

Г. П. БАРСАНОВ

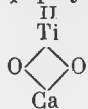
О ПРИНЦИПАХ СИСТЕМАТИКИ И КЛАССИФИКАЦИИ
МЕТАМИКТНЫХ НИОБОТАНТАЛАТОВ

Несмотря на сравнительно большое количество исследований, проведенных над отдельными минералами группы метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов, положение их в общей системе минералов, так же как и критерии, которые позволили бы объединить их в какие-то близкие другим минералам группы или типы родственных минералов внутри этой группы, остаются далеко не ясными. Первоначально эти минералы считали солями сложных ниобиевых и танталовых кислот (J. Berzelius, P. Герман, C. Rammelsberg и др.). После работ Брэггера и Прайора их стали рассматривать как комплексы изоморфных молекул сложного состава — ниобаты, танталаты, титанаты, цирконаты и даже тораты соответствующих редких земель и других оснований. Результатом явилось изображение этих минералов в виде сложных структурных молекул, часто с боковой цепью в виде фторидов щелочей (у пирохлора) и с водой или гидроксидом (Brögger, 1890, 1906). Это, естественно, вытекало из представлений химиков-минералогов о том, что все определяемые ими в анализах элементы структурно объединены в молекуле минерала, а все установленные чисто химически виды и разновидности этой группы минералов являются самостоятельными и определенными химически соединениями.

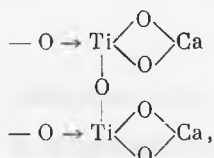
С другой стороны, уже первые исследователи, хотя и обращали внимание на несколько необычные свойства отдельных минералов этой группы (метамиктных), но, исходя из чисто химических представлений о них, рассматривали их вместе с нормальными кристаллическими представителями этого семейства — группой колумбита, тапиолита, моссита и им подобных. В то время как минералы последних групп не представляли особых трудностей для вывода рациональных и всегда вытекающих из анализов простых стехиометрических формул, группа метамиктных минералов никогда не удовлетворяла этим условиям и поэтому всегда рассчитывалась чисто искусственно на формулы, которые только весьма приближенно отвечали некоторым аналогиям с соединениями типа колумбита, моссита или тапиолита.

Для обоснования имеющейся здесь, по мнению химиков и минералогов, аналогии Брэггер (1906) первый пытался вывести многочисленные, часто очень сложные и запутанные стехиометрические формулы этих минералов, исходя из созданных им же представлений о стехиометрических структурах колумбита и брукита, которые он считал аналогичными вследствие сходства их кристаллографических постоянных. Заменяя в утроенной стехиоформуле брукита (Ti_3O_6) группы Ti — O на Fe — O и Nb — O,

он получил в результате из $Ti_3O_6 - (FeNb_2)O_6$. Переходя к более сложным ниобатам и особенно к титанониобатам, он считал возможным, по аналогии с колумбитом, рассматривать и их как производные от тех же стехиометрических структурных формул брукита и колумбита. Заменяя в формуле колумбита Fe на сложную Ca — Ti группу перовскитового типа —



группой



он получил стехиометрическую формулу, удовлетворяющую, по его мнению, формуле эвксенита, типа $M_3Ti_3Nb_2O_{14}$, из которой можно было заменой атомов в группе M на различные редкие земли, а части Ti^{IV} на Th^{IV} и U^{IV} получать формулы почти всех известных тогда ниоботанталатов и титанониобатов. Аналогичным путем он выводил искусственные структурные формулы для пирохлора, микролита и др. Между прочим, в этих работах именно Брётгер первый высказал положение о структурно-химическом сходстве между брукитом, т. е. окислом, и колумбитом и подобными ему ниобатами, основанное, очевидно, на совершенно условных и искусственных построениях. Эти построения, разработанные Брётгером, собственно и легли в основу всех дальнейших классификаций этой группы минералов. Если для явно кристаллических тел они укладывались в простые стехиометрические соотношения, соответствующие структурам солей метаниобовой кислоты, то для метамиктных минералов формулы получались всегда громоздкими, сложными; результаты анализов никогда не давали простых соотношений и выводимые формулы никогда не соответствовали анализам природных минеральных тел.

Упорно придерживаясь намеченной однажды научной линии — одинакового подхода к химической интерпретации состава как явно кристаллических, так и метамиктных тел, — химики и минералоги, занимавшиеся вопросами классификации и установления положения ниоботанталатов в ряду других минеральных тел, были вынуждены прибегнуть к усложнению представлений о конституции этих минералов. Выход, по их мнению, заключался в признании наличия в составе этих тел ряда изоморфных молекул, представляющих соли метаниобовой, а также орто- и пирониобовых и соответственных танталовых кислот. Для титанониобатов получали еще более сложные соединения, так как часть кислот ниобия и тантала замещали титановой кислотой, которая, в свою очередь, могла, по мнению некоторых авторов (С. Doelter, 1918; А. Lacroix, 1922), замещаться солями, производными от ThO_2 , ZrO_2 и даже UO_2 . Иными словами, сложный, непостоянный и меняющийся в разных месторождениях состав вещества минерала, находящегося в метамиктном состоянии, хотели непременно рассчитать на единую молекулярную формулу, отвечающую всему полученному анализом валовому составу. Естественно и бесспорно, что если принять предложенную химиками громоздкую систему расчета на ряд «изоморфных» молекул пиро-, орто- и метаниобатов, соответствующих количеству оснований, да еще в комбинации с титаном и гипотетическими торо- и уранотитанатами, то при подобном подходе можно было рассчитать без остатка любую произвольную комбинацию окислов.

Это направление, начатое в работах Брэггера, закрепленное в широко распространенных системах минеральных тел Грота и Э. Дэна, продолжалось в работах Дельтера, Замбоини и Прайора (Doelter, 1918), Гехта (1929), Лакруа (1922) и других, занимавшихся изучением минералов этой группы. Ни один из исследователей не учитывал специфичности физических свойств метамиктного вещества, представляющего собой коллоидоподобную систему с незакономерно меняющимися химическими параметрами. Развивались чисто гипотетические представления об изоморфных молекулах. Так, по классификации Прайора и Замбоини, эвксенит представлялся комбинацией $\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{12} + \text{Y}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, самарскит — $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_8$, фергусонит — $\text{Y}_2\text{Nb}_2\text{O}_8 + (\text{UO}_2)\text{Nb}_2\text{O}_7 + \text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Кубический ряд ниобатов и титанониобатов, по Гехту, характеризовался дополнительно присоединением различного количества молекул воды, представлявшей собой, по его мнению, кристаллизационную воду. По Лакруа и Пизани (1922), формулы этих минеральных молекул представлялись еще более сложными. Для эвксенита он выводил формулу: $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2 \cdot [\text{Ca}, (\text{UO}_2)] \cdot [(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_3 (\text{Y}, \text{Ce}) \cdot [\text{TiO}_3]_2 (\text{Y}, \text{Ce})_2$; для пироксора: $2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{R} \cdot \text{Y}(\text{Ti}, \text{ThO})_3\text{R} \cdot 3\text{NaF}$; для самарскита: $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7 (\text{Ca}, \text{Fe}) \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_7 [(\text{U}, \text{Th})\text{O}_2 \cdot (\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_8 (\text{Y}, \text{Ce})_2]$; и т. д.

