

А. И. КОМКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ РЕНТГЕНОВСКИХ КОНСТАНТ КОЛУМБИТОВ ОТ ИХ СОСТАВА

(Представлено академиком Н. В. Беловым 28 X 1969)

Колумбиты — минералы переменного состава, объединяющиеся общей формулой $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, и для них в литературе имеется большое количество рентгеновских данных. Однако в настоящее время по этим данным невозможно отличить друг от друга колумбиты различного состава, и некоторые авторы (^{1, 2}) даже приходят к выводу, что в колумбитах не существует соответствия между рентгеновскими константами и соотношениями минералообразующих элементов (Fe, Mn, Nb и Ta). Изменчивость дифракционных картин колумбитов объясняется по-разному: либо возможным вхождением в их состав второстепенных изоморфных примесей (Sn, W, Y, Ti) (¹), либо возможными различными условиями их образования (²) или вхождением в колумбиты Fe^{3+} и Mn^{3+} наряду с Fe^{2+} и Mn^{2+} (²).

Таблица 1

Рентгеновские константы соединений ряда $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{MnNb}_2\text{O}_6 - \text{MnTa}_2\text{O}_6$

Состав	a, Å	b, Å	c, Å	a/c	$I_{h=1}/I_{h=2}$
FeNb_2O_6	14,265	5,730	5,050	2,825	0,93
$\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	14,305	5,738	5,058	2,828	0,95
$\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Nb}_2\text{O}_6$	14,348	5,745	5,065	2,833	0,93
$\text{Mn}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{Nb}_2\text{O}_6$	14,390	5,755	5,075	2,836	0,96
MnNb_2O_6	14,430	5,762	5,082	2,839	0,95
$\text{MnNb}_{1,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_6$	14,430	5,762	5,084	2,838	0,70
$\text{MnNb}_{1,0}\text{Ta}_{1,0}\text{O}_6$	14,428	5,760	5,088	2,836	0,52
$\text{MnTa}_{1,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_6$	14,428	5,761	5,091	2,834	0,42
MnTa_2O_6	14,425	5,760	5,092	2,833	0,35

Примечание. Параметры электронной ячейки даны в установке, соответствующей пространственной группе $D_{2h}^{14} = Pbcn$, их ошибки составляют $\pm 0,005$ Å для a и $\pm 0,002$ Å для b и c. Ошибка в определении $I_{h=1}/I_{h=2}$ равна $\pm 0,02$.

Исследования лаборатории рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии нашего института показали, что характер рентгеновских дифракционных картин колумбитов зависит главным образом от двух причин: 1) степени упорядоченности в расположении Fe(Mn) и Nb(Ta) в структуре минерала и 2) количественных соотношений Fe:Mn и Nb:Ta.

Никелем (⁴) было обнаружено, что среди колумбитов, относящихся к пространственной группе $D_{2h}^{14} = Pbcn$, встречаются как образцы с упорядоченной структурой, т. е. с атомами Fe(Mn) в положениях (c) с кратностью 4 и атомами Nb(Ta) в положениях (a) с кратностью 8, так и образцы с неупорядоченной структурой, в которых атомы Fe(Mn) и Nb(Ta) статистически распределяются по указанным позициям. Отмечены также образцы с частичной неупорядоченностью. Неупорядоченность структуры колумбитов, согласно Никелю (⁴), проявляется на их дифракционных картинах в исчезновении отражений с $h \neq 3$ и, в частности, отражений 200 и 110, которые являются основными признаками упорядоченных колумбитов. При исследовании различных образцов природных колумбитов нами обнаружено, что неупорядоченность колумбитов отражается не

только в уменьшении интенсивностей пиков с $h \neq 3$, но также и в изменении параметров элементарной ячейки: возрастание неупорядоченности ведет к уменьшению параметра a и увеличению параметра c , что резко сказывается на отношении параметров a/c . Если для упорядоченных колумбитов это отношение в зависимости от состава меняется от 2,825 до 2,839 (см. табл. 1), то для полностью неупорядоченных колумбитов $a'/c = 2,76-2,77$ ($a' = 3a$, где a — истинный параметр). Наличие среди природных колумбитов образцов с самой различной степенью неупорядоченности приводит к тому, что колумбиты одного и того же состава могут иметь существенно различные отношения a/c и соответственно различные параметры a и c , и в то же время колумбиты разного состава, но обладающие неодинаковой степенью неупорядоченности, имеют перекрывающиеся значения параметров a и c . Это обстоятельство создает видимость отсутствия определенной связи между составом колумбитов и их рентгеновскими константами.

