

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549:22

© Д. чл. М. И. НОВГОРОДОВА,* М. Е. ГЕНЕРАЛОВ,** Н. В. ТРУБКИН**

НОВЫЙ ИЗОМОРФНЫЙ РЯД TaC-NbC И НОВЫЙ МИНЕРАЛ – НИОБОКАРБИД¹ ИЗ ПЛАТИННОСНЫХ РОССЫПЕЙ УРАЛА

M. I. NOVGORODOVA, M. E. GENERALOV, N. V. TRUBKIN.

THE NEW TaC-NbC ISOMORPHIC ROW AND NIOBOCARBIDE – A NEW MINERAL
FROM PLATINUM PLACERS OF THE URALS

The study was carried out with materials from the original P. Walther's collection gathered at the beginning of the XX-th century in Nizhnetagilsky district at the Middle Urals. Several mineral phases have been detected as constituents of this material. 1) Carbides of Ta and Nb with wide variations of their composition along the $(\text{Ta}_{0,95}\text{Nb}_{0,05})\text{C} - (\text{Nb}_{0,80}\text{Ta}_{0,20})\text{C}$ isomorphic row. According to the CNMMN IMA recommendations, two minerals may be discerned there: tantalcarbide and niobocarbide, and the last one is the newly discovered mineral approved by the CNMMN of IMA. These Ta-Nb carbides have the cubic structure and contain minor Fe, Sn, Mn and Ti admixtures; their crystals have complex growth fabric. 2) Native metals and alloys presented as inclusions and intergrowths in the Ta-Nb carbides. There are among them native gold, α -Fe, nickel, Fe-Ta-Nb and Fe-Sn alloys. 3) Microlite and complex Mn-Ta-Nb (with Al, Si, Zr, Hf) oxides with a simpsonite-like structure. 4) Apatite, Ti-magnetite, dolomite, zircon, wustite, serpentine and graphite – as rare inclusions in carbides. The general conclusion of the study assumes that the Ta-Nb mineralisation is related, as the PGE one, to zonal dunitite-clinopyroxenite massifs of the Urals.

ВВЕДЕНИЕ

В 1909 г. в журнале „Nature” появилась статья П. Вальтера, в которой сообщалось об открытии самородного тантала в шлиховом платиновом концентрате из уральских россыпей (Walther, 1909). Несколько позже было опубликовано сообщение В. Джона о самородном тантале из россыпей Алтая (John, 1910). В 60-х годах К. Фрондел после дополнительного исследования материала из коллекции Вальтера пришел к выводу о том, что этот минерал является карбидом тантала, в котором впервые были диагностированы включения самородных золота и рутения (Frondel, 1962). Эти сведения с тех пор помещаются во всех справочниках и учебниках по минералогии, сопровождаясь примечаниями о том, что минерал недостоверен и, возможно, является результатом техногенного загрязнения. Хотя в начале века на Среднем Урале отсутствовали заводы по переработке платины, а тем

* Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана, 117071, Москва, Ленинский пр., д. 18, корп. 2.

** Институт геологии рудных месторождений, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН, 109017, Москва, Старомонетный пер., 35.

¹ Рассмотрено и рекомендовано к опубликованию Комиссией по новым минералам и названиям минералов Всероссийского минералогического общества РАН 7 июня 1995 г. Утверждено Комиссией по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации 22 декабря 1995 г.

более редкометалльных руд, и источник загрязнения оказывался весьма проблематичным, мнения о техногенном происхождении карбида тантала придерживалась большая часть минералогов, опираясь на высказывание Гольдшмидта о недопустимости геохимической ассоциации золота, платины и тантала (Goldshmidt, 1927).

Благодаря любезности проф. Ж. Едваба из Свободного Университета (Брюссель, Бельгия) небольшое количество порошковидного материала „Карбида тантала” из коллекции П. Вальтера (закупленное в начале века фирмой Krantz), было передано в ИГЕМ РАН, а впоследствии в Минералогический музей им. А. Е. Фермана и Геологический музей им. В. И. Вернадского.

Полученный материал был исследован с помощью оптического, микронзондового, рентгеноструктурного, электронно-микроскопического методов.

КРАТКАЯ ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

С момента открытия в России платиноносных россыпей (с 20-х годов XIX в.) и до первой мировой войны на долю России приходилось 92–95 % от мирового объема добычи платины. После того как в 1867 г. была отменена существовавшая до тех пор государственная монополия на продажу и аффинаж сырой платины, обработка ее была монополизирована в Европе несколькими крупными фирмами. Наиболее влиятельная из них английская фирма „Johnson, Matte and Co” держала под своим контролем российский рынок платины примерно до начала 1900-х годов (Федоренко, 1985). Основными районами добычи были в то время Нижнетагильский и Исовский горные округа, а наиболее крупным местом добычи – Авроринский прииск, расположенный вблизи г. Соловьевой, к юго-западу от г. Нижний Тагил (рис. 1). Помимо Авроринского прииска значительные количества россыпной платины поступали из Баранчинского района, ограниченного к северу правым притоком р. Баранчи – р. Актай. Как справедливо предполагал Ж. Едваб (устное сообщение, 1991), указания В. Джона на присутствие карбида тантала в платиновых концентратах из Алтая ошибочны. По-видимому, могли быть перепутаны или неверно прочтены близкие по английскому написанию слова Altai и Actai. Это замечание тем более справедливо, что на Алтае не известны промышленные россыпи и коренные месторождения платины, разрабатывавшиеся в начале века.

Отсюда вероятно, что платиновый концентрат, объединяющий партии шлиховой платины, добывавшейся из россыпей в начале XX века, поступал из приисков, расположенных в Баранчинском (60° 07' с. ш., 59° 39' в. ш.) и Нижнетагильском (59° 51' с. ш., 59° 32' в. ш.) районах восточного склона среднего Урала.

КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЛАТИНОНОСНЫХ БАЗИТ-УЛЬТРАБАЗИТОВЫХ МАССИВОВ

В указанных районах располагается ряд дунит-клинопироксенит-габбровых массивов платиноносного пояса Урала, служивших коренными источниками для россыпной платины (рис. 1). В западной полосе платиноносного пояса известны Нижнетагильский массив (г. Соловьева, бывший Авроринский прииск) и ряд мелких массивов в междуречье р. Баранчи и ее правого притока р. Актай, в восточном поясе – Тагильский и Баранчинский массивы, объединяемые в единый Тагило-Баранчинский массив.

Массивы, простирающиеся в субмеридиональном направлении размещаются на стыке двух крупных структур: Центральноуральского поднятия на западе и

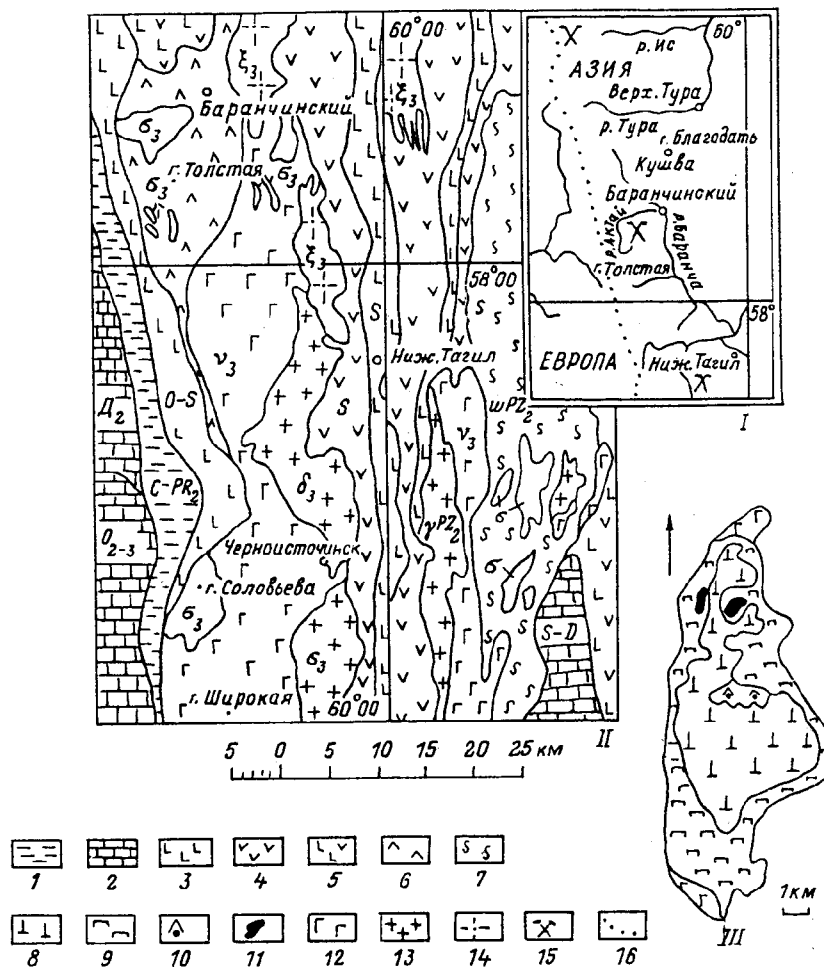


Рис. 1. Географическое положение районов добычи россыпной платины в начале века (I); схематические геологические карты Нижнетагильского и Баранчинского районов (II) и Нижнетагильского дунит-клинопироксенит-габбрового массива по Г. Б. Ферштатеру и Е. В. Пушкареву (1992) – (III).

1 – кристаллические сланцы С-PR₂; 2 – карбонатные породы, мраморы, карбонатные и филлитовые сланцы O₂₋₃ и D_{2gy}; 3 – диабазы, базальты, долериты, базальтовые порфиры, туфы, амфиболиты и зеленые сланцы O-S; 4 – трахитовые и трахилипаритовые порфиры, S; 5 – эффузивы смешанного состава, S; 6 – амфиболиты и роговообманковые гранато-глаукофановые сланцы; 7 – серпентиниты, ω PZ₂; 8 – дуниты, σ₃ S-D; 9 – пироксениты и горблендиты, σ₃ S-D; 10 – оливинные пироксениты; 11 – тиллиты; 12 – габбро, ν₃ S-D; 13 – гранитоиды, γ PZ₂; 14 – щелочные граниты и сиениты, ξ₃ S-D; 15 – районы добычи россыпной платины; 16 – линия современного водораздела Уральского хребта.

Fig. 1. Situational map of districts with platinum placer mines at the beginning of the XX-th century (I); geologic sketch maps of Nizhnetagilsky and Baranchinsky districts (II) and Nizhnetagilsky dunite-clinopyroxenite-gabbroid massif (III). (After G. B. Ferstatter and E. V. Pushkarev, 1992).

Тагильского погружения (трога) на востоке, контролируясь Главным Уральским глубинным разломом. Вмещающие породы представлены дислоцированными вулканогенными (преимущественно, толеитовыми базальтами) и вулканогенноосадочными образованиями ордовика, раннего силура и девона. Базальтоиды превращены в амфиболиты, интенсивно дислоцированные и мигматизированные с многочисленными телами и жилами плагиигранито-гнейсов (Геологическое..., 1981).

Платиноносные базит-ультрабазитовые массивы характеризуются концентрически-зональным строением с дунитовым ядром, окаймляемым малоглиноземистыми оливиновыми клинопироксенитами. На контакте между ними иногда встречаются маломощные зоны верлитов. Периферические части представлены магнетитсодержащими клинопироксенитами, часто серпентинизированными.

