

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA**

**TRANSFORMAÇÕES DE ORDEM-  
DESORDEM NO SISTEMA IXIOLITA-  
COLUMBITA-WODGINITA**

**Volmir Antonietti**

Dissertação realizada sob a orientação do  
Dr. Carlos Alberto dos Santos, apresentada  
ao Instituto de Física da UFRGS, em  
preenchimento parcial dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Física.

PORTO ALEGRE

Setembro de 2000

---

\* Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

para Eduardo e Joentina Mantelli Antonietti

# Agradecimentos

À Deus que permitiu que eu concluísse este trabalho;

Ao professor Dr. Carlos Alberto dos Santos pelo apoio, amizade e valorosa orientação neste trabalho e ao longo de minha vida acadêmica;

À professora Luci Irene Zawislak, pelo auxílio na realização de medidas e interpretação dos resultados;

Aos professores João Batista Marimon da Cunha e Lívio Amaral;

À Dra. Maria Adusumilli por ter cedido as amostras naturais utilizadas neste trabalho;

Ao amigo Éder Júlio Kinast pelo constante incentivo, auxílio e companheirismo;

A Jules Batista Soares, Leandro Kerber e Silvio Rutz da Silva pela agradável convivência no Laboratório Mössbauer;

Ao Otelo José Machado e a Maria Geci Wieliczko pela aquisição dos difratogramas de raios-X;

A todo o pessoal da biblioteca pela atenção e amizade;

Ao Dr. Nelson Ferreira, Marcelo Mattana e toda a equipe do setor de neurocirurgia do hospital São José;

A minha família (Jove, Léo, Abel, Dalva, Jania, Tamires e Laura) pelo carinho e compreensão;

Ao velho amigo Rafael Roco de Araújo pelo constante apoio;

Aos amigos que sempre estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e na descontração. Principalmente aos velhos companheiros de TOGA<sup>®</sup>;

**OBRIGADO!**

# Sumário

**Lista de Tabelas**

**Lista de Figuras**

**Lista de Abreviaturas e Siglas**

**Lista de Símbolos**

**Resumo**

**Abstract**

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Propriedades estruturais e magnéticas de óxidos do tipo <math>\text{FeNb}_2\text{O}_6</math> .....</b>	<b>4</b>
2.1	Ocorrência natural e síntese do sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$ .....	4
2.2	Propriedades estruturais do sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$ .....	7
2.3	Propriedades magnéticas do sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$ .....	11
<b>3</b>	<b>Transformações de Ordem - Desordem no Sistema Ixiolita - Columbita - Wodginita .....</b>	<b>13</b>
3.1	Introdução .....	13
3.2	Transformação Ixiolita-Columbita.....	13
3.3	Transformação Ixiolita-Wodginita .....	16
3.4	Transformação Columbita-Wodginita .....	17

<b>4 Materiais e Métodos .....</b>	<b>19</b>
4.1 Preparação e seleção das amostras .....	19
4.2 Difração de raios-X.....	20
4.3 Indexação e refinamento estrutural.....	22
4.4 Arranjo operacional para difratometria de raios-X .....	25
4.5 Espectroscopia Mössbauer.....	25
4.6 Arranjo Experimental para as Análises Mössbauer .....	29
<b>5 Resultados .....</b>	<b>32</b>
5.1 Difração de raios-X.....	32
5.2 Espectroscopia Mössbauer.....	42
<b>6 Discussão e Conclusões.....</b>	<b>49</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>56</b>
<b>Apêndice 1 -Cation ordering observed on <math>(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6</math>: A Mössbauer and X-ray study.....</b>	<b>62</b>
<b>Apêndice 2 -Iron oxidation and order-disorder in the <math>(\text{Fe}^{2+},\text{Mn})(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Fe}^{2+},\text{Mn})\text{Fe}^{3+}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_8</math> transition.....</b>	<b>67</b>

# Lista de Tabelas

2.1 - Parâmetros de rede para algumas amostras do tipo columbita.....	9
2.2 - Parâmetros hiperfinos para $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ .....	11
3.1 - Parâmetros de rede da ixiolita, columbita e wodginita (Grice et al., 1976). ....	17
4.1 - Análise realizada com microsonda da amostra $(\text{Mn, Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Composição química calculada, considerando seis oxigênios. ....	19
4.2 - Descrição de amostras e tratamentos térmicos utilizados. ....	20
5.1 - Indexação manual da amostra sintética $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ , a partir da microficha do composto $(\text{Fe, Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ (JCPDS n° 45-1360) .....	32
5.2 - Parâmetros resultantes do RE para $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ .....	34
5.3 - Parâmetros cristalográficos obtidos neste trabalho. PNH vac = amostra natural pulverizada tratada em vácuo; PNH ar = amostra natural pulverizada tratada em ar; NCH ar = fragmento em cristal da amostra natural tratada em ar; PSH ar = amostra sintética pulverizada tratada em ar. ....	36
5.4 - Parâmetros hiperfinos de todas as amostras. PNH vac = amostra natural pulverizada tratada em vácuo; PNH ar = amostra natural pulverizada tratada em ar; NCH ar = fragmento em cristal da amostra natural tratada em ar; PSH ar = amostra sintética pulverizada tratada em ar. $\Delta E_Q$ é a interação quadrupolar nos sítios do ferro, $\delta_{\text{Fe}}$ é o deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{-Fe}$ ; A é a ocupação dos sítios, dada pela área relativa dos espectros.....	43

# Lista de Figuras

2.1 - Diagrama de composição para amostras naturais do tipo columbita-tantalita e tapiolita (Moreau e Tramasure, 1965).....	5
2.2 - Diagrama de composição químicas de minerais dos tipos columbita-tantalita e tapiolita (Cerny et al., 1992a).....	6
2.3 - Amostras sintetizadas por Moreau e Tramasure (1965).....	7
2.4 - Estrutura cristalina da columbita (Fe,Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub> .....	8
2.5 - Distribuição dos octaedros em estruturas do tipo columbita (Graham et al., 1974).....	8
2.6 - Projeção ao longo do eixo c da estrutura da columbita: (a) distribuição dos octaedros (Fe, Mn)O <sub>6</sub> ; (b) distribuição dos octaedros (Nb, Ta)O <sub>6</sub> . (Drew, M. G. B., 1993) .....	9
2.7 - Dependência da interação quadrupolar com a temperatura, para FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Eibschütz et al., 1967).....	12
3.1 - Ilustração da transformação ixiolita-columbita: (a) ixiolita; (b) columbita parcialmente ordenada; (c) columbita ordenada. ....	14
3.2 - Diagrama a-c para um grupo de amostras naturais da família columbita (Ercit et al., 1994).....	15
3.3 - Ilustração das relações entre as estruturas da ixiolita, da columbita e da wodginita. ( Ercit et al., 1992a).....	16
3.4 - Seção idealizada da estrutura $\alpha$ -PbO <sub>2</sub> projetada ao longo do eixo a.....	18
4.1 - Ilustração da difração de raios-X incidentes sobre uma família de planos cristalinos regularmente espaçados (extraída de Cullity, 1959). ....	21
4.2 - Exemplo de um ajuste através do PF.....	24
4.3 - Diagrama esquemático do decaimento do <sup>57</sup> Co em <sup>57</sup> Fe. ....	27
4.4 - Representação esquemática dos níveis de energia e interações hiperfinas para o <sup>57</sup> Fe....	29
4.5 - Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer.....	30
4.6 - Criostato de N <sub>2</sub> utilizado para medidas em 80K.....	30