Подобное представление о составе и классификации метамиктных ниоботанталатов сохраняется почти до самого последнего времени. В работах Локка (1928) и русских исследователей — Г. П. Черника (1921, 1922, 1929 и др.), И. Д. Старынкевич-Борнеман (1930, 1941 и др.) анализы этих минералов интерпретируются по канонам, предложенным Брэггером, Прайором и Лакруа, результатом чего являются сложнейшие формулы, совершенно не поддающиеся сколько-нибудь простому и рациональному подходу к классификации этих соединений по каким-то общим структурно-химическим признакам. И. Д. Старынкевич-Борнеман предлагает несколько иной путь. Используя идеи учения физической химии о твердых растворах, она, в более ранних работах, представляет молекулы этих минералов как сложные твердые растворы некоторых выводимых ею условных, более простых молекул — менделеевита, микролита, перовскита и др. Так, пироксор, по ее мнению, следует считать твердым раствором молекул перовскита и менделеевита ($\text{CaTiO}_3 + \text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$); эльсвортит — твердым раствором менделеевита и фергусонита и т. д. В более поздних работах (1945) И. Д. Старынкевич-Борнеман, исходя из идей В. Гольдшмидта и других кристаллохимиков об изоструктурном изоморфизме, считает, что ниоботанталаты и ниоботитанаты можно рассматривать как изоструктурно-изоморфные твердые растворы, состоящие из нескольких фаз — молекул. При этом главная фаза (растворитель) структурно подчиняет себе второстепенные (растворимое), в результате чего может образоваться гомогенный минерал с естественно меняющимися соотношениями между растворителем и растворимыми молекулами. Согласно изложенному, формулу эпинита она дает в следующем виде: $\text{Ce}^{III}\text{TiNbO}_6 + (\text{Th}, \text{Ce}^{III})\text{Ti}_2\text{O}_6 + \text{CaNb}_2\text{O}_6 + \text{CaFe}^{III}\text{NbO}_4(\text{OH})_2 + \text{CaFeNbO}_3(\text{OH})_3$.

Следует отметить, что это представление также не отличается простой, и при таком подходе остается также возможность пересчитать любую произвольную комбинацию окислов на компоненты («фазы»), никак не доказанные физически и минералогически, тем более, что полученные в анализе излишки И. Д. Старынкевич-Борнеман пересчитывает на примеси — роговую обманку и колумбит. Правда, члены ее формулы уже однотипны и приближаются к «кристаллохимическим» формулам, предложенным к тому времени школой F. Machatschki, а именно к типу AB_2X_6 .

Развитие метода рентгеноструктурного анализа и применение его,

правда, весьма ограниченное, к исследованию этой группы минералов дало начало новому направлению в подходе к интерпретации состава этих минералов и их классификации среди других минеральных тел. Начиная с работ Махачки (1930, 1932, 1941 и др.) в интерпретацию химического состава минералов вносятся новые принципы, основанные на типах кристаллохимических структур, а также на широком применении законов изоморфизма в группах элементов, обладающих одинаковыми или близкими ионными или атомными (для атомных структур) радиусами. Эти принципы и новый подход к представлению о химической конституции минералов были распространены также и на ниоботанталаты, в том числе и метамиктные. Но в то время как для силикатов и некоторых других групп минералов новые принципы были подкреплены реальным изучением структур нормального кристаллического вещества отдельных минералов, — для метамиктных ниоботанталатов этого, в силу их «рентгеноаморфности», сделано не было. В связи с этим представления, изложенные в работах Махачки и его последователей, остались для данных минералов в значительной мере гипотетическими. Авторы ограничились пересчетом старых анализов по предложенной новой системе. По существу же, за редким исключением никакими кристаллохимическими исследованиями эти принципы не подкреплялись. Кроме того, Махачки опять не учитывал физико-химическую специфику вещества, находящегося в метамиктном состоянии, вследствие чего для кристаллических ниобатов и ниоботанталатов более простого состава им получены сравнительно простые формулы, имеющие рациональный вид (например, XZ_2O_6 для группы колумбита, $X_2Z_2O_6$ (F, OH) — для пирохлора). Более же сложные соединения получили снова малорациональные формулы, причем иногда даже и родственные минералы приобретали формулы различного вида. Таковы формулы бетафита (U, Ca) (Nb, Ti)₃(O,OH)₉, самарскита (Fe,Ca) (Y, Ce)₂(Nb, Ta)₄O₁₄ и др.

Настоящие кристаллоструктурные и кристаллохимические исследования Барта, Гертнера, Штурдиванта и других, к сожалению, из-за трудностей работы с метамиктным веществом, были проведены только на очень ограниченном материале. Для пирохлора они установили близость структуры к перовскиту, для фергусонита — возможное подобие с тапиолитом, а для тапиолита и колумбита, соответственно, — с рутилом и брукитом (Goldschmidt, 1924; Sturdivant, 1930). Отсюда в кристаллохимической интерпретации этих минералов возникла снова идея, заложенная еще Брёггером, о том, что они представляют собой тип сложных окислов, подобных по структуре минералам группы шпинели или перовскита. Одновременно для ряда минералов было установлено, что они обладают весьма крупной элементарной ячейкой с числом $Z = 8$. Однако положение это нельзя считать полностью доказанным, так как единичные структурные исследования для колумбита, тапиолита, пирохлора и частью для фергусонита без достаточного основания были распространены Штурдивантом и главным образом сделавшим сводку кристаллоструктурных данных Эвансом (1939) на всю группу сложных метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов. Основанием для этого послужила большая близость кристаллографических параметров ромбической группы этих минералов (особенно при некоторой установке) к параметрам колумбита. Одновременно снова вспомнились упомянутые выше стехиометрические построения Брёггера, часто искусственные, при помощи которых он выводил путем замены некоторых групп в структуре колумбита формулы эвксенита и ряда других минералов.