По мнению Г. Б. Ферштатера и Е. В. Пушкарева (1992), обнаруживших в составе пироксенитов (тылаитов) Нижнетагильского массива ортоклазо-нефелиновые симплектитовые сростки (псевдолейцит), тылаиты представляют собой магматические породы, являясь гипабиссальной фацией оливиновых клинопироксенитов. Отмечается присутствие в тылаитах апатита, магнетита (TiO_2 2–3 %, Cr_2O_3 1 %), для ортоклазо-нефелиновых симплектитов – высокие содержания Sr (3500–4000 г/т).

Калиевые габброиды в их жильной фации известны в Баранчинском (Кузнецов, 1950) и Тагильском массивах. Ассоциация ранних калиевых габброидов распространена во многих платиноносных базит-ультрабазитовых массивах. Они сопровождаются, с одной стороны, дунитами и клинопироксенитами, с другой стороны, дают гранитоидные и сиенитоидные ассоциации. Согласно А. Н. Заварицкому (1961 г.) имеется характерная связь щелочных габброидных пород через нефелиновые монцитоны с нефелиновыми и полевошпатовыми сиенитами. Для Баранчинского массива Е. А. Кузнецовым (1950) описаны шонкиниты и сиенит-пегматиты.

Повышенная щелочность габброидов, ассоциирующих с платиноносными дунитами и клинопироксенитами, высокие содержания Fe, Ti, P и Sr в тылаитах, концентрически-зональное строение массивов, по мнению Г. Б. Ферштатера и Е. В. Пушкарева (1992), является следствием формирования всего дунит-клинопироксенит-габбрового комплекса в условиях субплатформенного режима, установившегося на Урале в позднем ордовике перед заложением Тагильского трога с островодужным геодинамическим режимом. Наиболее ярким проявлением магматизма общепалеозойской эпохи стабилизации в ордовике является формирование миаскитов и связанных с ними карбонатитов (Левин, Роненсон, 1980), которые имеют Rb/Sr возраст 440–460 млн лет (Кононова и др., 1979). С щелочным комплексом связана Ta-Nb и редкоземельная минерализация, однако, при широком ее распространении на юге в щелочных пегматитах Ильменских и Вишневых гор, на севере, в связи с калиевыми габброидами и более поздними нефелиновыми сиенитами она не известна.

В строении Тагильского и других рассматриваемых массивов участвуют анортозит-гранитоидные серии пород, образующие инъекционные мигматиты, дайки, пегматитовые жилы, и участвующие в составе магматического цемента интрузивных брекчий габброидов (Эвгеосинклинальные..., 1984). Редкометалльные гранитные пегматиты с Ta-Nb минерализацией здесь не известны.

Безусловно, коренным источником россыпей, содержащих минералы платиноидов, являются дуниты, верлиты, оливиновые пироксениты с хромитовым, хроммагнетитовым и малотитанистым магнетитовым оруденением. Платиновая минерализация в них представлена, в основном, железистой платиной (изоферроплатиной) с примесью иридия, осмия, родия и рутения (Юшкин и др., 1986). Самородное золото поступало в россыпи из коренных проявлений золото-кварцевой минерализации, типичной для Урала. Повышенная щелочность дериватов дунит-клинопироксенит-габбровых массивов дает основание предполагать связь с ними тантало-ниобиевой минерализации.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучавшийся порошковидный материал представлен мелкими кристаллами, сростками кристаллов и их обломками размером 0.05–0.15 мм. Большая часть зерен характеризуется бронзово- и соломенно-желтым цветом, ярким металлическим блеском и в целом напоминает зерна неокисленного пирита. Здесь же встречено несколько уплощенных частиц самородного золота. При исследовании изготовленных из такого материала полированных шлифов в оптическом микроскопе и последующих микрозондовых исследованиях минеральных фаз в составе данного материала были обнаружены:

1) карбиды тантала и ниобия с широкими вариациями Ta/Nb отношения, вплоть до составов с преобладанием Nb над Ta;

2) самородные металлы и интерметаллические соединения, среди которых установлены самородные золото, α -железо с разнообразными примесями, в том числе с Cr и Pt, никель, интерметаллические соединения железа, тантала и ниобия, железа и олова, графит;

3) тантало-ниобаты: микролит и сложные оксиды Mn, Ta, Nb, (Al, Si, Zr, Hf) со структурой симпсонита;

4) единичные включения в карбиде тантала и ниобия, диагностированные с помощью электронной микроскопии: апатит, титансодержащий магнетит, доломит, кальцит, циркон, серпентин, шарики иоцита.

КАРБИДЫ ТАНТАЛА И НИОБИЯ

Поскольку Ta-Nb карбиды характеризуются широкими вариациями содержания Ta и Nb, в соответствии с рекомендациями Международной КНМ в качестве минеральных видов выделяются карбиды, обогащенные Ta (TaC > 50 ат.%) – минерал танталкарбид, упоминаемый в справочниках по минералогии, но малоизученный, и карбиды, богатые ниобием (NbC > 50 ат.%) – новый минерал ниобокарбид (niobocarbide) – (Семенов, 1991).

Макроскопически танталкарбид и ниобокарбид неотличимы друг от друга. Оба минерала встречаются в сростках друг с другом и в отдельных зернах в виде кристаллов и обособлений округлой или неправильной формы. Размер зерен до 0.2 мм. Обломочная форма некоторых зерен, вероятно связана с их механическими повреждениями в россыпи. Обнаружено включение обломка Ta-Nb карбида в зерне самородного золота тонкопластинчатого строения (рис. 2). Кристаллы имеют кубический, октаэдрический, вытянутый ромбододекаэдрический габитус, иногда образуют скелетные формы (рис. 3). Макроскопически они обладают бронзово- или соломенно-желтым цветом, металлическим блеском, излом раковистый, спайности нет.

В отраженном свете цвет танталкарбида белый, кремовато-белый, ниобокарбида – светло-кремовый до розовато-кремового. Оба минерала оптически изотропны, двуотражение и внутренние рефлексы отсутствуют.

