050 | 6,941         | 779               | 701               | 1,111     | 900       | н/у                     | 0,48                          | 0,66                     |
| 818      | $(Fe_{0,01}^{2+} Mn_{0,95}^{2+} Mg_{0,01} Ca_{0,03})_{1,00} (Nb_{0,85} Ta_{1,07} \cdot Al_{0,01})_{2,00} O_{6,00}$ | 5,075                            | 14,41 | 5,752  | 420,650 | 6,823         | 803               | 695               | 1,155     | 866       | у                       | 0,05 **                       | 0,89                     |
| 830      | $(Fe_{0,09}^{3+} Mn_{0,82}^{2+})_{0,91} (Nb_{1,07} Ta_{0,94})_{2,01} O_{5,94}$                                     | 5,070                            | 14,89 | 5,755  | 419,869 | 6,556         | 785               | 685               | 1,146     | 873       | у                       | 0,11                          | 1,14                     |
| 85       | $(Fe_{0,01}^{3+} Mn_{1,02}^{2+})_{1,03} (Nb_{0,95} Ta_{1,04})_{1,99} O_{6,01}$                                     | 5,10                             | 14,45 | 5,76   | 424,483 | 6,712         | 798               | 685               | 1,165     | 858       | у                       | 0,01                          | 0,91                     |
| 338      | $(Fe_{0,04}^{2+} Mn_{1,02}^{2+})_{1,06} (Nb_{0,98} Ta_{0,92} [Fe^{3+}, Ti]_{0,01})_{1,99} O_{6,02}$                | 5,112                            | 14,29 | 5,745  | 427,885 | 6,727         | 798               | 681               | 1,172     | 853       | н/у                     | 0,04                          | 0,99                     |
| 585      | $Mn_{1,06}^{2+} (Nb_{0,03} Ta_{1,92} Fe_{0,04}^{3+})_{1,99} O_{6,00}$  | 5,088                            | 14,42 | 5,758  | 422,459 | 7,961         | 800               | 680               | 1,176     | 850       | у                       | —                             | 0,02                     |
| 832      | $(Fe_{0,36}^{2+} Mo_{0,59}^{2+})_{0,95} (Nb_{0,96} Ta_{1,00} Ti_{0,02})_{1,98} O_{5,89}$                           | 5,097                            | 14,41 | 5,755  | 422,692 | 639/664       | 777               | 685               | 1,134     | 882       | у                       | 0,61                          | 0,96                     |
| Танталит | $(Fe_{0,29}^{3+} Mn_{0,63}^{2+})_{0,92} (Nb_{0,79} Ta_{1,18})_{1,79} O_{5,99}$                                     | 5,081                            | 14,36 | 5,762  | 418,657 | 6,875         | 750               | 684               | 1,096     | 912       | М                       | 0,46                          | 0,67                     |
| 1379     | $(Fe_{0,49}^{2+} Mn_{0,54}^{2+})_{1,03} (Nb_{0,56} Ta_{1,44})_{2,00} O_{6,03}$                                     | 5,10                             | 14,24 | 5,74 * | 416,862 | 7,422         | 772               | 683               | 1,130     | 885       | —                       | 0,91                          | 0,39                     |
| 2254     | $(Fe_{0,50}^{2+} Mn_{0,67}^{2+})_{1,17} (Nb_{0,89} Ta_{1,04})_{1,93} O_{6,00}$                                     | 5,10                             | 14,24 | 5,73 * | 416,135 | 6,885         | 774               | 684               | 1,132     | 884       | —                       | 0,75                          | 0,86                     |
| $\Delta$ | —  | 0,416                            | 0,40  | 0,098  | 27,082  | —             | 0150              | 0,024             | 0,202     | 0183      | —                       | $\frac{K 4,17^{***}}{T 1,49}$ | $\frac{K 12,69}{T 1,12}$ |

\* (Mg + Fe) / Mn. \*\* (Fe + Mg + Ca) / Mn. \*\*\* K — колуибит, T — танталит.