Не подкрепляя свои взгляды никакими экспериментальными данными по изучению структур метамиктных ниоботанталатов, Эванс и другие

авторы, чисто умозрительно и на основании лишь внешних аналогий, стали также относить эвксенит и минералы его группы кристаллоструктурно к группе сложных окислов. Это одновременно как бы подкрепляло мнение Гольдшмидта (1933) о том, что метамиктное вещество есть твердый раствор незаряженных свободных окислов. Такие модернизированные воззрения нашли свое завершение в последних сводках и минералогических таблицах Штрунца (1949) и последнем издании «System of Mineralogy» (1944), однако, как мы видим, для этой группы минералов — без достаточных экспериментальных доказательств.

Материалы моих исследований, проведенных в 1947—1948 гг., показывают, что структуры всех главнейших метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов, поскольку об этом можно судить по дебаеграммам, полученным после рекристаллизации вещества минералов в результате длительного нагревания, во всяком случае, отличны от колумбита. Метамиктное же вещество представляет собой не бесструктурный твердый раствор отдельных окислов, а субдисперсную кристаллическую систему с размерами отдельных неделимых порядка $\sim 50 \text{ \AA}$, что сближает их по физическим свойствам с твердыми коллоидами. Последнее было мною же доказано получением дифракционного эффекта на электронограммах непрокаленных метамиктных минералов (1947 г.). Таким образом, изложенные новейшие представления о классификации и положении метамиктных ниоботанталатов и титанониобатов в системе минеральных тел как бы совершенно отвергают старые, твердо укрепившиеся среди химиков-минералогов воззрения о существовании в природе солеобразных соединений ниобиевой и танталовой кислот, а также их производных и аналогов.

Как указано выше, реальных оснований для этих воззрений нет; ими не могут служить некоторые чисто умозрительные аналогии между кристаллическими минералами этой группы и метамиктными. Физическое состояние этих двух групп тел настолько различно, что предопределяет и совершенно иные, резко отличные физико-химические функции, которые, собственно, и должны учитываться при создании всякой рациональной классификации.

В то же время подробный анализ литературы показывает, что нет реальных оснований отрицать возможность существования солеобразных соединений ниобиевых и танталовых кислот, а также комплексных ниоботитановых кислотных радикалов. Действительно, как известно, в неорганической химии существование ниобиевых и танталовых кислот и соответствующих их солей с сильными основаниями не вызывает сомнений.

Известные соли NaNbO_3 , KNbO_3 , LiNbO_3 исследовались структурно Киллом (1932), и у автора не оставалось сомнения в солеобразном характере этих соединений. Трудно было представить себе, что в структуре подобного соединения такие неустойчивые и сильные электроположительные ионы, как Na^{+1} и другие, могли существовать в качестве самостоятельной оксидной группы $\text{Na} - \text{O}$ и ей подобных, не связанных с отрицательно заряженным комплексным анионом $[\text{NbO}_3]^{-1}$.

В старых работах Холмквиста (1898) приводятся многочисленные эксперименты по получению соединений, представляющих собой именно соли ниобовых кислот, вплоть до получения солей — аналогов природного пироксена $\text{CaNb}_2\text{O}_6 \cdot \text{NaF}$. Барт (1926) также работал с искусственно приготовленными солями YNbO_4 и YTaO_4 и установил их кристаллоструктурную тождественность с природным фергусонитом, причем при интерпретации структуры он не высказывал сомнений в солеобразном характере данного соединения. В работе Брандербергера (1931) о структуре кошпита или в последующих работах Рейнинга (1933) и Бьерликке (1934)

о структурах микролита нигде не говорится, что кристаллохимически исследованные ими минералы следует считать сложными окислами, а не солеобразными соединениями. Только в работе Гертнера (1930), в части, касающейся главным образом перовскита, а также в работе Штурдиванта (1930) о структуре колумбита находим указания на возможность интерпретации структур этих минералов как сложных окислов.

Таким образом, категорическое отнесение всей группы ниобатов к сложным окислам авторами последних минералогических справочников, особенно Штрунцем, Эвансом и в значительной мере авторами нового издания «System of Mineralogy» Дэна (как, очевидно, и в оригинальных работах) не имеет достаточного основания и объясняется целиком широкими научными экстраполяциями самих авторов сводок.

Ошибочно довольно широко распространенное мнение, что всякая классификация и систематика, в том числе и минеральных тел, должна служить только целям удобства пользования определенным количеством научного материала и, по-существу, удовлетворять только этому требованию. Помимо удобства, всякая систематика должна являться синтезом нашего научного представления о сумме явлений или фактов, вскрывать особенности, присущие каждой их группе, и быть основанной на научных принципах, дающих возможность правильно оценивать и накапливать дальнейшую сумму фактов, подтверждающих или опровергающих вложенную в систематику научную идею. С этой точки зрения, каждая классификация и систематика определенной группы тел должна отражать прежде всего их главные физико-химические особенности, а в применении к минералам — состав и расположение структурных элементов в пространстве, т. е. кристаллохимические особенности каждого природного соединения — минерала. Очевидно, что особое физическое состояние метамиктных минералов, резко отличное от настоящих кристаллических тел и сближающее их, по ряду свойств и вытекающих из них физико-химических функций, с твердыми коллоидными системами, предопределяет необходимость выделения этих минералов в самостоятельную группу субдисперсных скрытокристаллических систем.

Эта группа минералов может быть противопоставлена резко отличным от них кристаллическим ниоботанталатам, хорошо изученным кристаллохимически, — колумбиту, тапиолиту, стибитанталиту, торолиту, симпсониту и им подобным. Не предопределяя отнесения метамиктных ниоботанталатовых и сложных комплексных ниоботитановых минералов к структурно-химическому типу окислов или солеобразных соединений, следует, однако, отметить, что достаточных оснований для первого представления пока нет. Быть может, нет обоснованных мотивов и для отрицания существования в природе солей указанных кислородных кислот. Поэтому условно я считаю более удобным рассматривать метамиктные минералы этой группы как ниоботанталаты и соответствующие титанониобаты, т. е. относить их к группе солеобразных кислородных соединений. Рассматриваемые минералы, вследствие перехода в метамиктное состояние, настолько резко отличаются от нормальных кристаллических минералов подобного им ряда, что я считаю совершенно необходимым выделение их в самостоятельную группу, объединяемую общностью физических и химических функций. В результате проведенных мною в 1947—1948 гг. подробных экспериментальных исследований эти особенности могут быть в общем виде сформулированы следующим образом.