Для зерна танталкарбида, содержащего (мас.%) Ta 69.98 %, Nb 21.56 % измеренные показатели отражения (λ , нм; R, %): (400) 27.8, (420) 31.3, (440) 34.9, (460) 40.0, (480) 42.3, (500) 42.8, (520) 45.5, (540) 47.9, (560) 49.0, (580) 51.0, (600) 54.0, (620) 54.7, (640) 55.3, (660) 55.9, (680) 56.0, (700) 56.4. Измеренные показатели отражения ниобокарбида для зерна, содержащего (мас.%) Ta 54.11 %, Nb 35.89 (λ , нм.; R, %): (400) 24.0, (420) 26.2, (440) 28.6, (460) 31.8, (480) 33.9, (500) 34.4, (520) 36.2, (540) 38.5, (560) 41.0, (580) 45.1, (600) 48.2, (620) 49.4, (640) 51.5, (660) 52.8, (680) 53.6, (700) 54.8, (спектрометрическая установка ВИМСа, эталон – Si, съемка Д. К. Щербачева – рис. 4).

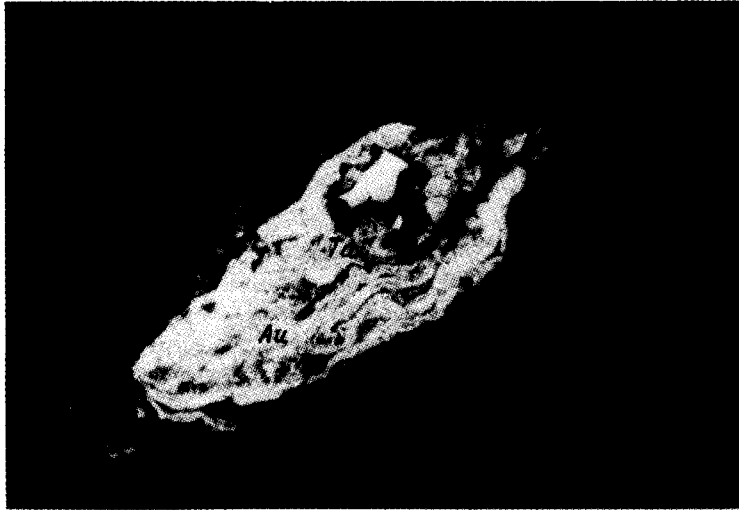


Рис. 2. Обломок кристалла танталкарбида (TaC) в россыпном золоте (Au).
Полированный шлиф, увел. 400.

Fig. 2. Tantalcarbide crystal fragment in a grain of the placer gold. Polished section, $\times 400$.

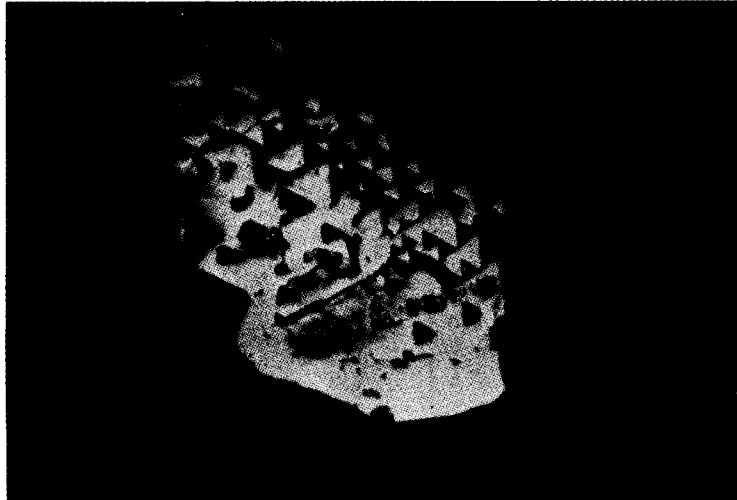


Рис. 3. Скелетный кристалл танталкарбида.
Полированный шлиф, увел. 400.

Fig. 3. Skeletal tantalcarbide crystal. Polished section, $\times 400$.

Твердость микровдавливания этих карбидов, измеренная на ПМТ-3, составляет соответственно: 1700–1900 кгс/мм² (среднее из 10 измерений 1800 кгс/мм², $P = 50$ г) и 1850–1900 кгс/мм² (среднее из 4 измерений 1870 кгс/мм², $P = 100$ г). Для зерен с разными соотношениями в составе Ta и Nb заметных различий в твердости не отмечено. Форма отпечатков изометричная, уже при нагрузке 50 г появляются трещины, что свидетельствует о хрупкости минералов.

В составе танталкарбида по данным микрозондового анализа определены

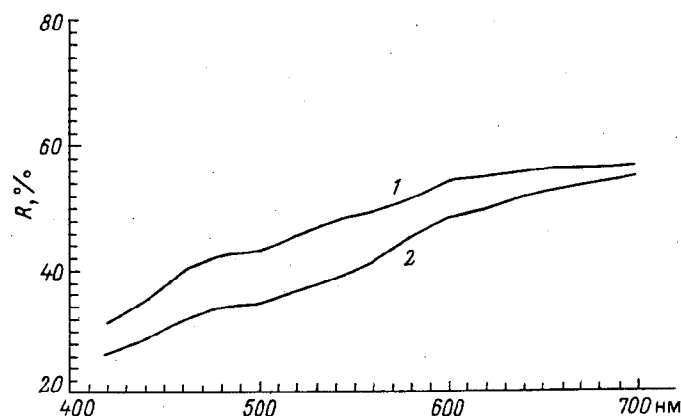


Рис. 4. Кривые дисперсии отражения танталкарбида (1) и ниобокарбида (2).

Fig. 4. Reflection spectra of tantalcarbide (1) and niobocarbide (2).