5.1 - Difratoograma da amostra sintética $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ , indexado manualmente. ....	33
5.2 - Difratoograma da amostra sintética $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ em temperatura ambiente.....	34
5.3 - Estrutura cristalina do tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ para a amostra $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$ : (a) octaedros no plano a-b; (b) plano b-c. ....	35
5.4 - Difratoograma da amostra natural $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ .....	37
5.5 - Difratoograma da amostra $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ aquecida em vácuo. ....	37
5.6 - Difratoograma da amostra $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ aquecida em ar. ....	38
5.7 - Difratoograma do fragmento de cristal da amostra $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ tratado em ar, (b) ampliação para melhor visualização das fases presentes e qualidade do ajuste.....	40
5.8 - Amostra $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ submetida a tratamento térmico em ar.....	41
5.9 - Espectros Mössbauer da amostra sintética $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ : (a) obtido em TA ; (b) obtido em NL.....	42
5.10- Espectro Mössbauer para amostra natural: (a) obtido em 300K; (b) obtido em 80K.....	44
5.11-Espectro Mössbauer para amostra natural $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ aquecida em vácuo: (a) obtido em 300K; (b) obtido em 80K.....	45
5.12-Espectro Mössbauer para: (a) amostra natural pulverizada tratada em ar. Espectro obtido em 300K; (b) como anteriormente, obtido em 80K. Círculos representam dados experimentais e a linha sólida, o ajuste teórico.....	46
5.13-Espectro Mössbauer de um fragmento da amostra natural aquecido em ar: (a) obtido em TA; (b) obtido em NL.....	47
5.14-Espectro Mössbauer da amostra $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ aquecida em ar: (a) em 300K; (b) em 80K. ....	48
6.1 - Partes representativas dos difratogramas de raio-X de todas as amostras.....	50
6.2 - Espectros Mössbauer da amostra natural: (a) virgem; (b) aquecida em vácuo; (c) aquecida em ar. ....	51
6.3 - Espectros Mössbauer em TA para os compostos $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ (Oliveira, 1989), $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ e $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$ . ....	52
6.4 - Diagrama resumindo os procedimentos e resultados.....	54

## Lista de Abreviaturas e Siglas

u. a. – unidades arbitrárias

DRX – Difração de Raios-X

EM – Espectroscopia Mössbauer

MR – Método Rietveld

IRB – Indexação das Reflexões de Bragg

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

PF – Programa FullProf

RE – Refinamento Estrutural

GCE – Gradiente de campo elétrico

PNHvac – amostra natural pulverizada tratada em vácuo

PNHar – amostra natural pulverizada tratada em ar

NCHar – fragmento da amostra natural tratada em ar

PSHar – amostra sintética pulverizada tratada em vácuo

TA – temperatura ambiente

NL – nitrogênio líquido

# Lista de Símbolos

$a, b, c$  – parâmetros de rede, medidos em Angstroms

$A$  – área relativa, fator de ocupação

$Asy_1, Asy_2, Asy_3$  – parâmetros de assimetria

$B_j$  – parâmetro isotrópico de temperatura para cada átomo

$B_{over}$  – fator de temperatura isotrópico geral

$d$  – distância interplanar

$f$  – fator Debye-Waller

$G_1, G_2$  – parâmetros de orientação preferencial

$g_N$  – fator de Landé nuclear

$H$  – campo hiperfino

$h, k, l$  – índices de Miller

$I_{hkl}$  – intensidade da reflexão com índices  $hkl$

$I_k(\text{calc})$  – intensidade integrada calculada da reflexão com índices  $hkl$  contida no índice  $k$

$I_k(\text{obs})$  – intensidade integrada “observada” da reflexão com índices  $hkl$  contida no índice  $k$

$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$  – comprimento de onda 1 e 2

$n$  – ordem de difração

$N_j$  – número de ocupação para cada átomo

$R_B$  – fator de Bragg

$s$  – fator de escala

$U, V, W$  – parâmetros de largura a meia altura

$V$  – volume da célula unitária, em  $\text{\AA}^3$

$x_j, y_j, z_j$  – posições atômicas do  $j$ -ésimo sítio atômico

$\langle x^2 \rangle$  – deslocamento quadrático médio

$y_i(\text{calc})$  – intensidade calculada na posição  $2\theta_i$

$y_i(\text{obs})$  – intensidade experimental na posição  $2\theta_i$

ZERO – zero da escala  $2\theta$

$\alpha, \beta, \gamma$  – parâmetros de rede, medidos em graus

$\Delta E_Q$  – desdobramento quadrupolar

$\delta_{\text{Fe}}$  – deslocamento isomérico em relação ao Fe metálico

$\eta$  – parâmetro de assimetria

$\lambda$  – comprimento de onda

$\Gamma$  – largura de linha

$\vec{\mu}$  – momento de dipolo magnético nuclear

$\rho_{(n)}$  – densidade de carga nuclear

$\theta$  – ângulo entre a direção de incidência do feixe de raios-X e o plano da amostra

$2\theta_i$  – a posição central do  $i$ -ésimo pico de Bragg

# Resumo

O mineral columbita-tantalita (muitas vezes chamado simplesmente columbita, para  $Nb > Ta$ , ou tantalita, para  $Nb < Ta$ ) é uma solução sólida do tipo  $AB_2O_6$  ( $A=Fe, Co, Mn, Mg, Ni$  e  $B=Ta, Nb$ ), pertencente ao grupo espacial  $Pbcn$  (estrutura ortorrômbica). Na fase ordenada o sistema apresenta uma superestrutura do tipo  $\alpha-PbO_2$ . Relacionados com este sistema temos os minerais wodginita, com a fórmula genérica  $ABC_2O_8$  ( $A=Mn, Fe^{2+}$   $B=Sn, Ti, Fe^{3+}, Ta$  e  $C=Ta, Nb$ ), e ixiolita  $MO_2$  ( $M=Mn, Sn, Fe, Ta, Nb$ ) que é uma subestrutura da columbita.