1. Метамиктные ниоботанталаты по физическим структурным особенностям представляют собою минералы, резко отличные от всех минеральных тел, обладающих нормальными кристаллическими структурами.

Это предопределяет наличие ряда особых, специфических свойств, присущих только данным минералам. Они представляют собой субдисперсные агрегаты, с размерами отдельных частиц порядка 30—60 Å, возникшие за счет дезинтеграции и перегруппировки нормального кристаллического вещества, без изменения внешней формы образовавшихся ранее кристаллов. Этот метамиктный распад, или агрегатная перегруппировка вещества в твердой фазе, происходит в природном процессе, вероятно, за счет энергии радиоактивного распада.

2. По комплексу физических свойств метамиктные ниоботанталаты отличаются следующими особенностями:

а) обладают большим запасом свободной внутренней энергии, чем нормальные кристаллические тела аналогичного состава, за счет увеличения поверхностной энергии частиц метамиктного агрегата, находящегося в субдисперсном состоянии. Эта неустойчивая термодинамически система устойчиво существует в природных условиях только благодаря постоянной поддержке статического равновесия в ней кинетической энергией радиоактивного распада содержащихся в этих минералах U, Th и промежуточных продуктов их распада;

б) при нагревании, благодаря кинетической энергии, сообщаемой субдисперсным частицам минерала, в определенный момент наступает эффект «рекристаллизации», теоретически разработанный Г. Тамманом (1931) для аналогичного явления в металлах. Рекристаллизация приводит к укрупнению частиц до размеров, видимых в микроскопе, что сопровождается выделением избыточного тепла за счет уменьшения свободной поверхностной энергии частиц. Как показали мои термографические исследования, это количество тепла может достигать величин порядка 50—80 кал/г. Количество энергии, сообщаемое нагреванием до наступления начала рекристаллизации, сопровождающейся экзотермическим эффектом, для каждого типа кристаллохимической структуры, т. е. для каждого минерального вида, является приблизительно константным (аналогично опытным данным Таммана для металлов), вследствие чего начало рекристаллизации при одинаковой скорости нагрева наступает в определенном температурном интервале, также константном для метамиктного минерала;

в) метамиктные минералы «рентгеноаморфны», т. е. при разрешающей способности рентгеновых трубок, работающих на излучении волн с $\lambda \approx 1-1,5 \text{ \AA}$, дают при величине частиц агрегата порядка 30—50 Å настолько размазанные интерференционные кольца, что рентгеновские снимки аналогичны таковым для аморфных тел. Кристаллическое строение субдисперсных частиц улавливается только при применении длины волн порядка 0,06 Å, т. е. на электронографе. После прокаливании и рекристаллизации (т. е. укрупнения частиц) метамиктные минералы дают нормальную для кристаллических тел картину рентгеновской интерференции;

г) по физическим функциям, в связи с субдисперсным агрегатным состоянием, метамиктные ниоботанталаты вполне отвечают твердому коллоиду, со всеми присущими этому состоянию твердого тела свойствами, в том числе — чрезвычайно большой поверхностной суммарной энергией частиц, что вызывает явления широкого сорбционного обмена с окружающей средой. Это обуславливает неустойчивость и изменчивость валового состава, определяемого сложными процессами взаимодействия минерала с окружающей геохимической средой месторождения, и гидратацию, с прочным удержанием частиц воды силами поверхностного натяжения (прилипания) субмикроскопических частиц.

По аналогии с коллоидами, в метамиктных минералах «растворителем» или дисперсионной средой, будут частички основного кристаллического

соединения — минерала, а «растворимым», или диспергированной фазой — адсорбированные, разнообразные и в переменном количестве окислы и ионы отдельных, главным образом электроположительных элементов. Подобные случаи известны для минералов, образовавшихся из настоящей коллоидной фазы, например, вада, лампадита, асболана, рабдионита, литиофорита и других минералов этого ряда. Как известно, в этих минералах дисперсионная среда представлена раскристаллизованным пиролюзитом, а дисперсионная растворенная фаза — адсорбированными окислами Mg, Al, Co, Fe, Li, а также Pb, W, Cu и другими, в зависимости от геохимической обстановки месторождения.

3. В химическом отношении метамиктные минералы этой группы представляют подвижные неустойчивые системы с параметрами, меняющимися в зависимости от степени и характера обменной сорбции. Как показывают пересчеты анализов, произведенные мною для 180 минералов, основные колебания наблюдаются в соотношениях атомов группы А, т. е. катионов, что целиком отвечает приведенным выше выводам о коллоидоподобной физической структуре метамиктного вещества. Однако некоторые изменения возможны в группе В, главным образом за счет выноса ниобия в щелочной среде, так как известно, что щелочные соли ниобия легко растворимы. Валовой химический состав, как и в общем случае коллоидных систем, не является химической константой метамиктных ниоботанталатов и не может быть основой для определения минерального вида или разновидности. Состав кристаллической «дисперсионной» среды, составляющей основу сложного вещества метамиктных ниоботанталатов, вероятно, сравнительно прост и ограничивается для всей группы только немногочисленными типами соединений. Как показывают пересчеты анализов наименее измененных структурно при метамиктном распаде минералов и экспериментально полученных искусственных соединений, а также анализы кристаллических неметамиктных минералов (микролита, фергусонита, пирохлора, колумбита и др.), вся эта группа, по-видимому, может удовлетворять двум типам формул: $M^{+} R_2O_8$ и $M^{+} R_2O_6$, соответствующих мета- и ортониобатам. Необходимость в чересчур широком и подчас искусственном привлечении явлений изоморфизма отпадает, так как возможная естественная сорбция коллоидоподобным метамиктным веществом части U и TR, а также Al, W, Sn, Zr, и других исключает необходимость вводить их обязательно в формулу, т. е. считать структурными элементами кристаллической решетки. Большинство этих элементов является незакономерными и непостоянными адсорбированными примесями, не входящими в структуру и, следовательно, не определяющими минерала, что доказывается также произведенными рентгеновскими исследованиями.

4. Изучение рентгеновских структур показывает, что для всех кубических ниоботанталатов имеется один структурный мотив, одна пространственная группа и подобные размеры элементарной ячейки, колеблющиеся в пределах возможной ошибки опыта. Точно такое же подобие или полная аналогия дебаеграмм имеется для квадратных минералов (типа фергусонита), а из ромбических — для крайних членов ряда виикита¹, для самарскита — хлопинита и других.