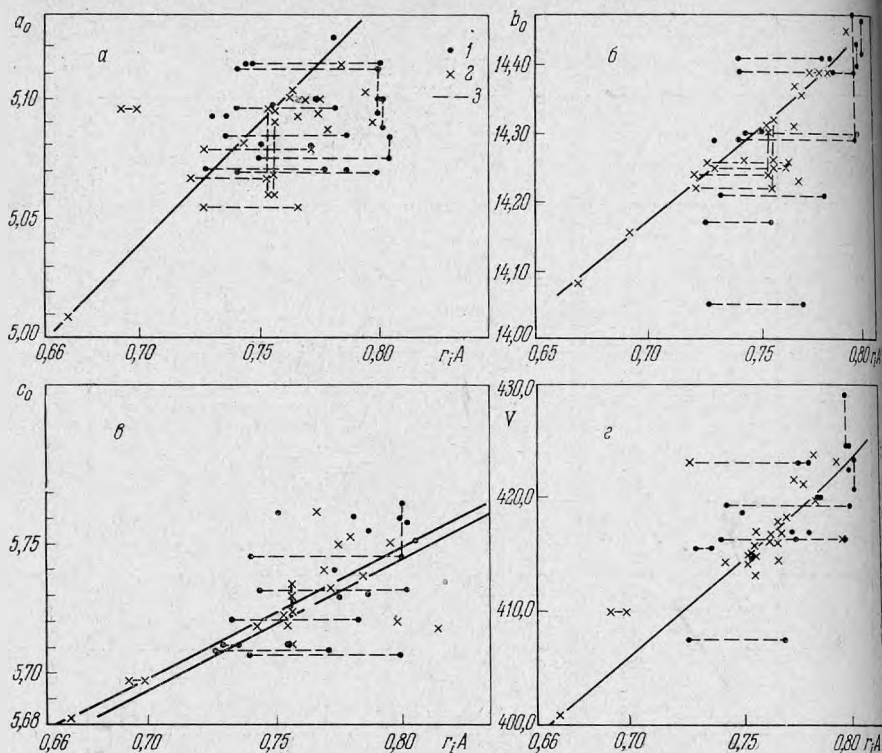


Рис. 1. Графики зависимости параметров элементарной ячейки колумбит-танталитов от среднего ионного радиуса катиона  $A$

$a$  —  $a_0 = f(r_iA)$ ;  $b$  —  $b_0 = f(r_iA)$ ;  $v$  —  $c_0 = f(r_iA)$ ;  $z$  —  $V = f(r_iA)$ ; 1 — танталиты; 2 — колумбиты; 3 — смещение при  $r_i = \frac{A+B}{2}$  и после прокаливания

тарной ячейки колумбит-танталитов. Поэтому были рассчитаны, исходя из кристаллохимических формул и величин ионных радиусов по Аренсу, величины средних радиусов ионов, занимающих позицию  $A$  в каждом из исследованных образцов (см. табл. 2). Эти величины, отражающие состав минерала, сопоставлялись с параметрами  $a_0$ ,  $b_0$ ,  $c_0$ ,  $V$ , что для наглядности представлено графически (рис. 1). Обращает на себя внимание, что колумбиты выявляют более четкую зависимость параметров от состава, чем танталиты. Наибольшие изменения претерпевают параметры  $b_0$  и  $V$  (последний более четко из 20 образцов колумбитов и танталитов). Изменение  $a_0$  и  $c_0$  (параметры, связанные с межатомными расстояниями в слое) с составом может быть прослежено главным образом для колумбитов. Наиболее четко выявляется зависимость  $b_0 = f(r_iA)$ . Интересно, что от прямой зависимости отклоняется ряд образцов (22, 152, 120, 509, 200); но все они разупорядоченные, что позволяет для них рассчитывать средний ионный радиус и по  $A$  и по  $B$  [ $r_i(A+B)_2$ ]. При такой оценке  $r_i$  «точки» этих образцов практически ложатся на прямую зависимости, что лишний раз указывает на статистическое размещение всех катионов по октаэдрическим позициям.

Как указывалось выше, прокаливание «разупорядоченных» образцов приводит к определенным структурным изменениям, при которых структура упорядочивается, а параметры становятся иными. Эти параметры прокаленных образцов ложатся на прямые зависимости, что позволяет с определенной долей достоверности говорить об изменении параметров колумбит-танталитов при прокаливании не только за счет изменения валентности отдельных компонентов, но и за счет упорядочения в располо-