Fenômenos de ordem-desordem envolvendo estes minerais ainda apresentam questões em aberto. Sabe-se, por exemplo, que o ordenamento dos cátions na estrutura  $MO_2$  é possível se a célula unitária for aumentada: triplicando-a tem-se a estabilização da estrutura  $AB_2O_6$  quadruplicando-a tem-se a estrutura  $ABC_2O_8$ . Todavia, não se sabe se a ocorrência de uma ou outra rota depende de fatores geoquímicos ou de fatores cristalóquímicos.

Evolução térmica e fenômenos de ordem-desordem, investigados em uma manganotantalita natural parcialmente ordenada  $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$  e em uma ferrocolumbita sintética  $Fe(Nb,Ta)_2O_6$ , são relatados na presente dissertação. As amostras foram caracterizadas com o uso da difração de raios-X (DRX), através de refinamento estrutural com o programa FullProf. As propriedades químicas e magnéticas foram investigadas com o uso da Espectroscopia Mössbauer (EM).

Tratamento térmico em ar na amostra natural parcialmente ordenada leva a diferentes resultados dependendo da forma da amostra. Para amostra em pó a transformação manganotantalita-wodginita foi observada, com pequenas contribuições de  $(Fe,Mn)(Nb,Ta)O_4$  e  $(Nb,Ta)_2O_5$ . Para um fragmento de cristal o tratamento térmico produz a mistura de quatro fases, sendo a maior contribuição devido ao ordenamento da fase  $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$  presente no interior do cristal.  $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$  presente na superfície do cristal oxida-se, como no caso observado na amostra em pó. O tratamento térmico em ar, aplicado na ferrocolumbita sintética, gerou a transformação ferrocolumbita-ixiolita.

# Abstract

The mineral columbite-tantalite (sometimes referred to simply as columbite, for Nb>Ta, or tantalite, for Nb <Ta) is a solid solution of the AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> type (A = Fe, Co, Mn, Mg, Ni and B = Ta, Nb), belonging to the space group Pbcn (orthorhombic structure). In the ordered phase the system presents a superstructure of the type  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>. Related with this system there are the minerals wodginite, with the general formula ABC<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A = Mn, Fe<sup>2+</sup> B=Sn, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Ta and C = Ta, Nb), and ixiolite MO<sub>2</sub> (M = Mn, Sn, Fe, Ta, Nb) which is a columbite substructure. Some questions involving order-disorder phenomena in these minerals remain open. It is known, for example, that the AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> structure can be obtained by triplicating the MO<sub>2</sub> one, while quadruplicating MO<sub>2</sub> result in the stabilization of the ABC<sub>2</sub>O<sub>8</sub> structure. However, it is not known if the occurrence of one or another route depends on geochemical or crystallochemical factors.

Thermal evolution and order-disorder phenomena, investigated in one partially ordered natural manganotantalite (Mn,Fe)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and on an ordered synthetic ferrocolumbite Fe(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, are reported in the present dissertation. The sample characterizations were done by using X-ray powder diffraction (XRPD), through structural refinement with the program FullProf. The chemical and magnetic properties were investigated using Mössbauer spectroscopy (MS). Depending on the form of the sample, different transformations are observed when the partially ordered natural sample is submitted to Heat treatments. For powdered sample the transformation manganotantalite-wodginite was observed, with small contributions from (Fe,Mn)(Nb,Ta)O<sub>4</sub> and (Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. For a crystal fragment the thermal treatment produces the mixture of four phases, being the largest contribution due to the ordering of the bulk (Mn,Fe)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Surface (Mn,Fe)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> is oxidized, as in the case observed for the powdered sample. The thermal treatment in air, applied to the synthetic ferrocolumbite induces the ferrocolumbite-ixiolite transformation.

# 1 Introdução

Os minerais  $AB_2O_6$  (predominantemente  $A = Fe, Mn$  e  $B = Ta$  e  $Nb$ ) pertencentes aos grupos columbita-tantalita e tapiolita-mossita são as principais fontes de nióbio e tântalo, elementos de grande importância devido às suas aplicações em produtos de alta tecnologia nas áreas de microeletrônica, magnetismo e metalurgia (aços especiais, capacitores, componentes para vácuo e fios cirúrgicos). Tanto os elementos  $Nb$  e  $Ta$ , quanto os minerais mencionados acima apresentam grande similaridades químicas, induzindo equívocos em diversas análises relatadas na literatura.

Por exemplo, mesmo em edições atualizadas de livros clássicos de mineralogia, como Dana et al. (1993), informa-se que estes minerais constituem uma solução sólida contínua. Um equívoco grosseiro, uma vez que um composto ortorrômbico (columbita-tantalita) não poderia formar solução sólida com um tetragonal (tapiolita-mossita).

Uma hipótese mais razoável é que existam dois tipos de soluções sólidas para o sistema  $(Fe, Mn)(Ta, Nb)_2O_6$ . Uma ortorrômbica, com grupo espacial  $Pbcn$  (série columbita-tantalita) e a outra com sistema tetragonal (série tapiolita-mossita), com grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

A série tetragonal tem como membros finais a tapiolita ( $FeTa_2O_6$ ) e a mossita ( $FeNb_2O_6$ ), enquanto que tantalita ( $FeTa_2O_6$ ) e columbita ( $FeNb_2O_6$ ) são os membros finais da série ortorrômbica. Porém, a existência dessas duas séries em toda faixa de substituição é questionável (Clark et al., 1978; Wise et al., 1996), pois jamais foram descobertos os minérios  $FeTa_2O_6$  com estrutura ortorrômbica, ou  $FeNb_2O_6$  com estrutura tetragonal.

Além do trabalho de Aruga et al. (1985), no qual é relatada a obtenção de uma amostra  $FeNb_2O_6$  com estrutura tetragonal, não há na literatura qualquer trabalho sobre a obtenção da mossita e da tantalita. Ainda em relação ao trabalho de Aruga et al. (1985), Wise et al. (1996) afirmam que as condições utilizadas para sintetizar o composto dificilmente poderiam ser encontrados na natureza. Clark et al. (1978) sugerem que os limites de solubilidade destas séries dependem fortemente das condições de cristalização, tanto para amostras sintéticas como naturais.