Подобный результат исследований доказывает, что основная кристаллическая субдисперсная фаза для каждой группы минералов, могущих резко отличаться по валовому химическому анализу всего агрегата в целом, сложена определенным, основным для каждой группы соединением,

¹ Рентгеновское изучение виикитов, сделанное мною в 1947 г. показало, что среди этих минералов мы имеем как кубическую структуру (пирохлора), так и ромбическую.

вероятно, с весьма ограниченными явлениями изоморфного замещения в катионной части. Иначе трудно было бы объяснить полное подобие структуры у таких резко отличных по составу минералов, как шрохлор (микролит) — бетафит — эльсвортит — гатчеттолит — менделеевит или черный и светло-желтый виикит, самарскит — хлопнит и т. д. Изложенное тем более вероятно, что, как доказано работами по изучению структуры искусственных ниобатов, замена катионов в решетке очень резко сказывается на ее параметрах, в то время как при замене Nb на Ta параметры решетки остаются без изменения.

Таким образом, значительную часть электроположительных ионов, обнаруживаемых при анализах метамиктных ниоботанталатов, следует отнести к адсорбированной фазе, не входящей в структуру соединения и не определяющей видовой индивидуальности того или иного метамиктного минерала этой группы. Между тем, на их различии и соотношениях и строились преимущественно до настоящего времени запутанная классификация и минералогическая номенклатура этих минералов.

Изложенные выше соображения, вытекающие из материалов проведенных мною исследований, позволяют предположить возможность следующей схемы классификации и номенклатуры метамиктных минералов группы ниоботанталатов и сложных титанониобатов.

КЛАСС: НИБОТАНТАЛАТЫ И ПРОИЗВОДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫХ КИСЛОТ НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ТИТАНА (ТИТАНОНИОБАТЫ)

А. Ряд нормальных кристаллических тел

I. Тип ABX_4

а) Ромбические: группа стибьотанталита. Пространственная группа Pna ; $Z = 4$; А — Sb, Bi, Sn; В — Ta, Nb.

1. Сتيبьотанталит — Sb (Ta, Nb) O_4 или $Sb_4(Ta, Nb)_4O_{16}$. Ромбодипирамидальный. Пространственная группа — Pna ; $Z = 4$; $a_0 — 4,91$; $b_0 — 5,54$; $c_0 — 11,78$; $a_0 : c_0 : b_0 = 0,4173 : 1 : 0,4705$.

2. Бисмутотанталит — Bi (Ta, Nb) $_2O_4$. Ромбодипирамидальный. Структура не изучена, возможно, аналогична стибьотанталиту. $a : b : c = 0,4266 : 1 : 0,4848$ (кристаллографические).

3. Торолит — (Sn, Sb)Ta $_2O_{7-8}$. Моноклинный? (ромбический?) Структура и кристаллография плохо изучены.

б) Гексагональные: группа симпсонита.

1) Симпсонит — Al $_2$ Ta $_2O_8$. Гексагонально-дипирамидальный. Пространственная группа — $6/m$; $a_0 — 7,376$; $c_0 — 4,514$; $c_0/a_0 — 0,61195$.

II. Тип AB_2X_6

а) Квадратные: группа тапиолита. Пространственная группа $P4/mnm$; $Z = 2(?)$; А — Fe, Mn (Sn?); В — Ta, Nb.

1. Тапиолит — (Fe, Mn)Ta $_2O_6$. Дитетрагонально-дипирамидальный. Пространственная группа $P4/mnm$; $Z = 2$; $a_0 — 4,745$; $c_0 — 9,21$; $a_0 : c_0 = 1 : 1,941$.

2. Моссит — (Fe, Mn) (Nb, Ta) $_2O_6$. Структура аналогична тапиолиту. $a_0 — 4,711$; $c_0 — 9,12$; $a_0 : c_0 = 1 : 1,936$;

3. Иксиолит = тапиолиту — (Fe, Mn, Sn?) (Ta, Nb) $_2O_6$. Структура аналогична тапиолиту. Содержит тонкодисперсные включения касситерита.

б) Р о м б и ч е с к и е: группа колумбита. Пространственная группа $Pbcn$ (в иной установке $Pcan$); $Z = 4$; A — Fe, Mn (Sn?) (Ca?); B — Nb, Ta.

1. Колумбит — (Fe, Mn) (Nb, Ta)₂O₆ или (Fe, Mn)₄ (Nb, Ta)₈O₂₄. Ромбоидпирамидальный. Пространственная группа $Pcnc$; $Z = 4$; $a_0 = 5,082$; $b_0 = 14,238$; $c_0 = 5,730$; $c_0 : b_0 : a_0 = 0,4024 : 1 : 0,3569$.

2. Танталит — (Fe, Mn) (Ta, Nb)₂O₆. Структура идентична структуре колумбита. Размеры элементарной ячейки не установлены, но, вероятно, близки $a : b : c = 0,8304 : 1 : 0,8732$ (кристаллографические).

3. Манганколумбит — (Mn, Fe) (Na, Ta)₂O₆ и мангантанталит (Mn, Fe), (Ta, Nb)₂O₆. Структуры не изучены, но, вероятно, идентичны колумбиту, с несколько отличными параметрами элементарной ячейки.

В. Ряд метамиктных, коллоидоподобных минералов

Минералы, перешедшие в результате метамиктного распада в субдисперсные коллоидоподобные агрегатные системы с размерами отдельных кристаллических частиц порядка 30—50—100 Å. Изучение структур рентгеновскими методами возможно только после рекристаллизации, т. е. укрупнения кристаллических частиц, что достигается прокаливанием максимально до температуры 800°. Валовой химический состав внешне однородного вещества сильно колеблется благодаря явлениям сорбции между метамиктным минералом и геохимической средой. К адсорбированным примесям, не входящим в структуру кристаллических частиц минерала, могут относиться K, Mg, Mn, Fe^{II+III}, Al, U^{IV+VI}, Ph, Σ Y, Σ Ce, Si, Sn, Zr, W, Bi и H₂O. После рекристаллизации (прокаливании) за счет дегидратации и изменения объема при укрупнении частиц, изменяются некоторые физические свойства: увеличиваются удельный вес и показатели преломления в некоторой прямой зависимости от содержания H₂O.