Таблица 1

Химический состав танталкарбида (мас.%)

Chemical composition of tantalcarbide, mas.%

Зерно	№ зерна и зон в нем	Ta	Nb	Дефицит суммы	Стеор.
1	0-1	84.85	9.65	5.42	6.84
2	14-1	88.00	2.50	9.50	6.13
3	1-1	76.08	17.03	6.78	7.21
4	2-1	78.96	14.24	6.75	7.05
5	3-1	76.71	16.80	6.48	7.23
6	4-1	72.89	19.46	7.29	7.32
7	5-1	75.93	15.57	8.41	7.02
8	6-1	76.78	16.02	7.14	7.14
9	7-1	76.80	16.74	6.42	7.23
10	8-1	76.80	16.87	5.82	7.25
11	5-2	72.37	17.98	9.54	7.10
12	7-2	71.47	20.62	7.53	7.42
13	9-2	71.32	22.34	6.03	7.59
14	10-1	69.98	21.56	8.37	7.40
15	11-2	70.04	21.84	8.04	7.44
16	12-1	65.62	25.92	8.39	7.67
17	5-2	67.68	22.57	9.59	7.38
18	5-3	75.88	15.83	8.20	7.05
19	8-2	59.72	30.51	9.71	7.88
20	11-3	59.70	30.05	10.21	7.82
21	13-1	61.24	29.74	8.94	7.92

Кристаллохимические формулы ($C_{\text{теор}}$):

ан. 2 - $(\text{Ta}_{0.95}\text{Mb}_{0.05})\text{C}$, ан. 8 - $(\text{Ta}_{0.71}\text{Nb}_{0.29})\text{C}$,

ан. 12 - $(\text{Ta}_{0.64}\text{Mb}_{0.36})\text{C}$, ан. 21 - $(\text{Ta}_{0.51}\text{Nb}_{0.49})\text{C}$.

Примечание. Примеси (мас.%): Fe (0.00-0.34), Sn (0.00-0.06), Mn (0.00-0.06), в ан. 19 - 0.08 Ti; не обнаружены O, Cr, Ni, Pt; присутствие углерода подтверждено качественно. Аналитик В. А. Батырев, микрозонд Camebax-microbeam, 20 кВ, эталоны - чистые металлы, аналитические линии $\text{Ta}_{M\alpha}$, $\text{Nb}_{L\alpha}$. Анализируемые зоны в зернах: 1 - центральная часть, 2 - промежуточные, 3 - периферические.

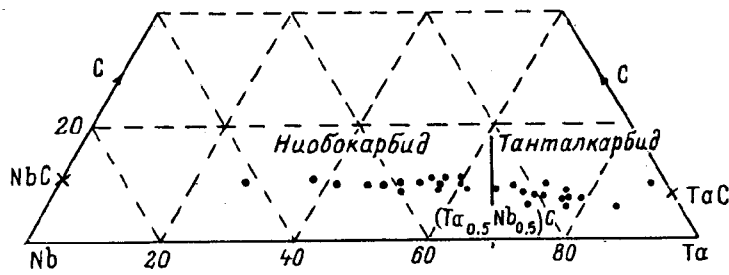


Рис. 5. Диаграмма составов карбидов тантала и ниобия (мас.%).

Fig. 5. Compositional diagram of Ta-Nb carbides (wt.%).

Таблица 2

Химический состав ниобокарбида (мас.%)

Chemical composition of niobocarbide, mas.%

Зерно	№ зерна и зоны в нем	Ta	Nb	W	Дефицит суммы	Стеор.
1	6-2	50.90	38.97	Не опр.	10.13	8.39
2	8-3	56.79	31.66	" "	8.89	7.83
3	10-2	56.79	33.19	" "	9.85	8.03
4	10-3	40.63	48.39	" "	9.75	8.92
5	11-2	54.11	35.89	" "	9.88	8.20
6	12-2	55.04	34.19	" "	10.74	8.03
7	12-3	46.18	44.21	" "	9.57	8.75
8	13-2	53.84	37.39	" "	8.08	8.37
9	13-3	51.37	40.00	" "	8.53	8.55
10	14-1	57.10	31.80	" "	11.10	7.87
11	15-3a	31.06	54.22	4.08	10.64	9.30
12	15-3б	49.09	37.95	2.93	10.03	8.33
13	15-3в	52.63	33.48	2.14	11.74	7.93
14	15-3г	35.19	50.04	4.06	11.72	9.04
15	15-3д	34.36	50.17	4.44	11.04	9.03
16	15-3е	35.70	44.05	4.55	10.70	8.34
17	16-1	48.16	41.38	0.72	9.74	8.57
18	16-2	37.24	51.16	0.96	10.64	9.12
19	16-3	27.55	60.82	2.07	9.56	9.80
20	17-1	33.45	56.05	0.96	10.54	9.50
21	17-2	41.14	47.92	0.48	10.46	8.93

Кристаллохимические формулы (Стеор):

ан. 2 - $(\text{Nb}_{0.52}\text{Ta}_{0.48})\text{C}$, ан. 11 - $(\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.22}\text{W}_{0.03})\text{C}$,

ан. 17 - $(\text{Nb}_{0.62}\text{Ta}_{0.37}\text{W}_{0.01})\text{C}$, ан. 21 - $(\text{Nb}_{0.80}\text{Ta}_{0.19}\text{W}_{0.01})\text{C}$.

Примечание. Примеси Fe (до 0.34%), Sn (до 0.02%), Mn (до 0.06%), Pt - следы; O, Cr, Ni не обнаружены. Присутствие углерода определено качественно. Аналитик В. А. Батырев, микронзонд Camebax-microbeam. Анализируемые зоны в зернах: 1 - центральная часть, 2 - промежуточные, 3 - периферические (от а до е по направлению к краю зерна).