Conforme discussão apresentada nos Capítulos 2 e 3, os compostos da série ortorrômbica cristalizam-se com a estrutura  $Pbcn$ , tendo como subestrutura a ixiolita, um

composto com fórmula genérica  $MO_2$  (preponderante,  $M = Mn, Fe, Ta, Nb$ ). Como será mostrado no Capítulo 3, o ordenamento dos cátions na estrutura  $MO_2$  é possível desde que o tamanho da célula unitária seja aumentado. Para satisfazer restrições de simetria nestes processos, duas alternativas são possíveis. Na primeira a célula unitária  $MO_2$  é triplicada, gerando a estrutura Pbcn. Na Segunda alternativa a célula é quadruplicada, gerando uma estrutura C2/c, com fórmula do tipo  $ABC_2O_8$  ( $A = Mn, Fe^{+2}$ ;  $B = Sn, Ti, Fe^{+3}, Ta$ ;  $C = Ta, Nb$ ), conhecida como wodginita. Por esta razão, compostos  $AB_2O_6$  e  $ABC_2O_8$  desordenados podem ser erroneamente identificados como um composto  $MO_2$ . Este fato produziu um considerável número de erros conceituais e experimentais, relatados durante as últimas três décadas. Por exemplo, foram usadas experiências de aquecimento para distinguir estes materiais, com a suposição geralmente aceita que um aquecimento do mineral ixiolita revelaria um padrão de difração de raios-X da wodginita, enquanto que o aquecimento de uma columbita desordenada (incorretamente chamada pseudo-ixiolita) geraria o ordenamento desta columbita caracterizada por picos de reflexão de superestrutura. Porém, cálculos de padrões difratométricos da manganocolumbita  $MnNb_2O_6$ , completamente ordenada, apresentaram baixas intensidades para as reflexões de superestrutura,  $I_{200}$  e  $I_{110}$ , isto é  $I_{200} / I_{311} = 0.096$  e  $I_{110} / I_{311} = 0.030$  (Wenger et al., 1991). Assim, é difícil distinguir entre  $MO_2$  e  $AB_2O_6$  parcialmente ordenado por meio de difração de raios-X.

Além disso, tanto a forma da amostra quanto o tipo de tratamento térmico devem ser cuidadosamente considerados. Tratamentos em ar, em uma atmosfera redutora, ou em vácuo, certamente produzirão reações diferentes. Também, tratamentos em um fragmento de cristal ou em uma amostra em pó em ar irão produzir diferentes efeitos de oxidação, porque para a amostra em pó a superfície disponível para oxidação é maior.

É objetivo da presente dissertação abordar essa questão de ordem-desordem e oxidação em compostos da série columbita-tantalita. Uma amostra natural rica em Mn, classificada como manganotantalita, e uma ferrocolumbita sintética foram utilizadas para esta investigação. No Capítulo 4 são descritos o processo de seleção da amostra natural e o método de preparação da amostra sintética, bem como as técnicas de análise utilizadas, i.e., difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Mössbauer (EM).

Como é do conhecimento de todos que trabalham em física experimental, a DRX é uma técnica adequada para identificação estrutural e verificação das fases presentes em diversos tipos de materiais. No presente trabalho esta técnica foi usada também para a realização de refinamento estrutural através do método Rietveld (MR). Por outro lado, como

será demonstrado no Capítulo 5 (Resultados) a EM além de cumprir papel semelhante ao da DRX no que diz respeito à identificação química de fases, é uma técnica que substitui, com larga vantagem, a DRX na identificação de transições de ordem-desordem nessa família de minerais. Esta vantagem é uma consequência da grande sensibilidade das interações hiperfinas em relação ao ambiente próximo ao isótopo Mössbauer, no presente caso, íons de  $^{57}\text{Fe}$ . O uso da EM é ainda mais relevante quando se trata de distinguir entre ixiolita e columbita, porque no primeiro composto a valência do Fe é 3+, enquanto que na columbita a valência é 2+.

Os resultados apresentados no Capítulo 5 constituem detalhamentos de trabalhos já publicados (Zawislak et al., 1997; dos Santos et al., 1999).

Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as discussões, considerações finais e conclusões.

## 2 Propriedades estruturais e magnéticas de óxidos do tipo $\text{FeNb}_2\text{O}_6$

### 2.1 Ocorrência natural e síntese do sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$

O grupo mineral columbita-tantalita possui uma fórmula genérica do tipo  $\text{AB}_2\text{O}_6$ . Onde a ocorrência natural mais freqüente tem composição do tipo  $(\text{Fe}^{+2}, \text{Mn}^{+2})(\text{Ta}^{+5}, \text{Nb}^{+5})_2\text{O}_6$ , com diferentes proporções Fe/Mn e Ta/Nb, mas é bastante comum o surgimento de traços e pequenas concentrações dos elementos  $\text{Sn}^{+4}$ ,  $\text{Zr}^{+4}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{W}^{+6}$ , Y e  $\text{Ti}^{+4}$ . Os membros deste grupo são geralmente subdivididos com base nos elementos predominantes dos sítios A e B; amostras onde há uma predominância do cátion Nb no sítio B podem ser chamadas simplesmente como columbitas, e àquelas onde há uma concentração maior de Ta no sítio B são chamadas simplesmente como tantalitas. Há também outro tipo de denominação, onde os termos tantalita e columbita são antecidos por prefixos baseados no cátion com maior concentração do sítio A. Assim, temos como principais representantes destes grupos os minerais ferrocolumbita  $(\text{Fe} > \text{Mn})(\text{Ta} < \text{Nb})_2\text{O}_6$ , ferrotantalita  $(\text{Fe} > \text{Mn})(\text{Ta} > \text{Nb})_2\text{O}_6$ , manganocolumbita  $(\text{Mn} > \text{Fe})(\text{Ta} < \text{Nb})_2\text{O}_6$  e manganotantalita  $(\text{Mn} > \text{Fe})(\text{Ta} > \text{Nb})_2\text{O}_6$ .

Essas composições químicas podem ser representadas por um diagrama definido pelos extremos da solução sólida: ferrocolumbita ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ), ferrotantalita ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ), manganocolumbita ( $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ) e manganotantalita ( $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ).