1. Тип АВХ₄

а) К у б и ч е с к и е: группа пирохлора. Метамиктные, коллоидоподобные. За редким исключением рентгеноаморфные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом. Начало рекристаллизации — при температуре 500—600°. Пространственная группа — $Pd3m$; $Z = 8$; A — Ca, Na, Σ Ce, (Fe^{II}) (U^{IV}); B — Nb, Ta, Ti, (Si?) X — O, OH, F.

1. Пирохлор — [(Na, Ca), (Ce, Th, U^{IV})₂ (Nb, Ta)₂ O₆₋₇ (O, OH)]. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500—550°C. $a_0 = 10,33 \pm 0,05$ Å. Возможные (ограниченно) изоморфные примеси в группе A — Fe^{II}, Ce, U^{IV}, Th; в группе B — Ta, Ti, Si (?). Адсорбированные примеси см. выше.

Следующие, установленные чисто химически виды и разновидности представляют собой пирохлор с разным количеством меняющихся адсорбированных примесей.

К о п п и т — [(Na, Ca)(Ce, Fe)]₂ Nb₂O₆₋₇ (O, OH, F); кристаллический, $a_0 = 10,37$ Å.

Г а т ч е т т о л и т — [(Na, Ca)(U^{IV} Fe)]₂ (Nb, Ta, Ti)₂ O₆₋₇ (O, OH). Адсорбированы: U^{IV+VI}, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe^{III}, Th, Zr, Sn, Si, H₂O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500°, $a_0 = 10,29$ Å.

Э л ь с в о р т и т — [(Ca)(U^{IV}, Fe)]₂ (Nb, Ti, Ta)₂ O₆₋₇ (O, OH, F). Адсорбированы: U^{IV+VI}, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe^{III}, Si, H₂O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 500° (?). $a_0 = 10,28 - 10,36$ Å.

Б е т а ф и т — [(Ca)(U^{IV}, Fe)]₂ (Nb, Ti, Ta)₂ O₆₋₇ (O, OH). Адсорбированы: U^{IV+VI}, Σ Y, Σ Ce, Pb, Fe^{III}, Sn, Si, Al, Mn, H₂O. Начало рекристаллизации при температуре ~ 600° (?). $a_0 = 10,23$ Å.

Самирезит — $(U^{IV}, Fe)_2 (Nb, Ti, Ta)_2 O_{6-7} (O, OH)$. Адсорбированы: U^{IV+VI} , Ce, Pb, Al, Sn, H_2O . Быть может, Ca вынесен из измененного минерала за счет обменной сорбции. Не изучен рентгенографически и термографически.

Бломстрандит — $[(Ca)(U^{IV}, Fe)]_2 (Nb, Ti, Ta)_2 O_{6-7} (O, OH)$. Адсорбированы: U^{IV+VI} , Ce, Pb, Bi, Mn, Mg, H_2O . Рентгенографически и термографически не изучен.

Мариньякит — $[(Na, Ca)(Ce, Th)]_2 (Nb, Ti, Si?)_2 O_{6-7} (OH)$. Адсорбированы: U^{IV+VI} , ΣCe , ΣY , Si, H_2O . Рентгенографически и термографически не изучен.

Эндейолит—хальколамприт $[(Na, Ca)(Ce, Fe)]_2 (Nb, Si?)_2 O_{6-7} (O, OH, F)$. Адсорбированы: Sn, Si, Mn, H_2O . Не изучен.

Менделеевит — $[(Na, Ca)(U^{IV})]_2 (Nb, Ti)_2 O_{6-7} (O, OH)$. Адсорбированы: U^{IV+VI} , Pb, Fe, K, TR, H_2O . Начало рекристаллизации при температуре $\sim 630^\circ$. $a_0 = 10,28 \text{ \AA}$.

2. Микролит — $(Ca, Na)_2 (Ta, Nb)_2 O_{6-7} (O, OH, F)$. Часто неметамиктный. Пространственная группа — $Fd\bar{3}m$; $Z = 8$; $a_0 = 10,36 \pm 0,04 \text{ \AA}$. Изоморфные примеси: в группе А — Ce, Fe; в группе В — Nb.

Следующие виды и разновидности представляют собой метамиктный микролит с различным количеством адсорбированных примесей,

Неоганталит — $[(Na, Ca)(Fe)]_2 (Ta, Nb)_2 O_{6-7} (O, OH)$. Адсорбированы: Mn, Sn, Si, H_2O . Вероятно, часть Ca вынесена из минерала при обменной сорбции. Рентгенографически и термографически не изучен.

Джалмаит — $[(Ca)(U^{IV})]_2 (Ta, Ti)_2 O_{6-7} (O, OH)$. Адсорбированы: U^{IV+VI} , Pb, Fe, Bi, W, Sn, H_2O . Вероятно, часть Ca вынесена из минерала при обменной сорбции. Не изучен.

б). Квадратные: группа фергусонита. Метамиктные. При рентгеновских исследованиях дебаеграммы не обнаруживают интерференционных дужек. Начало рекристаллизации при температуре $510 - 575^\circ$. Пространственная группа $P4/m$; $Z = 8$; А — ΣY , ΣCe , U^{IV} , Fe; В — Nb, Ta, Ti. Остальные элементы, обнаруживающиеся анализами, вероятно, — адсорбированные примеси (см. выше).

1. Фергусонит — $[(Y, Ce)(Fe, U^{IV})] (Nb, Ta)_2 O_4$. Начало рекристаллизации при температуре $\sim 510 - 575^\circ$. Пространственная группа $P4/m$; $Z = 8$; $a_0 = 7,74 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,31 \text{ \AA}$; $a_0 : c_0 = 1 : 1,461$.

Минеральные виды и разновидности, представляющие собою фергусонит с различным количеством меняющихся адсорбированных примесей:

Ризерит — $[(Y, Ce)(Fe, U^{IV})] (Nb, Ti)_2 O_4$. Начало рекристаллизации при температуре $\sim 510 - 575^\circ$. Структура идентична структуре фергусонита. $a_0 = 7,74 \text{ \AA}$; $c_0 = 11,41 \text{ \AA}$. Адсорбированные примеси: Ca, Fe, U^{IV+VI} , Sn, Al, H_2O .

Сипилит = фергусониту. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Ca, Be, H_2O , Fe, Zr, W, Sn. Структурно и термографически не изучен.

Браггит = фергусониту. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Ca, Sn, H_2O .

2. Форманит — $[(Y, Ce)(Ca, U^{IV})] (Ta, Nb)_2 O_4$. Танталовый аналог фергусонита. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Th, Fe, Mn, H_2O . Структурно и термографически не изучен.

