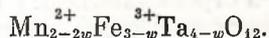


Г. А. СИДОРЕНКО, Л. С. СОЛНЦЕВА, С. А. ГОРЖЕВСКАЯ  
О МИНЕРАЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ВОДЖИНИТА  
И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГАХ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 30 XI 1972)

Воджинит является оловосодержащим тантало-ниобатом. Место олова в его кристаллической структуре не установлено, поскольку сама структура минерала не решена и лишь признан ее производный характер по структуре колумбит-танталита. Роль олова более очевидна: появление олова в кристаллической структуре колумбит-танталита ведет к снижению ее симметрии до моноклинной, что, в свою очередь, свидетельствует об особой упорядоченности расположения в элементарной ячейке катионов, и прежде всего самого олова. Однако еще Никель <sup>(1)</sup> допускал возможность существования моноклинных разновидностей тантало-ниобатов, не содержащих олова. Авторы <sup>(2)</sup> также отмечали среди природных колумбит-танталитов моноклинные разновидности. Предполагалось, что Fe<sup>3+</sup> ответственно за моноклинизацию элементарной ячейки, — оно как бы подменяет олово в кристаллической структуре минерала. Это подтверждено работой Тернока <sup>(3)</sup>, который синтезировал моноклинную фазу состава



В ходе изучения природных колумбит-танталитов были обнаружены минералы различной степени моноклинности, что послужило поводом для выяснения условий образования и особенностей состава моноклинной фазы типа воджинита.

Для этой цели авторами проведен синтез путем твердофазной реакции простых окислов. Синтез проводили спеканием шихты, содержащей Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub> в различных соотношениях. Шихту прессовали в таблетки, которые обжигали в воздушной среде при 1000—1250° в течение 3—15 час. Продукты спекания изучали оптически, рентгенографически и методами и.-к. спектроскопии. Рентгенографическое изучение проводили методом порошка на FeK<sub>α</sub>-излучении с использованием камеры РКУ-114 при точности промера рентгенограмм 0,1 мм; съемку вели методом внутреннего стандарта (Si). И.-к. спектры поглощения получены в области 400—60 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре ФИС-1 («Хитачи», Япония), в области 4000—400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре UR-20 («Цейсс», ГДР). Препарат — порошок с размерами частиц <3 мкм на полиэтиленовой или бромистокалиевой подложках.

Продукты спекания представлены рядом фаз, кристаллизующихся в структурных типах: колумбит-танталита (К-Т), рутила (R), вольфрамита (W) и воджинита. Исходные окислы наблюдались в продуктах реакции в тех случаях, когда их содержание в шихте превышало стехиометрические соотношения элементов в новообразованной тантало-ниобиевой фазе.

Фазы К-Т, R и W описывались в литературе неоднократно <sup>(4-11)</sup>, поэтому предметом внимания в данном исследовании явились моноклинные фазы типа воджинита. Соединения со структурой воджинита получены в системах, состав которых отражает табл. 1.

Состав шихты, обжиг которой дает моноклинную фазу

№№ п.п.	Состав исходной шихты, %					Примеси	Условия синтеза	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		t, °C	τ <sub>обж.</sub> , час.
1	5	15	—	—	80	—	1200	3
2	5	15	—	20	60	К-Т	1200	3
3	10	10	—	—	80	Много R	1200	3
4	10	10	—	—	80	» »	1200	3
5	10	10	—	10	70	—	1250	6
6	10	5	—	15	70	R	1250	6
7	5	10	10	10	65	—	1250	6
8	5	10	10	10	65	R	1250	6
9	—	10	10	10	70	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1250	6
10	—	10	10	20	60	SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	3
11	—	10	15	10	65	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	3
12	—	5	25	30	40	SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	3
13	—	5	30	—	65	SnO <sub>2</sub>	1250	3
14	—	5	40	10	45	SnO <sub>2</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1200	3

Таблица 2

Размеры элементарной ячейки моноклинных фаз

Образцы	a, Å	b, Å	c, Å	β	Mn : Fe	Объем эл. яч.
Моноклинный танталит						
Природный						
№ 175	9,45	11,51	5,11	90°55'	2,9	555,759
№ 83	9,479	11,45	5,085	91°06'	0,67	551,790
Синтетический						
№ 6	9,445	11,40	5,086	91°08'	—	547,408
№ 5	9,482	11,42	5,079	91°33'	0,6	549,809
№ 1	9,508	11,47	5,096	91°37'	1,6	555,532
Воджинит						
Природный						
№ 622 (9)	9,53	11,47	5,134	90°40'	2,0	561,197
№ 498 (9)	9,52	11,48	5,136	90°41'	3,0	551,313
Обр. из Бразилии (12)	9,46	11,49	5,12	91°12'		
Синтетический						
№ 7	9,509	11,47	5,100	91°24'	1,4	556,080

Из табл. 1 видно, что моноклинная фаза образуется только в системах, отвечающих следующим условиям: а) тантал существенно преобладает над ниобием; б) одновременно присутствует пара катионов Mn—Sn или Mn—Fe<sup>3+</sup>; в) в последней паре Mn преобладает над Fe<sup>3+</sup>. Нарушение одного из этих условий ведет к образованию фаз К-Т, R или W и исключает образование как собственно воджинита, так и его «безоловянного» структурного аналога — моноклинного танталита.