A Figura 2.1 mostra um diagrama desse tipo obtido por Moreau e Tramsure (1965), com as composições químicas mais freqüentes para amostras naturais. De acordo com os resultados destes autores é possível visualizar um campo definido pelos pontos ABCDE como sendo a região de maior freqüência para columbita-tantalita. O diagrama apresenta também uma região definida pelo canto superior direito ( $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ ) e pela linha AB, onde há predominância de compostos tetragonais. Aparentemente, os compostos  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  formam uma solução sólida (ortorrômbica) contínua em toda a faixa de substituição de Fe por Mn, o mesmo acontecendo com  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  em toda faixa de substituição de Ta por

Nb. Por outro lado, são evidentes os intervalos de imiscibilidade nas linhas  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  -  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  e  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$  -  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ .

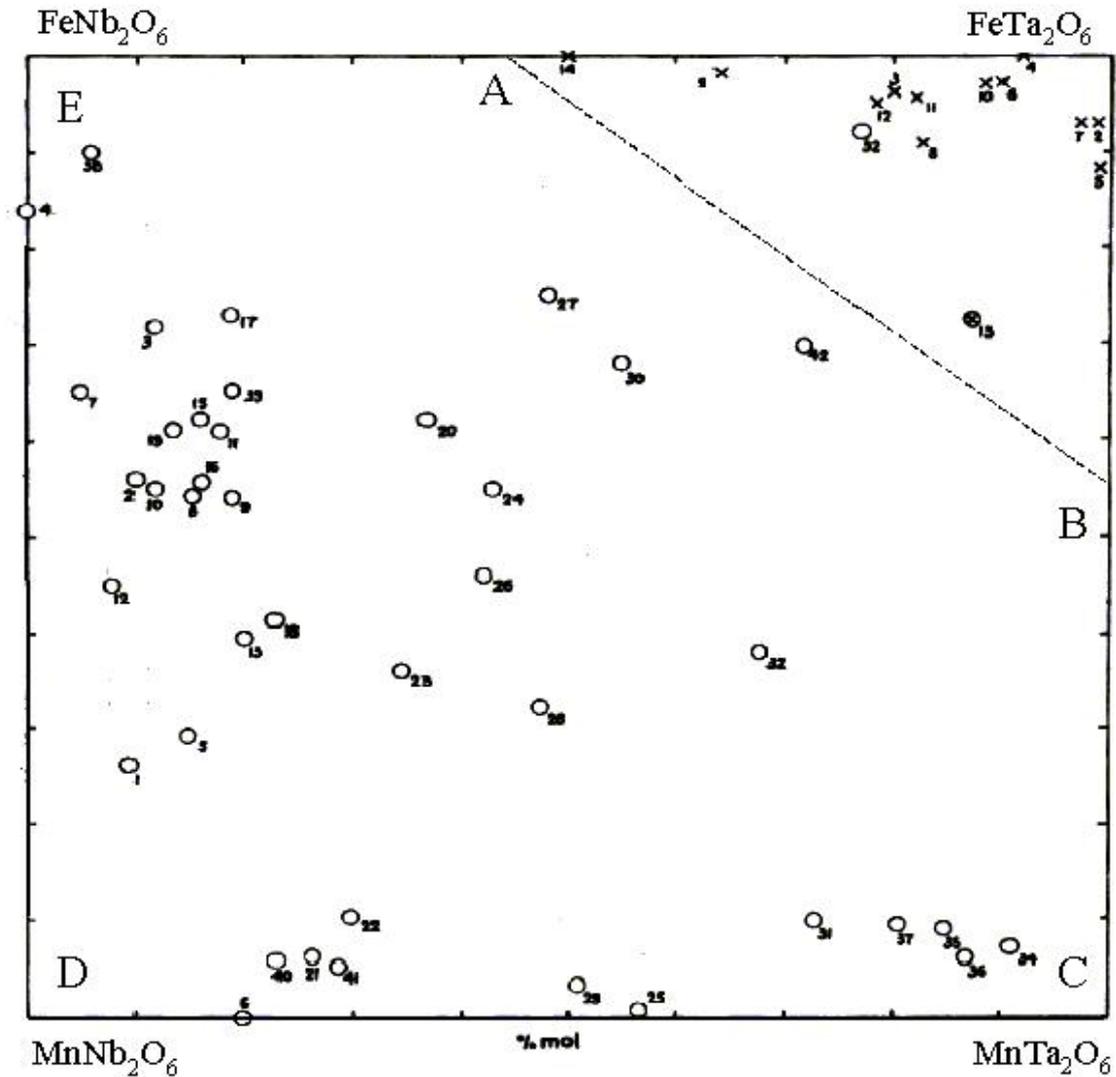


Figura 2.1 - Diagrama de composição para amostras naturais do tipo columbita-tantalita e tapiolita (Moreau e Tramasure, 1965). Os símbolos o e x representam, respectivamente, columbita e tapiolita.

Utilizando um número maior de amostras naturais Cerny et al. (1992a) obtiveram um diagrama semelhante, como pode ser visto na Figura 2.2. Excetuando-se algumas amostras tetragonais (limitadas, na figura, por uma elipse) uma região de imiscibilidade é claramente definida pelas linhas tracejadas.