II. Тип AB_2X_6

а. Ромбические. Минералы метамиктные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом, температура начала которого у различных минералов различна, но в общем всегда выше, чем у кубических и квадратных типа ABX_4 . Рентгенографически

изучены рекристаллизованные образцы методом Дебая — Шеррера. Расчет дебаеграмм показал, что структура их отвечает, по-видимому, ромбической симметрии решетки. Сравнением межплоскостных расстояний установлена аналогия или близость структур для следующих минералов:

- группа самарскита — самарскит, хлопинит и их разновидности;
- группа ферсмита (диморфен пирохлору?);
- группа виикита — виикит и его разновидности;
- группа эвксенита — эвксенит, поликраз и их разновидности;
- группа эшинита — эшинит, блонстрандин, прайорит и их разновидности.

Со стороны химической конституции представляют собой ниобаты или титанониобаты, где титан входит в группу В в качестве основной составной части.

Группа самарскита. Метамиктные. Рекристаллизация при нагревании сопровождается экзотермическим эффектом. Начало рекристаллизации при температуре $\sim 650-670^\circ$. Пространственная группа и постоянная решетки не могут быть вычислены из дебаеграмм. А — Y, (Ce), U^{IV} , (Fe); В — Nb, Ta, Ti. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Th, Fe, Ca, Pb, Sn, W, Zr, Al, Be, Mn, Si, H_2O и др.

1. Самарскит — $[(Y, Ce)(U^{IV}, Fe)](Nb, Ta)_2O_6$. Начало рекристаллизации при температуре 650° . $a : b : c = 0,5456 : 1 : 0,5177$ (кристаллографические). Дебаеграммы дают ромбическую структуру. Адсорбированные примеси см. выше.

Следующие минералы являются, вероятно, разновидностями самарскита, с разным количеством и соотношением адсорбированных примесей.

И т т р о т а н т а л и т = самарскиту, с избытком Ta над Nb в группе В. $a : b : c = 0,5412 : 1 : 1,1330$ (кристаллографические). Дебаеграмма аналогична таковой самарскита, что указывает на подобие структуры. Термографически не изучен. Адсорбированные примеси — как у самарскита.

И ш и к а в а и т = самарскиту (Fe, Y, U^{IV}) $(Nb, Ta)_2O_6$; $b : a : c = 0,529 : 1 : 1,213$ (кристаллографические). Не изучен. Адсорбированные примеси: Ca, Mg, Mn, Al, U^{IV+VI} , Sn, Ti, H_2O .

Х л о п и н и т = $[Y(Fe, U)](Nb, Ti)_2O_6$? Богат Ti в группе В, аналог самарскита. Дебаеграмма аналогична таковой самарскита, что указывает на полное подобие структуры. Начало рекристаллизации при температуре 665° . Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Fe, ΣCe , Th, Be, Mg, Ca, H_2O . Группа ферсмита.

1. Ферсмит (Ca, Ce) $(Nb, Ti)_2(O, OH, F)_6$. Вероятно, диморфен пирохлору. Частью изотропизирован метаимктным распадом, так как после нагревания несколько рекристаллизуется и дает большее количество линий на дебаеграммах. $a : b : c = 0,377 : 1 : 0,336$ (кристаллографические). Адсорбированные примеси: Fe, Al, Th, Mn, Mg, Na, Si, H_2O .

Группа виикита.

1. Виикит — $[(Y, Ce)(U^{IV}, Fe, Ca)](Nb, Ta, Ti, Si)_2(O, OH)_6$? Минерал крайне изменчивого химического состава, с неустановленной формулой. Дебаеграммы показали, что минералы этого сложного ряда даже в крайних членах серии (α -виикит и γ -виикит) обладают совершенно идентичной структурой. Начало рекристаллизации при температуре $\sim 690-710^\circ$. Термограммы показывают наличие нескольких фаз — примесей. $a : b : c = 0,536 : 1 : 0,528$ (кристаллографические). Явления обменной сорбции в ряду минералов группы виикита, по-видимому, развиты в высшей степени. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Fe, ΣCe , Zr, Sc, Bi, Pb, Sn, Th, Mn, Al, H_2O .

Н у о л а и т = виикиту. Дебаеграммы и термограммы показали полную аналогию с членами виикитовой серии.

Л о р а н с к и т = виикиту. Разновидность виикита с большим количеством примеси адсорбированного Zr.

Группа эвксенита. Метамиктные. При нагревании происходит рекристаллизация, сопровождающаяся экзотермическим эффектом в интервале температур 700—710°. Пространственная группа и постоянная решетки не могут быть вычислены из дебаеграмм, однако приближенный расчет показывает, что минералы, вероятно, имеют решетку ромбической симметрии. В химическом отношении характерно постоянное наличие большого количества титана, изоморфно замещающего Nb в группе В. А — ΣY , ΣCe , U^{IV} , (Th), Fe; В — Ti, Nb, Ta. Адсорбированные примеси: Ca, Pb, Al, ΣCe , Th, U^{IV+VI} , Sn, Zr, W, Bi, H_2O .

1. Эвксенит — [(Y, Ce) (U^{IV} , Fe)] (Nb, Ti, Ta)₂O₆. Начало рекристаллизации при температуре ~710°. Изучение и расчет межплоскостных расстояний на дебаеграммах показывают, что минерал ромбический. $a : b : c = 0,3789 : 1 : 0,3527$ (кристаллографические). Адсорбированные примеси см. выше.

П о л и к р а з — [(Y, Ce) (U^{IV+} , Fe)] (Ti, Nb, Ta)₂O₆. Минерал, по-видимому, совершенно аналогичен эвксениту и отличается чисто химически — преобладанием Ti над (Nb, Ta) в группе В. Известны переходные члены между этими двумя искусственно разделенными минералами. Не изучен рентгенографически и термографически.

Т а н т э в к с е н и т = эвксениту, с преобладанием Ta и Ti в группе В. Адсорбированные примеси — те же, что и у эвксенита.

Л и н д о к и т = эвксениту, с преобладанием Nb и Ta над Ti в группе В. Адсорбированные примеси: Th, Ca, ΣCe , Mn, Sn, H_2O . Не изучен.

Э ш в е г и т = эвксениту. Адсорбированные примеси: Th, частью TR, H_2O . Не изучен.

И т т р о к р а з и т = эвксениту. В группе В — только Ti и ничтожные количества (Nb, Ta); в группе А — Th преобладает над U. Адсорбированные примеси: Th, ΣCe , Ca, W, H_2O .