Характеристика состава и степени упорядоченности колумбит-танталитов

| Образец | $\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ | $\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ | $\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}}$ | Степень упорядоченности        |                                | Образец  | $\frac{\text{Ta}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ | $\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Ta}_2\text{O}_5}$ | $\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}}$ | Степень упорядоченности        |                                |
|---------|---|---|---|--------------------------------|--------------------------------|----------|---|---|---|--------------------------------|--------------------------------|
|         |   |   |   | по полосе 580 $\text{см}^{-1}$ | по полосе 650 $\text{см}^{-1}$ |          |   |   |   | по полосе 580 $\text{см}^{-1}$ | по полосе 650 $\text{см}^{-1}$ |
| 152     | 0,70  | 1,43  | 1,68  | 0                              | 0                              | 81       | 1,52  | 0,65  | 0,216   | 0,11                           | 0,20                           |
| 2252    | 0,69  | 1,45  | 0,82  | 0,06                           | 0,03                           | 338      | 1,67  | 0,60  | 0,05  | 0,04                           | 0,04                           |
| 808     | 0,85  | 1,16  | 0,62  | 0,08                           | 0,04                           | 85       | 1,81  | 0,55  | 0,01  | 0,17                           | 0,24                           |
| 370     | 1,4   | 0,71  | 0,94  | 0,11                           | 0,07                           | 818      | 1,88  | 0,53  | 0,006   | 0,30                           | 0,30                           |
| 2346    | 0,52  | 1,90  | 2,91  | 0,12                           | 0,09                           | 593      | 6,22  | 0,16  | 0,036   | 0,37                           | 0,33                           |
| 299     | 0,12  | 8,0   | 3,07  | 0,09                           | 0,07                           | 585      | 1,17  | 0,008   | 0,05  | 0,42                           | 0,26                           |
| 463     | 0,182   | 5,48  | 2,74  | 0,10                           | 0,04                           | 200      | 2,43  | 0,41  | 0,43  | 0                              | 0                              |
| 261     | 0,148   | 6,77  | 1,66  | 0,10                           | 0,03                           | 787      | 2,52  | 0,39  | 0,53  | 0                              | 0                              |
| 2161    | 0,16  | 6,00  | 1,41  | 0,15                           | 0,09                           | Танталит | 2,46  | 0,40  | 0,46  | 0,06                           | 0,02                           |
| 369     | 0,525   | 1,90  | 1,49  | 0,09                           | 0,04                           | 175      | 4,10  | 0,24  | 0,46  | 0,04                           | 0                              |
| 509     | 0,377   | 2,65  | 1,22  | 0                              | 0                              | 1379     | 4,21  | 0,23  | 0,91  | 0,19                           | 0,03                           |
| 1857    | 0,26  | 3,93  | 1,21  | 0,12                           | 0,04                           | 464      | 1,40  | 0,71  | 1,65  | 0                              | 0                              |
| 22      | 0,38  | 3,03  | 1,38  | 0                              | 0                              | 2426     | 1,27  | 0,80  | 0,41  | 0,08                           | 0,03                           |
| 120     | 0,15  | 0,55  | 1,34  | 0                              | 0                              | 2254     | 1,94  | 0,51  | 0,75  | 0                              | 0                              |
| 675     | 0,22  | 4,50  | 0,83  | 0,15                           | 0,11                           | 832      | 1,74  | 0,57  | 0,70  | —                              | —                              |
| 82      | 0,22  | 4,53  | 0,76  | 0,13                           | 0,07                           | 829      | 0,14  | 6,75  | 14,8  | —                              | —                              |
| 2182    | 0,69  | 1,45  | 0,14  | 0,22                           | 0,20                           |          |   |   |   |                                |                                |
| 354     | 0,78  | 1,27  | 0,09  | 0,15                           | 0,15                           |          |   |   |   |                                |                                |

жении катионов в кристаллической структуре минерала. Некоторым подтверждением этого вывода является тот факт, что прокаливание упорядоченных колумбит-танталитов не изменяет их параметров (обр. 585), в то время как параметр  $b_0$  разупорядоченных проб увеличивается.

Причина отклонения от прямой зависимости «параметр —  $f(r_iA)$ » для большей части танталитов не совсем ясна.

**Инфракрасная спектроскопия колумбит-танталитов.** Изучение минералов группы колумбит-танталита по их ИК-спектрам поглощения в литературе не освещено; указано лишь, что ИК-спектр поглощения колумбита недостаточно характеристичен, вероятно, из-за большого разнообразия ионов, входящих в его кристаллическую решетку (Nb, Ta, Mn, Fe). Широкие полосы поглощения имеют максимумы 14,3, 15,8 и 17,2 мк, или соответственно 699, 633,1 и 581  $\text{см}^{-1}$  (Вагер, 1962). В данном исследовании ИК-спектры поглощения минералов группы колумбит-танталитов были получены в широкой области 4000—60  $\text{см}^{-1}$  для 35 минералов этой группы. Характеристика их химического состава приведена в табл. 3.

ИК-спектры поглощения минералов в области 500—60  $\text{см}^{-1}$  получены на спектрофотометре Fis = 1, Хитачи, Япония (усиление 2—7, ширина щели 0,60 мм/500  $\text{см}^{-1}$ , скорость записи ~4  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , постоянная времени 30 сек.). Препарат — эмульсия порошка минерала (величина частиц 3 мк) в вазелиновом масле, нанесенная в количестве 1,5 мг/см<sup>2</sup> на пленку полиэтилена. ИК-спектры в области 4000—400  $\text{см}^{-1}$  получены на спектрофотометре UR = 10, Цейсс, ГДР (усиление 5,5, щелевая программа 4, скорость записи 150  $\text{см}^{-1}/\text{мин}$ , постоянная времени 1. Препарат —