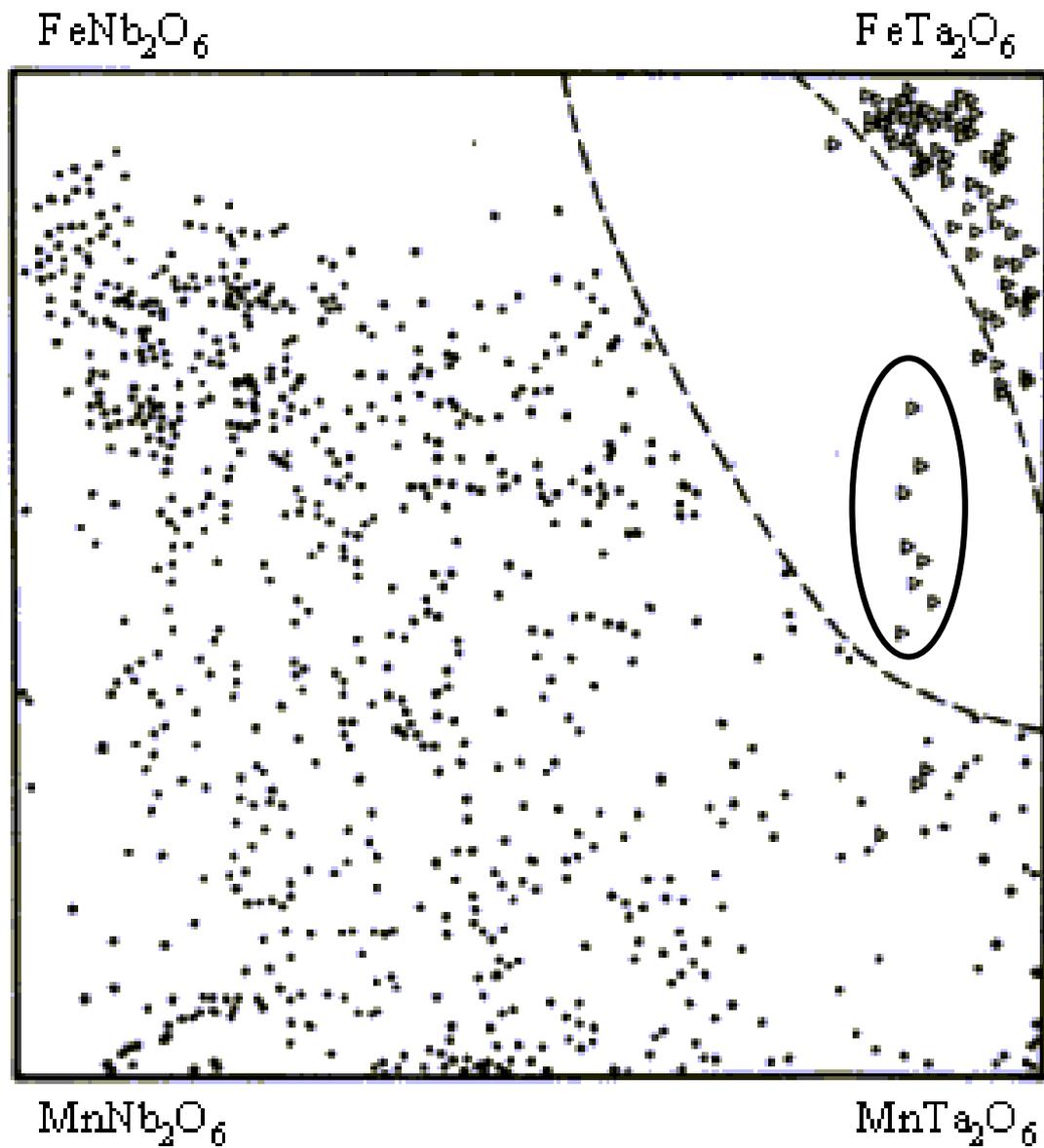


Figura 2.2 - Diagrama de composição químicas de minerais dos tipos columbita-tantalita e tapiolita (Cerny et al., 1992a). Os símbolos  $\Delta$  e  $\bullet$  representam, respectivamente tapiolita e columbita.

Para o caso de amostras sintéticas Moreau e Tramasure (1965) publicaram o diagrama apresentado na Figura 2.3.

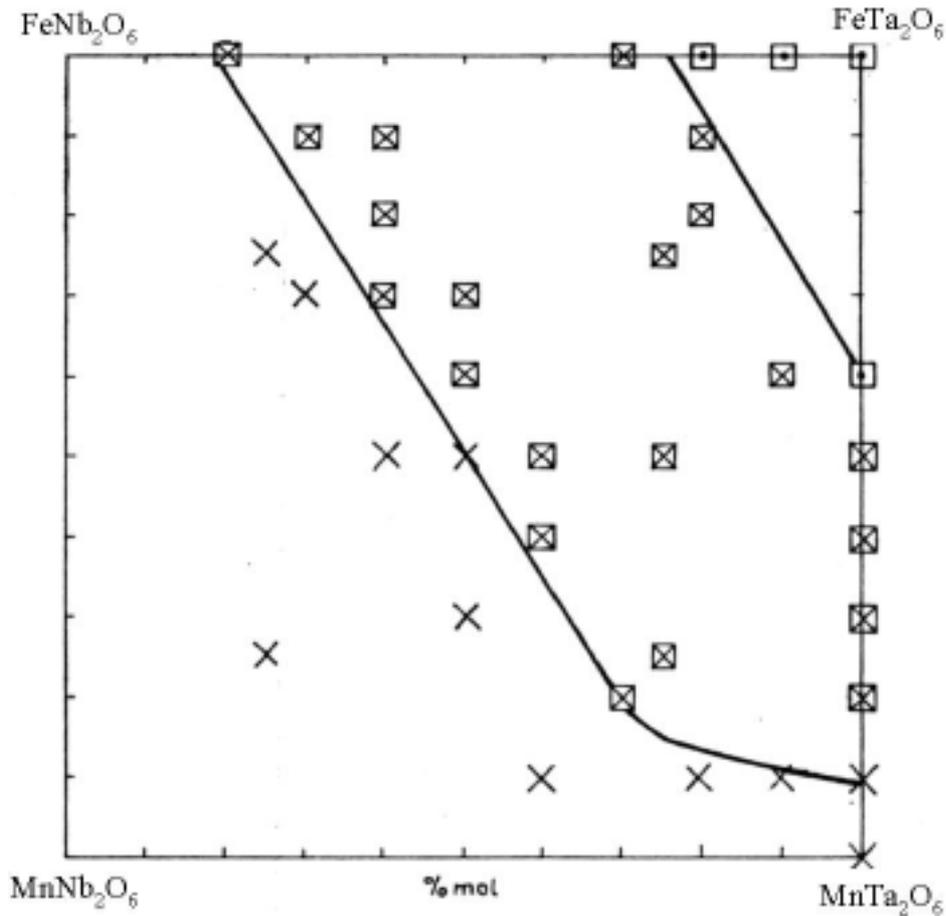


Figura 2.3 - Amostras sintetizadas por Moreau e Tramasure (1965). Os símbolos  $\square$  e X representam, respectivamente tapiolita e columbita.

Também neste caso é evidente a região de imiscibilidade, embora com limites mais amplos do que no caso de amostras naturais.

Portanto  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  formam uma solução sólida em toda faixa de substituição de Fe por Mn, o mesmo ocorrendo para o sistema  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  -  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  para a substituição de Nb por Ta.

## 2.2 Propriedades estruturais do sistema $\text{AB}_2\text{O}_6$

Conforme Graham et al. (1974) os parâmetros de rede para a columbita foram determinados pela primeira vez por Sturdivant, em 1930. Posteriormente, Grice et al. (1976) realizaram refinamento estrutural e obtiveram  $a = 14,413 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,760 \text{ \AA}$  e  $c = 5,084 \text{ \AA}$ , sendo

a estrutura indexada ao grupo espacial Pbcn. A partir desses dados estruturais, obtivemos a Figura 2.4.