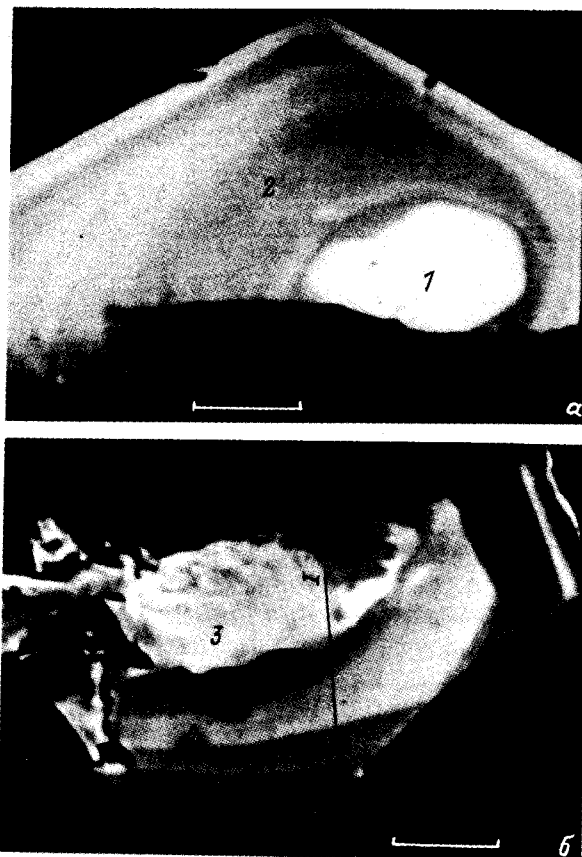


Рис. 6. Зональные кристаллы карбидов тантала и ниобия. Изображения в обратно-рассеянных электронах (e^-). Размер масштабной линейки 10 мкм.

Цифры на рис. а-г соответствуют номерам анализов: 1 – ан. 8, табл. 1; 2 – ан. 1, табл. 2; 3 – ан. 2, табл. 1; 4 – ан. 10, табл. 2; 5 – ан. 14, табл. 1; 6 – ан. 2, табл. 2; 7 – ан. 4, табл. 2; 8 – ан. 15, табл. 1; 9 – ан. 5, табл. 2; 10 – ан. 20, табл. 1; 1-1 – профиль сканирования.

Fig. 6. Zonal crystals of Ta-Nb carbides: back-scattered electron images; scale-bar – 10 mkm.

(мас. %): Ta 59.70–88.0, Nb 2.50–30.51, $C_{расч}$ 6.13–7.88 %. Присутствие углерода подтверждено качественно, по сравнению с фоном в диапазоне линии $C_{K\alpha}$ на соседних с карбидом безуглеродистых (металлических) минералах, количественные замеры затруднены вследствие инструментальных ограничений. Сопоставление теоретически рассчитанного содержания углерода для тантало-ниобиевых монокарбидов с дефицитом суммы анализов (табл. 1) показывает их расхождение в сторону некоторого превышения суммы над необходимым количеством углерода. Это может быть связано как с характером анализируемой поверхности (наличием микропор, трудностью получения идеально плоской поверхности при полировке мелких зерен, обладающих очень высокой твердостью), так и с возможным присутствием избыточного углерода, рассеянного в матрице карбида в виде ультрадисперсного графита. Глобулярные включения графита размерами в десятые доли микрона были встречены в электронно-микроскопических препаратах, полученных при диспергировании кристаллов карбидов. Пониженный по отношению к теоретическому содержанию углерода дефицит суммы анализа (например, ан. 1, табл. 1)

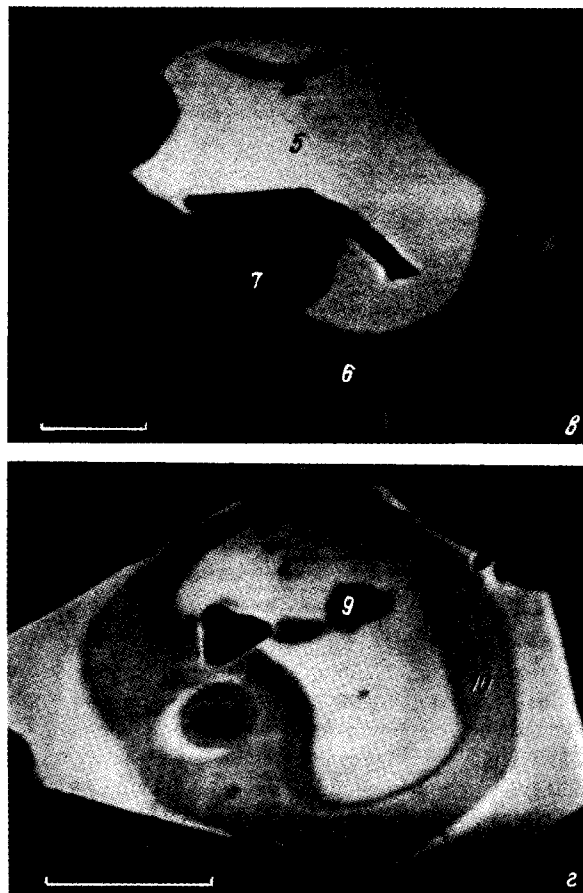


Рис. 6 (продолжение).

может быть связан со слабой насыщенностью углеродом танталкарбида. По расчетам кристаллохимических формул область составов танталкарбида охватывает ряд $Ta_{0.51}Nb_{0.49}C-Ta_{0.95}Nb_{0.05}C$. Для TaC теоретические содержания (мас.%): Ta 93.58, C 6.22. Помимо Ta и Nb в составе Ta-Nb карбида определены следующие малые примеси (мас.%): Fe до 0.34, Sn до 0.02, Mn до 0.06, Ti до 0.11. Качественно установлено отсутствие кислорода, с чувствительностью $< 0.01\%$ отсутствуют Cr, Ni и платиноиды.