Моноклинная фаза может образовываться при полном отсутствии в шихте Nb. Высокие его содержания в шихте ведут к образованию двух самостоятельных фаз: в случае преобладания железа над марганцем образуются фазы W (FeNbO<sub>4</sub>) и R (FeTaO<sub>4</sub>), в случае преобладания марганца над железом ниобий идет в фазу К, тантал — в моноклинную фазу.

Эти наблюдения подтверждают положение о приуроченности воджинита к «Mn—Ta-участкам» фазовых диаграмм и показывают одновременно роль Sn и Fe<sup>3+</sup> как равных партнеров в кристаллической структуре моноклинной фазы.

Для синтезированных моноклинных фаз, порошкограммы которых не осложнены отражениями примесных фаз, определены размеры элементарной ячейки, представленные в табл. 2 в порядке увеличения параметров и в сопоставлении с природными образованиями.

Табл. 2 показывает, что по мере увеличения отношения Mn:Fe во вновь образованных фазах увеличиваются все линейные параметры и объем элементарной ячейки моноклинных фаз. Это может рассматриваться только как

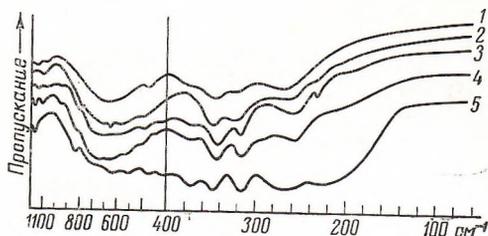


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения минералов со структурой воджинита. 1 — природный моноклинный танталит; 2, 3, 4 — синтетические тантало-ниобаты с различным содержанием олова (обр. №№ 5, 1 и 7); 5 — природный воджинит

свидетельство изоморфного взаимозамещения Fe и Mn в кристаллической структуре рассматриваемой фазы. Обр. № 7 является собственно воджинитом и имеет такую же элементарную ячейку, как безоловянные фазы с повышенным содержанием  $Mn^{2+}$ . Этот факт указывает и на то, что в безоловянных моноклинных фазах роль Sn играет  $Fe^{3+}$ , что Sn может частично замещаться Mn и что, в то же время, замещение оловом Nb и Ta отсутствует.

И.-к. спектры поглощения природных и синтетических воджинитов приведены на рис. 1. Положение полос поглощения и относительная интенсивность узких полос на фоне общего поглощения в этой области, характеризующие степень упорядоченности кристаллической структуры, приведены в табл. 3. Установлено, что и.-к. спектры исследованных образцов различаются между собой поглощением в области  $670-570\text{ см}^{-1}$ . у одних образцов в этой области есть одна широкая полоса поглощения, у других намечаются три узких максимума ( $670; 630; 580\text{ см}^{-1}$ ) и одновременно появляются дополнительные полосы  $420; 370$  и  $220\text{ см}^{-1}$ . Такое изменение и.-к. спектра вещества обычно связано с понижением симметрии его реальной структуры, отражающей упорядочение в расселении взаимозамещающих катионов и их соотношение в составе фазы (2). Поэтому было предположено, что относительная интенсивность одной или нескольких из перечисленных выше полос на фоне общего поглощения соответствует повышению упорядоченности в расселении по октаэдрам Mn и Fe или Mn и Sn.

Из табл. 3 видно, что наибольшая степень упорядоченности связана с объектами, обогащенными оловом (обр. № 7 и природный воджинит).

Рентгенографический анализ, дающий статистическую информацию по структуре в целом, не обнаруживает тех деталей строения, которые находятся на уровне молекулярной спектроскопии и выявляются по и.-к. спектрам вещества.

И.-к. спектры поглощения природных и синтетических воджинитов приведены на рис. 1. Положение полос поглощения и относительная интенсивность узких полос на фоне общего поглощения в этой области, характеризующие степень упорядоченности кристаллической структуры, приведены в табл. 3. Установлено, что и.-к. спектры исследованных образцов различаются между собой поглощением в области  $670-570\text{ см}^{-1}$ .