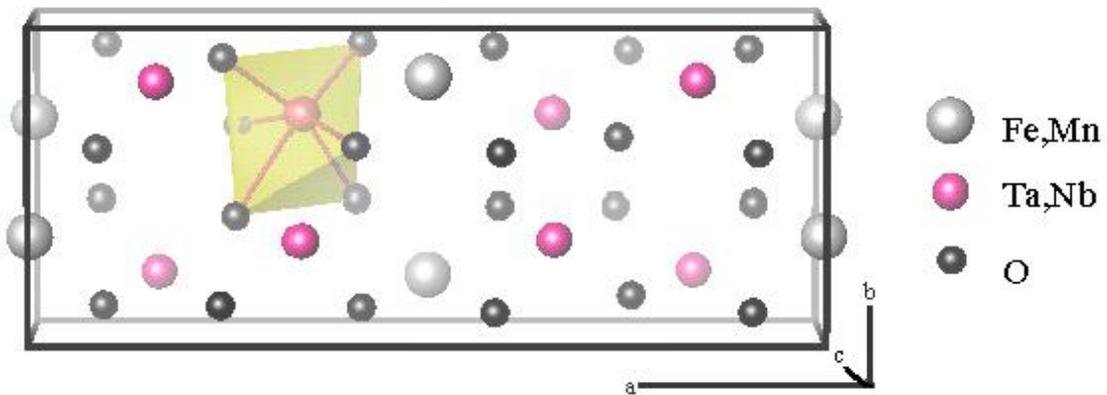


Figura 2.4 - Estrutura cristalina da columbita  $(\text{Fe,Mn})(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ .

Esta estrutura cristalina consiste numa cadeia em zig-zag ao longo do eixo c de octaedros do tipo  $\text{MO}_6$ , unidos por uma de suas arestas conforme ilustra a Figura 2.5. No centro dos octaedros estão os cátions Fe, Mn, Nb e Ta. A Figura 2.6 mostra outras representações ilustrando a distribuição dos octaedros.

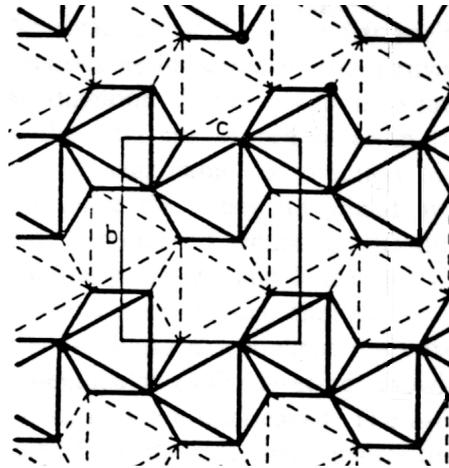


Figura 2.5 - Distribuição dos octaedros em estruturas do tipo columbita (Graham et al., 1974).

Em substâncias naturais os processos de substituição estudados por Ercit et al. (1994) e Cerny et al. (1998) demonstram que geralmente ocorre o surgimento de  $\text{Ti}^{4+}$  e  $\text{W}^{6+}$  em substituição a Nb e Ta no sítio B, e também a ocorrência de  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Sc}^{3+}$  tanto no sítio A como no B. Ca e Mg também podem substituir Fe e Mn.

A composição química e os parâmetros de rede de algumas amostras naturais e sintéticas são mostrados na Tabela 2.1.

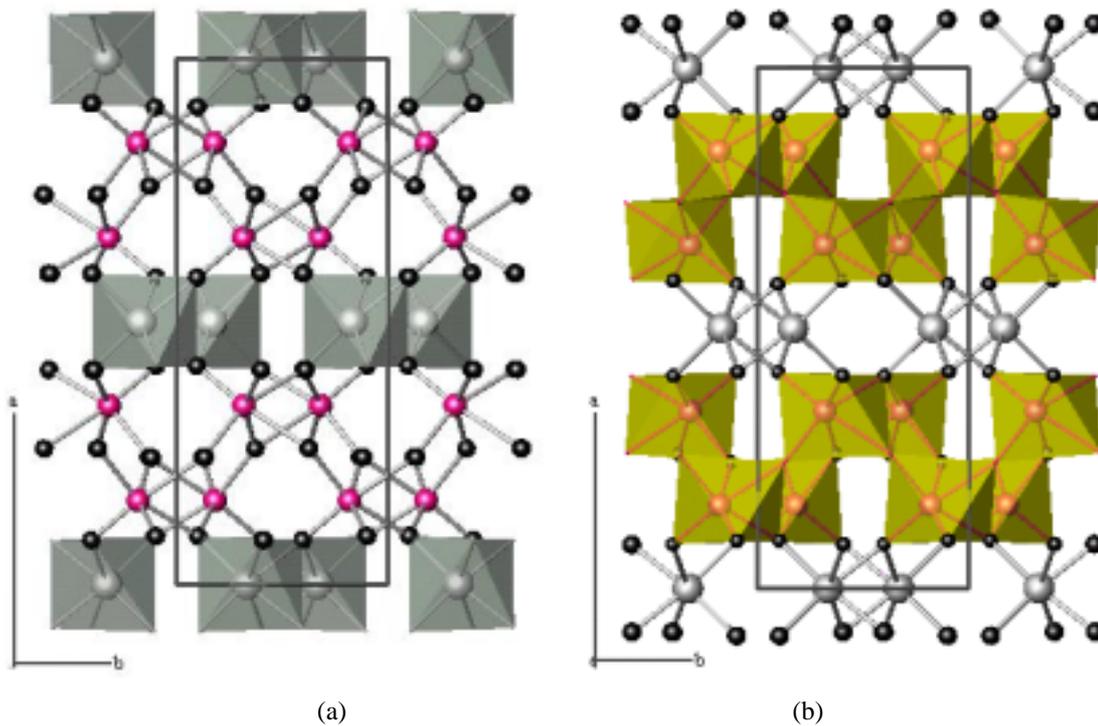


Figura 2.6 - Projeção ao longo do eixo c da estrutura da columbita: (a) distribuição dos octaedros (Fe, Mn) $O_6$ ; (b) distribuição dos octaedros (Nb, Ta) $O_6$ , (Drew, M. G. B., 1993).

Tabela 2.1 - Parâmetros de rede para algumas amostras do tipo columbita. Dados extraídos das referências: (1) Yaeger et al. (1977); (2) Wenger et al. (1991); (3) Wise et al (1985); (4) Mulja et al. (1996); (5) Ercit et al. (1994); (6) Adusumilli (1976).