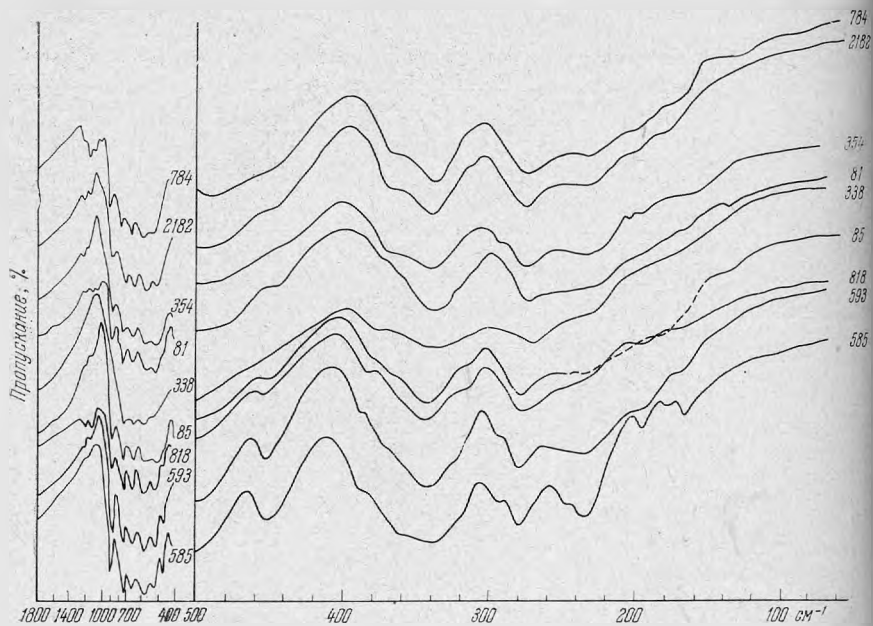


Рис. 2. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцевый танталит—марганцевый колумбит

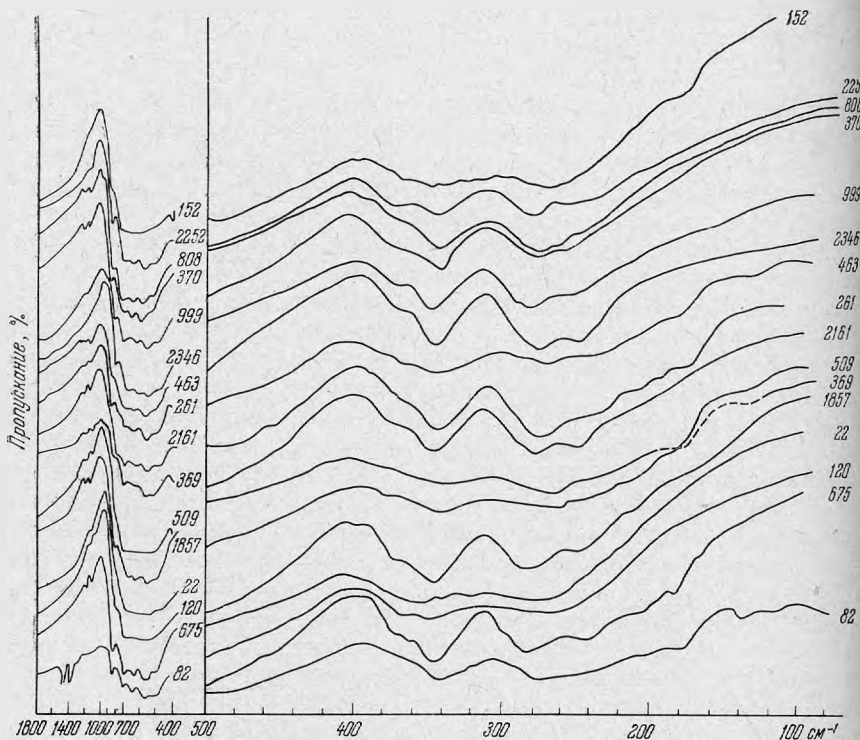


Рис. 3. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцево-железистый колумбит — железо-марганцевый колумбит

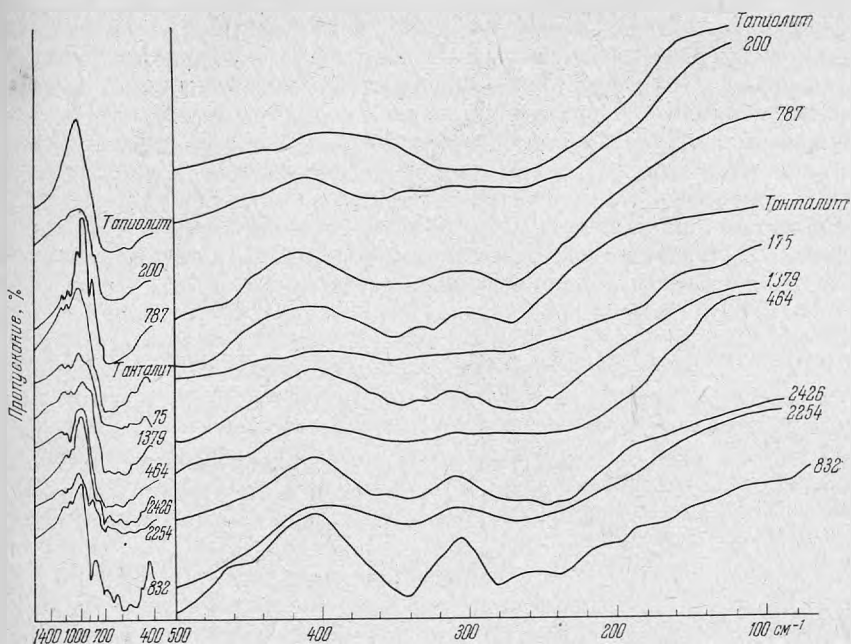


Рис. 4. ИК-спектры поглощения минералов ряда марганцево-железистый танталит — железисто-марганцевый танталит