Группа эшинита. Метамиктные. Рекристаллизация при температуре 730—740° (эшинит) и ~500° (прайорит). Дебаеграммы показывают сходство, но не полную аналогию в структуре всех минералов, относимых к этой группе. В химическом отношении характерно преобладание ΣCe над ΣY и Th над U в группе А, и преобладание Ti над Nb в группе В. А = ΣCe , Y, Ca, Fe, Th; В — Ti, Nb. Адсорбированные примеси: U^{IV+IV} , Sn, W, Zr, Al, Si, H_2O .

1. Эшинит — [(Ce, Ca) (Th, Fe)] (Ti, Nb)₂O₆. Начало рекристаллизации при температуре 735°. Структура и пространственная группа не могут быть вычислены из дебаеграмм, так как минерал ромбический. $a : b : c = 0,4867 : 1 : 0,6737$ (кристаллографические). Адсорбированные примеси см. выше.

2. Бломстрандин — [(Y, Ce) (Th, Ca)] (Ti, Nb)₂O₆. Начало рекристаллизации при температуре ~720°. Дебаеграммы показывают только некоторое сходство с эшинитом, т. е. минерал близкий, но все же несколько отличный по структуре. $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$ (кристаллографические). Адсорбированные примеси — те же, что и характерные для всей группы.

3. Прайорит — [(Y) (Th, Fe)] (Ti, Nb)₂O₆. Начало рекристаллизации при температуре ~500°. Изучение дебаеграммы показало, что минерал несколько отличается по структуре от эшинита и бломстрандина, т. е. является самостоятельным членом серии. $a : b : c = 0,4746 : 1 : 0,6673$

(кристаллографические). Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Ce, Zr, Si, Al, H_2O и др. (см. выше).

Ампагабейт — минерал крайне неустойчивого состава и, по-видимому, является условным, определяемым только чисто химически минеральным видом. Может образоваться как вторичный продукт изменения за счет минералов группы эцинита или группы эвксенита. В этом случае дебаеграммы обнаруживают в межплоскостных расстояниях некоторое сходство с блонстрандин-прайоритом. Начало рекристаллизации при температуре $\sim 710^\circ$. По-видимому, может образоваться также за счет изменения минералов группы самарскита. В этом случае начало рекристаллизации — при температуре $\sim 670^\circ$. А — ΣY , ΣCe , Fe, U^{IV} ; В — Nb, Ti, Ta. Адсорбированные примеси: U^{IV+VI} , Th, W, Sn, Pb, Ca, Mn, Al, H_2O .

ЛИТЕРАТУРА

- Гольдшмидт В. М. Сборник «Основные идеи геохимии», вып. 1. ОНТИ, 1933.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Состав и строение менделеевита. — Труды Радиевого ин-та, т. 110, 1930.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Анализ и химическая формула эцинита. — Докл. АН СССР, т. XXX, № 3, 1941.
- Старынкевич-Борнеман И. Д. Изоморфные замещения в некоторых фосфатах и титаносиликатах. Рукопись. Фонды ИГЕМ АН СССР, 1945.
- Тамма Г. Металлография. Л., Гостехиздат, 1931.
- Черник Г. П. Химический состав уральской разновидности фергусонита. — Изв. АН СССР, № 15, 1921.
- Черник Г. П. Анализ одного редкоземельного включения из пегматитов Волини. — Изв. Росс. АН, № 1—18, 1922.
- Черник Г. П. Результаты анализов эцинитовой семьи и несколько слов по поводу минералов эцинит-блонстрандин-прайоритового ряда вообще. — Журн. Физ.-хим. об-ва, Химия, т. 61, № 5, 1929.
- Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. Изд-во АН СССР, 1955.
- Barth Th. Norsk. Geol. Tidsskr., Bd. 9, 1926.
- Bjørlikke H. Norwegische Mikrolithminerale, ein Vorkommen von Mikrolith in Iveland, Setesdal, S. Norwegen. — Norsk. Geol. Tidsskr., Bd. 14, H. 1—2, 1934.
- Branderberger E. Die kristallstruktur von Koppit. — Zs. Krist., Bd. 76, 1931.
- Brögger W. Die Mineralien der Syenitpegmatitgänge der Südnorwegischen Augit und Nephelinsyenite. — Zs. Kryst., Bd. XVI, 1890.
- Brögger W. Die Mineralien des Südnorwegischen Granitpegmatitgänge. I. Niobate, Tantalate, Titanate und Titanoniobate. — Vidensk. Selsk. Skrif. Mat.-Nat., № 6, 1906.
- Doelter C. Handbuch der Mineralchemie. Bd. III, 1918. Niobate u. Tantalate (F. Zambonini u. G. Prior.).
- Evans R. An introduction to crystalchemistry. Cambridge, 1939.
- Gaertner H. R. Die Kristallstrukturen von Loparite und Pyrochlor. — N. Jb. Miner., Abt. A, Bd. 61, 1930.
- Goldschmidt V. Geochemische Verteilung. III. Kristiania, 1924.
- Hecht F. Titanoniobate — Niobate — Tantalate. Doelters Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, Abt. 2, 1929.
- Holmquist P. Synthetische Studien über die Perowskit und Pyrochlorminerale. — Bull. Geol. Inst. Upsala, 1896—1897, Bd. 3, 1898.
- Lacroix A. Minéralogie de Madagascar. Paris, v. 1, 1922; v. II, 1932.
- Lokka L. Über Wilkit. — Bull. Commis. Geol. Finlande, № 82, 1928.
- Machatschki F. Zs. Krist., Bd. 2, 1930.
- Machatschki F. Die Pyrochlor-Romeit Gruppe. — Chemie der Erde, Bd. VII, 1932.
- Machatschki F. Kristallochemische Mineralformeln. — Cbl. Miner., A, № 3, 1941.
- Palache C, Berman H. a. Frondel C. Danas system of mineralogy. 7 ed., v. 1, 1944.
- Reuning E. Mikrolithvarietäten von Donkerhuk, Südwest Africa. — Chemie der Erde, Bd. VIII, H. 1—2, 1933.
- Strunz H. Mineralogische Tabellen. 2 Aufl. Leipzig, 1949.
- Sturdivant R. Zs. Krist., Bd. 75, 1930.
- Quill L. Über die Gitterdimensionen des Niobs, des Tantals und einiger Niobate und Tantalate. — Zs. anorg. u. allgem. Chemie, Bd. 208, H. 3, 1932.