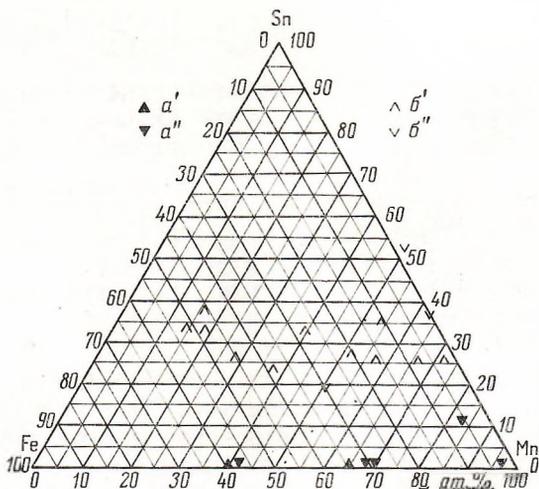


Рис. 2. Соотношение катионов группы А в моноклинных тантало-ниобатах (а) и воджинитах (б).  $a'$ ,  $b'$  — природные образцы,  $a''$ ,  $b''$  — синтетические

## Характеристика и-к. спектров поглощения моноклинных фаз

Образцы	Характерные полосы поглощения, см <sup>-1</sup>									Степень упорядоченности	
										по 580, см <sup>-1</sup>	по $\frac{I_{370}}{I_{350}}$
Природный моноклинный танталит № 5	800	670;570	480	—	—	345	318	270	—; 0	0	
№ 1	800	680;620 570	570	420	370	345	320	270	220; 0,06	0,03	
№ 7	810	650;590	480	—	—	350	325	270	—; 0,01	0,08	
Природный воджинит	810	665;630 570	490	430	370	350	325	270	220; 0,10	0,45	
	820	660;550	470	420	370	345	315	270	220; 0,10	0,80	

Соединения со структурой воджинита характеризуются некоторыми особенностями состава катионов группы А, которые отражены на диаграмме соотношений Fe : Mn : Sn (рис. 2). Особенности эти таковы: а) содержание железа в моноклинных танталитах достигает 60 ат.%; б) соотношение (Mn+Sn) : Fe обычно >1; в) по мере уменьшения в минералах марганца возрастает содержание железа; г) при относительно постоянном содержании олова (25—37 ат.%) наблюдается резкое колебание в соотношении железа и марганца; д) содержание олова в синтетических воджинитах колеблется от 19 до 50 ат.%, что соответствует 7,1—18,5 вес.%, в то время как в природных воджинитах содержание SnO<sub>2</sub> варьирует в более узком интервале — от 8,6 до 13,2% (в моноклинном танталите Родезии 2,54% SnO<sub>2</sub>), т. е. изоморфная емкость кристаллической структуры синтетических воджинитов в отношении олова значительно выше, чем в природных минералах.

Наличие природного манганотанталита с содержанием SnO<sub>2</sub> порядка 2,5% позволяет поставить вопрос о непрерывном изоморфизме между Mn<sup>2+</sup> и Sn в ряде манганотанталит → воджинит, но при этом следует договориться о номенклатуре, уточнить, какие содержания SnO<sub>2</sub> отвечают моноклинному танталиту, а какие — воджиниту.

Исходя из особенностей состава, логично называть безоловянную фазу — фазу, содержащую SnO<sub>2</sub> < 5 вес.%, — моноклинным танталитом, оставив название «воджинит» за богатой оловом разновидью.

Таким образом, моноклинная фаза со структурой воджинита, как содержащая олово, так и безоловянная, образуется лишь при определенных соотношениях в шихте окислов основных компонентов. Особенности ее строения, и прежде всего упорядоченность катионов, определяются соотношениями окисного железа, олова и марганца. Фаза характеризуется несколько варьирующими параметрами элементарной ячейки и и-к. спектра, что позволяет использовать соответствующие данные не только для выявления моноклинной фазы, но и для оценки ее состава.

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья  
Москва

Поступило  
13 X 1972

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. H. Nickel, J. F. Rowland, R. C. McAdam, *Canad. Mineral.*, v. 7, 3 (1963).  
<sup>2</sup> Г. А. Сидоренко, Л. С. Солнцева, С. А. Горжевская, *Тр. Минерал. музея АН СССР*, в. 20 (1971).  
<sup>3</sup> А. С. Turnock, *Canad. Mineral.*, v. 8, 4 (1966).  
<sup>4</sup> А. С. Turnock, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 48, № 5 (1965).  
<sup>5</sup> А. С. Turnock, *ibid.*, v. 49, № 4 (1966).  
<sup>6</sup> А. С. Turnock, *ibid.*, v. 49, № 7 (1966).  
<sup>7</sup> R. S. Roth, J. L. Waring, *Am. Mineral.*, v. 49, 3—4 (1964).  
<sup>8</sup> В. С. Джунь, *Минералогич. сборн. Львовск. гос. ун-в.*, № 25, в. 3 (1971).  
<sup>9</sup> Н. В. Максимова, В. А. Хвостова, *ДАН*, т. 193, № 1 (1970).  
<sup>10</sup> С. А. Горжевская, Л. А. Грекулова, Г. А. Сидоренко, *Минералогич. сборн. Львовск. гос. ун-в.*, № 18, в. 3 (1964).  
<sup>11</sup> С. А. Горжевская, Л. А. Грекулова, Г. А. Сидоренко, *ДАН*, т. 173, № 3 (1967).  
<sup>12</sup> E. A. J. Burke, C. Kieft, R. O. Felius, *Geol. Hijnbouw*, v. 49, № 3 (1970).