эмульсия порошка минерала в вазелиновом масле, нанесенная в количестве  $\sim 2 \text{ мг/см}^2$  на пластинку бромистого калия.

Обнаружено, что все исследованные образцы имеют основные интенсивные полосы поглощения в области  $750\text{--}200 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 2—4 и табл. 3), а также узкую полосу поглощения  $840\text{--}860 \text{ см}^{-1}$ . По аналогии с ИК-спектрами различных вольфраматов и молибдатов (Clark, Doyle, 1966) полосы поглощения колумбит-танталитов можно отнести к колебаниям октаэдров (Ta, Nb)O<sub>6</sub>, связанных в слои (шесть основных колебаний октаэдра).

Положение максимумов полос поглощения, их относительная интенсивность и количество полос изменяются от образца к образцу. Такое изменение спектров веществ связано с изменением химического состава и симметрии кристаллической решетки минералов и будет обсуждено ниже. Кроме того, обнаружены характерные изменения общего вида ИК-спектра различных исследованных минералов группы колумбит-танталита. Одни образцы имеют ИК-спектр с узкими, четко выявленными максимумами на фоне общего поглощения в области  $750\text{--}200 \text{ см}^{-1}$ , у других эти максимумы выявлены слабо — полоса поглощения «размыта», у третьих — узкие максимумы совсем не проявляются (см. рис. 2—4). Последнее обычно считают характерным для ИК-спектров веществ с «разупорядоченной» кристаллической структурой. К таким веществам можно отнести обр. 22, 200, 509, 152, 787, 120, 2254.

Под «разупорядоченностью» структуры в данном случае следует, по-видимому, понимать нарушение порядка в расположении октаэдров (Ta, Nb)O<sub>6</sub>, что может быть вызвано частичной аморфизацией вещества (не-совершенством кристаллической решетки) или вхождением катионов A (Mn, Fe) в октаэдры (Ta, Nb)O<sub>6</sub>. Первое может вызывать расширение линий дифракции рентгеновских лучей, второе — переход в структуру иксоплита. Имеют место, по-видимому, оба фактора, так как вхождение катиона A (иного размера и валентности) в октаэдр BO<sub>6</sub> должно нарушить совершенство кристаллической структуры. Но и среди образцов с «упорядоченной»

структурой, т. е. тех, у которых проявляются узкие полосы на фоне общего поглощения, четкость проявления этих полос, оцененная визуальным различием (рис. 2—4). Для более объективной оценки степени «размытости» полос поглощения и, вероятно, степени «разупорядоченности» структуры была введена следующая характеристика. Определяли четкость проявления в спектре узких полос на фоне общего поглощения в области  $700-800 \text{ см}^{-1}$ . Для этого был подсчитан коэффициент поглощения вещества, обуславливающий появление узкой полосы  $570-585 \text{ см}^{-1}$ , а затем полосы  $650 \text{ см}^{-1}$ ; по отношению к коэффициенту общего поглощения в этих областях, т. е. по методу базисной линии, определяли

$$\lg \frac{I_{b_{580}}}{I_{0_{580}}} : \lg \frac{I_{b_{650}}}{I_{0_{650}}}, \quad \lg \frac{I_{b_{580}}}{I_{0_{580}}} : \lg \frac{I_{b_{650}}}{I_{0_{650}}}$$

где  $I_a$ ,  $I_b$  и  $I_0$  — соответствующие пропускания излучения (в процентах) на длине волны  $580 \text{ см}^{-1}$  (и  $650 \text{ см}^{-1}$ ), представленные графически на рис. 6.

Численные значения этих отношений — «степень упорядоченности» — указаны в табл. 3, также на рис. 5, где каждая точка характеризует химический состав конкретного образца, представленный отношениями  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ , а числа около точек — значение степени упорядоченности (по первому отношению) из табл. 3. Из рис. 5 видно, что изученные колумбиты представлены разностями с сильно изменяющимися содержаниями катионов марганца и железа. Танталиты содержат в основном марганец.