При изучении синтезированных нами колумбитов различного состава с упорядоченными структурами было обнаружено, что для этих структур, в отличие от неупорядоченных, наблюдается определенная зависимость между рентгеновскими константами и содержанием Fe, Mn, Nb и Ta. При замещении в этих структурах Fe на Mn происходит увеличение параметров a , b и c , при замещении Nb на Ta параметры электронной ячейки меняются незначительно, но имеет место закономерное изменение соотношений интенсивностей определенных рефлексов (221; 112; 302 и особенно рефлексов 321 и 312 — см. рис. 1).

В табл. 1 приведены рентгеновские константы синтетических соединений ряда $\text{FeNb}_2\text{O}_6 - \text{MnNb}_2\text{O}_6 - \text{MnTa}_2\text{O}_6$ *, обладающих полностью упорядоченными колумбитовыми структурами. Приведенные в табл. 1 параметры электронной ячейки определялись по отражениям 600; 911; 930; 020; 041; 002 и 004, полученным на дифрактометре ДРОН-1 на Си-излучении. Скорость записи 0,5 град/мин. Измерение углов отражений контролировалось по NaCl. Интенсивность пиков 321 и 312 определялась путем измерения их высот. Для каждого соединения съемка повторялась три раза, и указанные в табл. 1 соотношения интенсивностей I_{321}/I_{312} получены как средние из трех измерений. На рис. 2 приведены графики зависимости $a = f(\text{Fe, Mn})$, $b = f(\text{Fe, Mn})$ и $c = f(\text{Fe, Mn})$, а на рис. 3 — график зависимости $I_{321}/I_{312} = f(\text{Nb, Ta})$, построенные по данным табл. 1.

Исследования имевшихся в нашем распоряжении природных образцов колумбитов разного состава и различной степени неупорядоченности показали, что после прокаливания при 1000° в условиях, исключающих окисление Fe^{2+} на Fe^{3+} , они становились полностью упорядоченными и подчинялись закономерностям, обнаруженным для синтетических соединений (табл. 1 и рис. 2 и 3). При этом незначительные количества содержащихся в образцах изоморфных примесей W, Ti, Y и др. практически не влияли на рентгеновские константы прокаленных образцов, что дает возможность по рентгеновским константам прокаленных колумбитов определять в них количественные соотношения Fe : Mn и Nb : Ta по графикам, изображенным на рис. 2 и 3. Очевидно, для определения соотношения Fe : Mn сле-

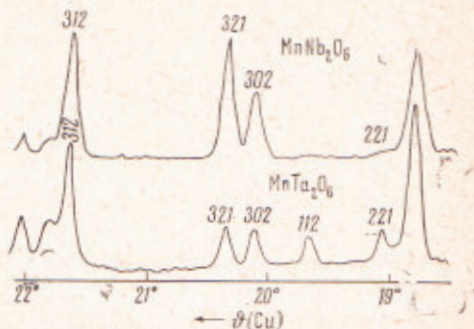


Рис. 1. Участок дифрактограммы MnNb_2O_6 и MnTa_2O_6 (дифрактометр ДРОН-1, Си-излучение, скорость записи 0,5 град/мин)

* Синтез производился при температуре 1000—1100° из смесей эквивалентных количеств соответствующих окислов в непрерывном вакууме около 10^{-1} мм рт. ст.

дует пользоваться зависимостью $a = f(\text{Fe}, \text{Mn})$, так как она практически не зависит от соотношения Nb : Ta в образцах и наиболее чувствительна к изменению содержания Fe и Mn.