В составе нового минерала – ниобокарбида присутствуют (мас.%): Ta 27.55–57.10, Nb 31.66–60.82, $C_{расч}$ 83–9.80. Установлены те же концентрации малых примесей, что и для танталкарбида. В составе ниобокарбида, обогащенного Nb, обнаружена примесь W 0.48–4.55 мас.% (табл. 2). Теоретический состав NbC (мас.%): Nb 88.55, C 11.45. По расчетам кристаллохимических формул, концентрационная область ниобокарбида составляет $Nb_{0.52}Ta_{0.48}C-Nb_{0.80}Ta_{0.19}W_{0.01}C$.

В целом изоморфный ряд карбидов Ta и Nb представлен минералами состава $Ta_{0.95}Nb_{0.05}C-Nb_{0.80}Ta_{0.19}W_{0.01}C$. В соответствии с принятой для непрерывных рядов номенклатурой, концентрационной границей между двумя минеральными видами является состав $(Ta_{0.50}Nb_{0.50}C)$ (мас.%): Ta 60.75, Nb 31.19, C 8.06 (рис. 5).

Для многих кристаллов Ta-Nb карбидов на изображениях в обратно-рассеянных электронах наблюдается четкая зональность (рис. 6). Центральная часть зерен обычно сложена танталкарбидом, а содержания Nb неравномерно возрастают

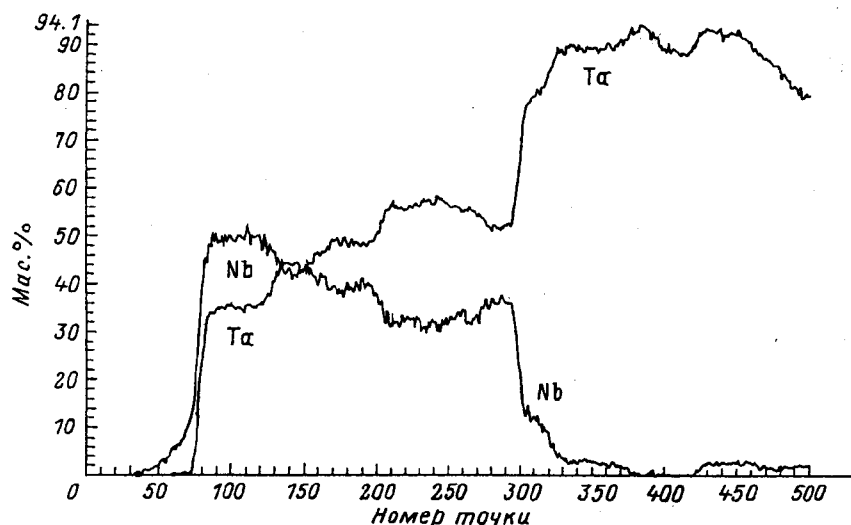


Рис. 7. Вариации содержаний Ta и Nb по профилю I-I в кристалле, изображенном на рис. 6, б. Шаг сканирования 0.1 мкм.

Fig. 7. Variations of Ta and Nb grades along the profile shown at fig. 6.

к периферии (рис. 7) вплоть до ниобокарбидовых составов в отдельных зонах. Центральная высокотанталовая часть зерен часто обнаруживает коррозионные соотношения с периферическими зонами, сложенными ниобокарбидом (рис. 6), что свидетельствует о прерывистости роста кристаллов карбида. Присутствуют зерна, сложенные целиком высокониибиевыми карбидами, зональность которых имеет обратный характер, т. е. их центральные зоны могут быть обогащены ниобием по отношению к периферическим (рис. 8). Указанные соотношения указывают на неоднократное зарождение тантало-ниобиевых карбидов с автоколебательным характером послойного роста кристаллов, отражающихся на формировании ритмично чередующихся периферических зон с варьирующими отношениями Ta/Nb. В зернах ниобокарбида, содержащих примесь W, ее содержание максимально в обогащенных Nb зонах. Кроме зерен с концентрически-зональным внутренним строением, встречаются зерна ниобокарбида с элементами сфероидальных, глобулярных структур. В частности, выделяются обогащенные Ta глобули с более богатым Nb интерстициальным заполнением.

В кристаллах Ta-Nb карбидов встречаются полости, иногда в виде отрицательных кристаллов, а также минеральные включения, среди которых диагностированы самородное железо и разнообразные по составу тантало-ниобаты.

Структурные данные для танталкарбида и ниобокарбида получены на основе рентгеновской и электронной дифрактометрии. Дебаеграмма Ta-Nb карбида (табл. 3), снятая с исходного порошковидного материала, обнаруживает множество дополнительных линий с отражениями других минералов, сопутствующих Ta-Nb карбидам. Точечные картины микродифракции однозначно подтверждают кубическую структуру танталкарбида и изоструктурного с ним ниобокарбида, пространственную группу $Fm\bar{3}m$ (структурный тип NaCl), параметр элементарной ячейки $a = 4.45 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 88.1 \text{ \AA}^3$. Различий по величине элементарной ячейки для танталкарбида и ниобокарбида с разным соотношением Ta и Nb не обнаружено. Танталкарбид и ниобокарбид – изоструктурные соединения, неразличимые по рентгенограмме и обладающие одинаковыми (с данной точностью измерений) размерами элементарной ячейки.