Для выявления зависимости особенностей ИК-спектров минералов от их химического состава исследованные минералы были разделены на три группы, представленные рядами, где в первом изменяется лишь соотношение катионов  $B$  при неизменности катиона  $A$ , а во втором и третьем — катионы  $A$  при относительной неизменности катионов  $B$  (т. е. выделены ряды: марганцевый колумбит — марганцевый танталит, марганцево-железистый колумбит — железисто-марганцевый



Рис. 5. Схема, характеризующая химический состав исследованных образцов, «степень их упорядоченности», подсчитанную по относительной интенсивности полосы  $580 \text{ см}^{-1}$ , и особенности кристаллической структуры

1 — область ромбической симметрии; 2 — область ромбической симметрии с более низкой симметрией; 3 — область моноклинной симметрии; 4 — область «неупорядоченной», икситовой структуры

колумбит, марганцево-железистые танталиты — железисто-марганцевые танталиты.) ИК-спектры образцов таких рядов представлены соответственно на рис. 2—4, а значение степени «упорядоченности» — на рис. 5.

Рис. 2 дает наглядное представление об изменении ИК-спектра поглощения в ряду манганотанталит — манганоколумбит при постепенном изменении содержания тантала и ниобия (табл. 3). Катионом *A* является марганец.

Обнаружено, что ИК-спектры образцов с содержанием  $Ta_2O_5/Nb_2O_5 > 1,5$  отличаются от спектров других членов. Количество полос у них больше — имеются дополнительные полосы поглощения в области 450 и 160—200  $см^{-1}$ ; полоса в области 375  $см^{-1}$  смещается в сторону увеличения волнового числа, полосы 280 и 240  $см^{-1}$  более узкие и расщеплены на две. Следовательно, марганцевые танталовые члены изоморфного ряда отличаются по их спектрам от марганцевых ниобиевых членов. Изменение количества полос поглощения вызвано, по-видимому, изменением симметрии кристаллической решетки — у танталитов она ниже. Интенсивность полос поглощения 450 и 140—180  $см^{-1}$  уменьшается по мере увеличения количества ниобия в танталитах. Из рис. 5 видно, что наиболее «упорядочены» структуры марганцевых колумбитов, содержащих мало тантала, и марганцевых танталитов, содержащих мало ниобия. Образец 338, содержащий 28,24%  $Nb_2O_5$  и 53,53%  $Ta_2O_5$ , имеет ИК-спектр поглощения с наиболее «размытыми» полосами поглощения. Следовательно, изоморфное замещение ниобия танталом при неизменности катиона *A* без изменения симметрии и упорядочения в их расположении возможно лишь в определенных пределах — примерно до отношения  $Ta_2O_5/Nb_2O_5 = 1,80$ .

Влияние постепенного замещения марганца железом (изменение катиона *A*) при незначительном изменении катиона *B* можно проследить на рис. 3 и 4. Так, изменение содержания железа в колумбитах (см. рис. 3) не отражается на количестве полос поглощения в их ИК-спектре. Однако «размытость» полос и соответственно «степень упорядоченности» изменяются: «разупорядоченные» образцы соответствуют содержанию

$\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO}$  от 1,21 до 1,38 (см. рис. 5 и табл. 3). Танталиты со значительным содержанием железа

$\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} > 0,41$  имеют ИК-спектры с «размытыми» полосами поглощения, т. е. структура их «плохо упорядочена» (см. рис. 4). Полностью «разупорядоченные структуры» имеют образцы с содержанием

$\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} = 0,43 - 0,53$  при содержании  $Nb_2O_5$  21—

23%. Количество и положение полос поглощения железосодержащих танталитов изменяются от образца к образцу. Если ИК-спектры обр. 2426, 2254, 832 аналогичны спектрам железосодержащих колумбитов, то спектры других образцов существенно отличаются от них. В спектре образцов 1379, «танталит» и 175 имеются дополнительные полосы в области 320 и 480—490  $см^{-1}$ . Характер спектра в области 400—800  $см^{-1}$  у «танталита» изменен — в нем наиболее интенсивное поглощение в области 700  $см^{-1}$ . Сходны со спектром «танталита» также спектры обр. 787 и 200: и они по своему характеру ближе к спектру тапиолита (рис. 4), чем колумбит-танталитов. По-видимому, изоморфное замещение марганца железом в танталитах вызывает изменение симметрии кристаллической решетки; причем характер симметрии обусловлен не только содержанием железа, но и соотношением тантала и ниобия в образце.