Как показывает наш опыт, практически для перевода неупорядоченных колумбитов в упорядоченные достаточно их растереть в порошок и прокалить при 1000° примерно в течение 1 часа. При отсутствии обору-

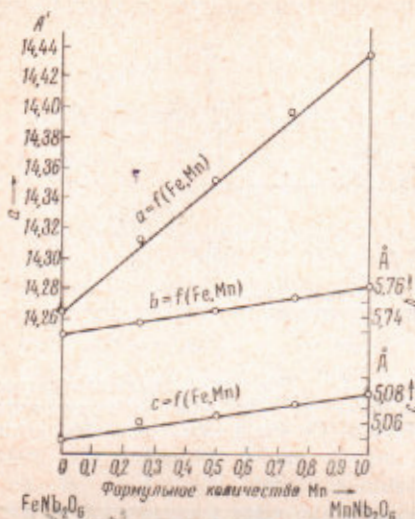


Рис. 2. Зависимость параметров электронной ячейки колумбитов от состава в ряду FeNb_2O_6 — MnNb_2O_6

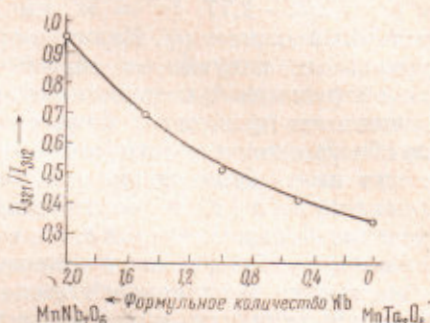


Рис. 3. Изменение соотношения интенсивностей рефлексов 321 и 312 от состава в ряду MnNb_2O_6 — MnTa_2O_6 (Cu-излучение)

дования, обеспечивающего условия, исключающие окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} (вакуум или инертная атмосфера), прокаливание можно осуществлять в закрытой кварцевой пробирке, куда помещается вместе с пробой такое количество древесного угля, которого лишь достаточно для связывания содержащегося в пробирке кислорода воздуха.

Необходимо также отметить следующее. В природе встречаются неупорядоченные колумбиты, в которых в качестве изоморфной примеси присутствует значительное количество Sn. Как показали наши исследования, в подобных образцах, если они содержат более 1—2% SnO_2 , после указанного выше прокаливания наряду с упорядоченным колумбитом обнаруживается фаза, соответствующая воджиниту; причем чем больше в образце содержится Sn, Mn и Ta, тем больше образуется воджинитовой фазы. В этом случае состав образовавшейся упорядоченной колумбитовой фазы уже не будет определяться точно соотношениями Fe : Mn и Nb : Ta, имевшимися в исходной природной фазе. Кроме того, известно ⁽⁵⁾, что при высоких температурах в системе FeNb_2O_6 — FeTa_2O_6 — MnNb_2O_6 — MnTa_2O_6 наблюдается лишь определенная область существования однофазного колумбита. Поэтому для образцов природных колумбитов, состав которых лежит за пределами этой области, после прокаливания возможно образование наряду с колумбитовой фазой также тапиолитовой фазы или даже одной тапиолитовой фазы (для образцов, содержащих преимущественно Ge и Ta). Очевидно, в этом случае состав образовавшейся колумбитовой фазы также не будет определяться составом исходной пробы.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт
Ленинград

Поступило
1 X 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Румскова, Рентгенография минерального сырья, в. 1, 1962. ² J. Lima de Faria, Estudos Ensaio e documentos, № 112, Lisboa, 1964. ³ С. А. Горжевская, Л. А. Грекулова, Г. А. Сидоренко, Минералогич. сборн., в. 3, № 18, Львов, 1964. ⁴ E. H. Nickel, I. F. Rowland, R. C. McAdam, Am. Min., 48, № 9—10 (1963). ⁵ I. Moreau, G. Tramasure, Ann. Soc. Geol. Belg., 88, № 5—6 (1965).