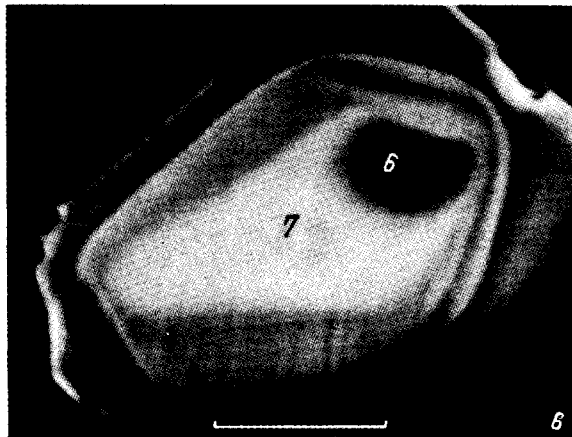
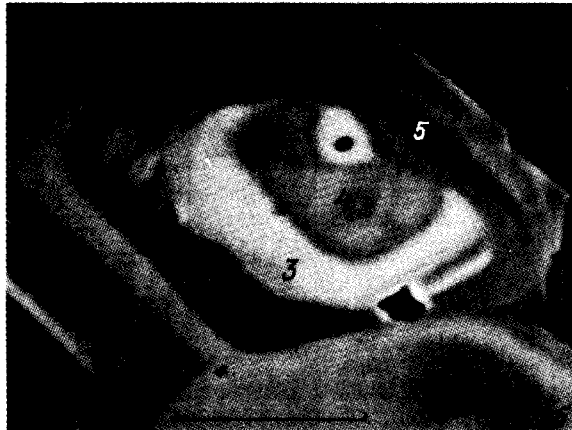
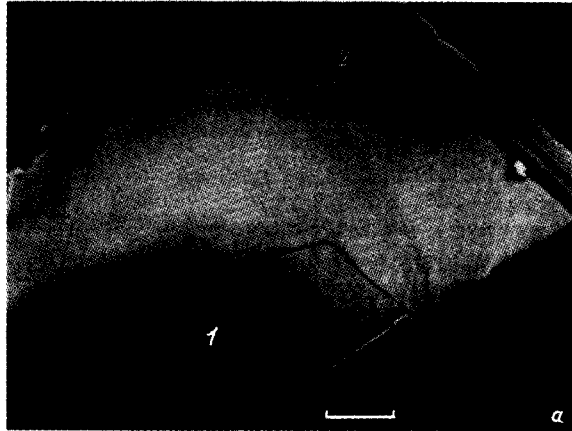


Рис. 8. Зональные кристаллы карбида Ta и Nb, обогащенные Nb и W. Количественные анализы по профилю I кристалла 8, а (см. табл. 2).

Изображения в обратно-рассеянных электронах (e^-). Размер масштабной линейки 10 мкм. Цифры на рис. а-е соответствуют номерам анализов в табл. 2: 1 - ан. 11; 2 - ан. 12, 13, 14, 15, 16 (по профилю I-I, указанному на рис. 8, а от центра к периферии); 3 - ан. 17; 4 - ан. 18; 5 - ан. 19; 6 - ан. 20; 7 - ан. 21.

Fig. 8. Zonal crystals of Ta-Nb carbides enriched in W and Nb. Back-scattered electron images; scale-bar - 10 mkm.

Расчет дебаеграммы смеси Ta-Nb карбидов с сопутствующими тантало-ниобатами

Powder diffraction data for Ta-Nb carbides with associated tantalo-niobates

Исходная проба		TaC ASTM, № 19-1292		Микролит ASTM, № 3-1139		Симпсонит ASTM, № 15-705	
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å
1	6.26	—	—	31	6.00	9	6.29
2	3.62	—	—	—	—	45	3.66
4	3.14	—	—	42	3.13	18	3.19
0.5	3.05	—	—	68	3.00	—	—
7	2.84	—	—	—	—	86	2.84
10	2.56	100	2.57	31	2.60	23	2.59
6	2.46	—	—	16	2.39	18	2.43
9	2.22	65	2.227	—	—	14	2.24
2	2.12	—	—	—	—	68	2.12
4	1.92	—	—	37	2.00	23	1.92
0.5	1.883	—	—	84	1.84	18	1.84
4	1.735	—	—	—	—	36	1.76
4	1.638	—	—	—	—	100	1.64
8	1.574	45	1.575	100	1.57	9	1.59
5	1.479	—	—	42	1.51	23	1.50
3	1.416	—	—	47	1.46	96	1.39
1	1.359	—	—	63	1.36	27	1.36
8	1.343	40	1.344	—	—	45	1.33
1	1.300	—	—	16	1.30	18	1.30
7	1.289	14	1.287	—	—	—	—
6	1.285	—	—	10	1.27	55	1.28
2	1.230	—	—	5	1.23	50	1.22
1	1.158	—	—	21	1.20	45	1.18
1	1.156	—	—	68	1.19	27	1.17
3	1.129	—	—	63	1.16	37	1.15
4	1.116	—	—	32	1.14	—	—
3	1.115	8	1.115	—	—	—	—

Примечание. Условия съемки: РКУ-114.6, Fe-излучение, внутренний стандарт — Si, диаметр резинового шарика 0.3 мм.

Рассчитанная плотность для танталкарбида 14.2 г/см³ (для минерала состава Ta_{0.95}Nb_{0.05}C), для ниобокарбида состава Nb_{0.60}Ta_{0.19}W_{0.01}C — 9.3 г/см³. Основные линии на дебаеграмме, снятой для минеральной смеси, в которой танталкарбид и ниобокарбид — преобладающие фазы (табл. 3), [d(Å), (hkl)]: 2.56 (10) (111), 2.22 (9) (200), 1.574 (8) (220), 1.343 (8) (311), 1.289 (7) (222), 1.115 (3) (400). Параметр элементарной ячейки по рентгеновским данным, как и указанный выше по расчетам картин микродифракции для зерен с соотношениями Ta > Nb и Ta < Nb, составляет a = 4.45 ± 0.01 Å.

Танталкарбид и ниобокарбид являются природными аналогами искусственных соединений TaC (a = 4.45 Å) и NbC (a = 4.424–4.457 Å). Известные среди карбидов тантала недосыщенные углеродом соединения — Ta₂C (гексагональный, a = 3.09, c = 4.93 Å), β = TaC_{0.38}–TaC_{0.50} (гексагональный, a = 3.101, c = 4.937 Å), γ = TaC_{0.38}–TaC_{0.50} (кубический a = 4.42 Å), δ = TaC_{0.38}–TaC_{0.50} (гексагональный, a = 2.46, c = 6.69 Å), метастабильные фазы, известные в системе Nb–C — в исследованных образцах не обнаружены.