На рис. 5 отмечены области химического состава, при котором возможно существование минерала определенной симметрии. Замещение марганца железом как в колумбитах, так и в танталитах вызывает «разупорядоченность» структуры: при этом колумбиты с малым и очень большим содержанием железа относительно упорядочены, а при  $\frac{FeO + Fe_2O_3}{MnO} \approx$

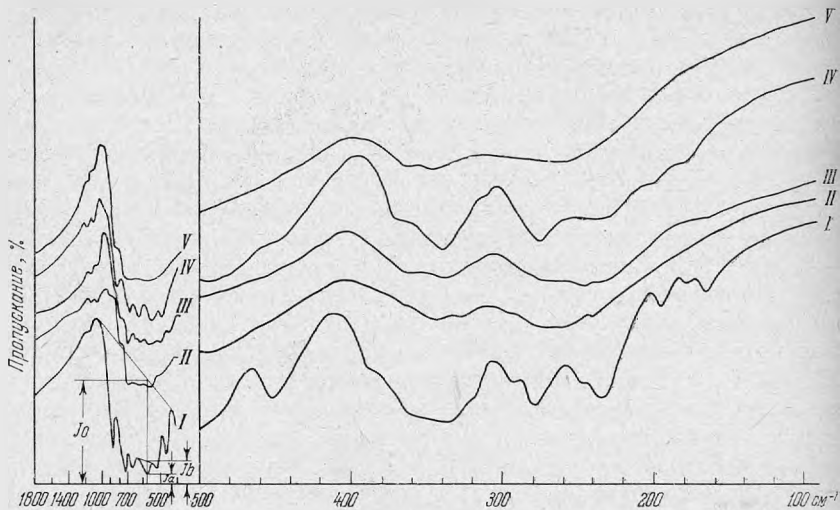


Рис. 6. ИК-спектры поглощения различных групп колумбит-танталитов

$\approx 1,21 - 1,38$  полностью разупорядочены. Среди танталитов разупорядочены структуры образцов с  $\frac{\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{MnO}} \approx 0,43 - 0,53$ .

Обнаружено, что валентность железа на характере ИК-спектров колумбит-танталитов отражается мало, что видно из сравнения спектров обр. 261 и 369 («упорядоченная структура») и обр. 509, 22 («неупорядоченная структура»). Незначительные ( $\pm 5 \text{ см}^{-1}$ ) смещения положения максимумов полос поглощения в ИК-спектре обр. 261 по отношению к полосам обр. 369 могут быть вызваны как изменением валентности железа, так и другими различиями в химическом составе.

Полученные выше результаты позволяют разделять по характеру спектра (количеству, положению максимумов и «степени размытости» полос поглощения) исследованные минералы на пять групп (см. рис. 6):

I — марганцевые танталиты (обр. 585, 593, 818, 338, 85, 81) — сниженная симметрия;

II — железисто-марганцевые танталиты (обр. «танталит», 1379, 175) — измененная сингония;

III — железисто-марганцевые танталит-колумбиты (обр. 2426, 832);

IV — марганцевые (обр. 354 и 2182, 784) и «сильножелезистые» колумбиты (обр. 1857, 675, 2161, 261, 999, 2346, 463, 369 и 82);

V — минералы с «разупорядоченной» структурой (обр. 152, 509, 22, 120, 200, 787, 464, 2254).

Прокаливание до  $1200^\circ \text{C}$  с последующей закалкой образцов с «разупорядоченной» структурой приводит к их упорядочению; причем степень их «упорядочения» соответствует их химическому составу, т. е. «степени упорядоченности» образцов с близким составом.

Химический состав минералов структурного типа колумбит-танталита, характеризуемый формулой  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , определяется соотношениями ниобия и тантала, а также железа и марганца и их валентными состояниями. В настоящее время установлены разности, содержащие существенные количества титана, магния и трехвалентного железа.

По соотношению ниобия и тантала рассматриваемые минералы делятся на два ряда: ряд колумбита и ряд танталита, за границу которых можно принять соотношения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , близкие к единице, что практически соответствует содержанию  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \sim 40$  вес. %.

Рассматриваемые минералы характеризуются широким диапазоном колебаний содержания как ниобия, так и тантала (от 67,4 до 0,71%  $Nb_2O_5$  при изменении количества  $Ta_2O_5$  от 8 до 83,39%). Суммарное содержание этих компонентов 68,0 — 84,2%.

Содержания железа и марганца в рассматриваемых минералах колеблются в одних и тех же пределах (0,25—17,5%), составляя в сумме 12,72 — 23,2%. При этом для колумбитов наиболее типичны содержания 17,5—23,0%, а для танталитов — 12,7 — 19,5. Таким образом, по мере увеличения в минералах пятиокси тантала отмечается закономерное снижение суммарного содержания окислов железа и марганца, что находится в полном соответствии с теоретическим составом  $FeNb_2O_6$  —  $FeTa_2O_6$ . Однако определяющее значение в пределах каждого ряда имеют не абсолютные содержания указанных элементов, а их соотношения. Ранее (Горжевская и др., 1964) были рекомендованы как характеристические следующие параметры: отношение железа к марганцу, отношение  $MnO$  к  $MnO + FeO$  и соотношение двух- и трехвалентного железа.

Анализ фактического материала показывает, что указанные параметры определяют многие физические свойства этих минералов, в том числе и структурные особенности, и имеют большое значение для их индивидуальной характеристики. Среди рассматриваемых минералов устанавливается закономерный ряд от разностей с резким преобладанием железа до существенно марганцевых членов. Как в колумбитах, так и в танталитах по мере увеличения коэффициента  $MnO/FeO + MnO$  от 0 до 100 совершенно закономерно снижается отношение железа к марганцу: от 3,07 до 0,01.

Помимо существенно марганцевых и железистых разностей, целесообразно выделить также разности смешанного состава:  $Mn-Fe$  и  $Fe-Mn$ . Таким образом, по  $FeO/MnO$ , названному нами коэффициентом железистости, минералы структурного типа колумбит-танталита подразделяются на три группы, каждая из которых характеризуется определенной степенью упорядоченности структуры.

Разности с  $FeO/MnO < 0,5$  следует считать марганцевыми (марганец-колумбиты и марганец-танталиты), а с  $FeO/MnO > 1,5$  — железистыми. Промежуточные разности смешанного состава ( $FeO/MnO = 0,5-1,5$ ) следует соответственно называть либо железисто-марганцевыми либо марганцево-железистыми.

### Выводы

Изучение минералов серии колумбит-танталит методами рентгенографии и ИК-спектроскопии позволило выявить следующие особенности их кристаллохимии:

1. Среди природных колумбит-танталитов имеются минералы с различными кристаллическими структурами: а) типичной колумбит-танталитовой, ромбической сингонии с параметрами порядка  $a_0 = 5,0$ ,  $b_0 = 14$ ,  $c_0 = 5,7 \text{ \AA}$ ; б) — ромбической сингонии с пониженной по сравнению с предыдущей симметрией; в) моноклинной сингонии; г) «разупорядоченной» структурой иксиолитового типа.

2. Типичной колумбит-танталитовой структурой обладают марганцевые и железистые колумбиты с  $Nb_2O_5/Ta_2O_5 > 1$  и  $FeO/MnO < 1,2$ .

3. Структуры, близкие к колумбит-танталитовой, но пониженной симметрии, имеют марганцевые танталиты с  $FeO/MnO < 0,05$  и  $Nb_2O_5/Ta_2O_5 < 0,60$ .

4. Железисто-марганцевые танталиты с  $Nb_2O_5/Ta_2O_5 = 0,20-0,40$  и  $FeO/MnO = 0,50-0,90$  кристаллизуются в моноклинной сингонии.

5. Разновидности колумбит-танталитов «иксиолитового» типа имеют «несовершенную» кристаллическую структуру и являются по существу разупорядоченными в отношении чередования *A*- и *B*-октаэдров. Они характеризуются размером элементарной ячейки по оси  $b_0$  в три раза

меньшим ( $b_0 = 4,7 \text{ \AA}$ ), чем у собственно колумбит-танталитов, а их ИК-спектры поглощения соответствуют спектрам вещества с разупорядоченным расположением октаэдров. Добавка олова, что наблюдается в иксиолите, не обязательна для разупорядоченной структуры.

6. «Разупорядоченные» структуры имеют колумбит-танталиты смешанного состава, для которых  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$  и  $\text{FeO}/\text{MnO}$  соответственно равны: для колумбитов 3 и 1,2 — 1,4, для танталитов 0,40 и 0,4—0,5.

7. Наиболее «упорядоченные» структуры имеют образцы минералов в составе которых преобладают два катиона: например, железа и ниобия или марганца и тантала. Наиболее «разупорядоченные» структуры встречаются среди минералов, содержащих в своем составе одновременно три или четыре катиона, т. е. при сравнимых количествах марганца и железа или ниобия и тантала.

8. Прокаливание «разупорядоченных» колумбит-танталитов приводит к «порядку» в структуре, что позволяет предположительно видеть причину их возникновения в физико-химических условиях минералообразования.

Отмеченные закономерности свидетельствуют о том, что в минералах серии колумбит-танталит замещение ниобия танталом и марганца железом без изменения симметрии и упорядочения в их расположении возможно лишь в определенных пределах.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Горжевская С. А., Грекулова Л. А., Сидоренко Г. А. Физические свойства и состав колумбит-танталитов.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 18, 1964, вып. 3.
- Хвостова В. А., Максимова Н. В. Новая находка иксиолита.— Докл. АН СССР, 1963, 148, № 2.
- Bayer G. Isomorphie- und Morphotropiebeziehungen bei Oxigen mit  $\text{TiO}_2$ . Typ und verwandted Strukturen. Ber. Deutsch. Keram. Ges., 1962, 39, N 11.
- Brandt K. X-ray studies of  $\text{ABO}_4$ -compounds of rutile type and  $\text{AB}_2\text{O}_6$  compounds of columbite type.— Arkiv. Kemi, 1943, 17A, № 15.
- Clark G. M., Doyle W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates.— Spectr. Acta, 1966, 22, № 8.
- Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. 1. Xiolite a columbite substructure.— Amer. Min., 1963, 48, № 9—10.
- Nickel E. H., Rowland J. E., McAdam R. C. 2. Wodginite — a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba.— Canad. mines., 1963, 7, № 3.