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Referência
FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,263	5,7318	5,0378	411,85	1
(Mn <sub>0,28</sub> Fe <sub>0,68</sub> Ti <sub>0,06</sub> )(Ta <sub>0,5</sub> Nb <sub>1,5</sub> )O <sub>6</sub>	14,221	5,727	5,102	415,52	2
(Mn <sub>0,34</sub> Fe <sub>0,64</sub> Ti <sub>0,07</sub> )(Ta <sub>0,49</sub> Nb <sub>1,46</sub> )O <sub>6</sub>	14,233	5,724	5,104	415,82	2
(Fe <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> )Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,356	5,7485	5,0691	418,33	3
(Mn <sub>0,65</sub> Fe <sub>0,35</sub> )Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,415	5,7609	5,0872	422,44	3
MnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,440	5,7661	5,093	424,05	3
(Fe <sub>0,753</sub> Mn <sub>0,209</sub> )(Ta <sub>0,113</sub> Nb <sub>1,881</sub> )O <sub>6</sub>	14,2579	5,7347	5,1013	417,11	4
(Fe <sub>0,644</sub> Mn <sub>0,375</sub> )(Ta <sub>0,089</sub> Nb <sub>1,874</sub> )O <sub>6</sub>	14,2759	5,7397	5,0953	417,51	4
(Fe <sub>0,205</sub> Mn <sub>0,768</sub> )(Ta <sub>1,908</sub> Nb <sub>0,067</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	14,2315	5,776	5,1534	423,62	4
(Fe <sub>2,58</sub> Mn <sub>0,97</sub> )(Ta <sub>0,37</sub> Nb <sub>7,15</sub> Ti <sub>0,50</sub> )O <sub>24</sub>	14,182	5,722	5,107	414,43	5
(Fe <sub>1,47</sub> Mn <sub>2,19</sub> Sc <sub>0,13</sub> )(Ta <sub>0,47</sub> Nb <sub>6,81</sub> Ti <sub>0,74</sub> )O <sub>24</sub>	14,274	5,732	5,109	418,01	5
(Fe <sub>0,122</sub> Mn <sub>0,825</sub> )(Ta <sub>0,295</sub> Nb <sub>1,680</sub> )O <sub>6</sub>	14,3059	5,7447	5,1345	421,97	4
(Fe <sub>0,44</sub> Mn <sub>0,51</sub> )(Ta <sub>0,58</sub> Nb <sub>1,36</sub> )O <sub>6</sub>	14,074	5,698	5,128	411,23	6
(Fe <sub>0,66</sub> Mn <sub>0,3</sub> )(Ta <sub>0,96</sub> Nb <sub>0,098</sub> )O <sub>6</sub>	14,097	5,698	5,1	409,65	6
(Fe <sub>0,57</sub> Mn <sub>0,43</sub> )(Ta <sub>1,76</sub> Nb <sub>0,06</sub> Ti <sub>0,14</sub> )O <sub>6</sub>	14,170	5,698	5,128	414,03	6

A substituição de  $\text{Fe}^{2+}$  por  $\text{Mn}^{2+}$  geralmente causa um aumento nas dimensões da célula unitária. Por exemplo,  $V = 411,85 \text{ \AA}^3$  para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $V = 422,4 \text{ \AA}^3$  para  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  (Wenger et al.,1991). Já a substituição de Nb por Ta tem uma influência bem menor nos parâmetros de rede mas também gera um aumento no volume da célula unitária ( $V = 422,4 \text{ \AA}^3$  para  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  e  $V = 424,05 \text{ \AA}^3$  para  $\text{MnTa}_2\text{O}_6$ ).

Por outro lado inclusão de Ti ou Sn na estrutura da columbita causa a diminuição de seus parâmetros de rede. Já a presença de Sc causa o aumento nos parâmetros a e b e não afeta o parâmetro c (Ercit et al. 1995).

Expressões analíticas para os parâmetros de rede de amostras naturais ordenadas mostrando a influência dos elementos substitucionais e impurezas são apresentadas abaixo (Ercit et al., 1995).

$$a_0 = 14,258 + \frac{0,166Mn}{(Mn + Fe)} + \frac{0,0072Ta}{(Ta + Nb)} - 0,06Ti - 0,02Sn + 0,05Sc \quad (2.1)$$

$$b_0 = 5,7296 + \frac{0,031Mn}{(Mn + Fe)} + \frac{0,0024Ta}{(Ta + Nb)} - 0,024Ti - 0,009Sn + 0,02Sc \quad (2.2)$$

$$c_0 = 5,0495 + \frac{0,033Mn}{(Mn + Fe)} + \frac{0,011Ta}{(Ta + Nb)} - 0,004Ti \quad (2.3)$$

Os símbolos atômicos representam o número de átomos por célula unitária destes elementos, e  $a_0$ ,  $b_0$  e  $c_0$  representam os valores (em angstroms) dos parâmetros de rede de amostras ordenadas.

Os fenômenos de ordem-desordem (discutidos no Capítulo 3), comuns nesta família de compostos, também podem alterar as dimensões da célula unitária assim como as distorções nos octaedros de coordenação. Wenger et al. (1991) também investigaram esta questão e mostraram que em uma columbita-tantalita natural parcialmente ordenada, o octaedro  $\text{FeO}_6$  é mais distorcido que o octaedro  $\text{NbO}_6$ .

Além das questões estruturais mencionadas acima, esses materiais despertam interesse por causa das suas propriedades magnéticas, algumas das quais serão discutidas a seguir.

## 2.3 Propriedades magnéticas do sistema $AB_2O_6$

Existem poucos trabalhos sobre as propriedades magnéticas no sistema ortorrômbico  $AB_2O_6$ , limitando-se, pelos nossos conhecimentos, aos compostos  $FeNb_2O_6$ ,  $CuNb_2O_6$  e  $CoNb_2O_6$ .

Análises de magnetização e susceptibilidade magnética em monocristais demonstraram que o composto ortorrômbico  $FeNb_2O_6$ , paramagnético à temperatura ambiente, apresenta um ordenamento antiferromagnético à temperatura de Néel de 5,5K (Yaeger et al., 1977). Eibschütz et al. (1967) e Yaeger et al. (1978) realizaram estudos Mössbauer e obtiveram resultados consistentes, entre os quais cabe destacar: (a) o deslocamento isomérico é praticamente independente da temperatura (Tabela 2.2); (b) o desdobramento quadrupolar apresenta uma forte dependência da temperatura (Tabela 2.2 e Figura 2.7).

Tabela 2.2 - Parâmetros hiperfinos para  $FeNb_2O_6$ . Dados entre 1,9 e 15K obtidos por Yaeger et al. (1978), enquanto o resultado obtido em 300 K foi publicado por Eibschütz et al. (1967).

Temperatura	Parâmetros hiperfinos		
	$\delta_{Fe}$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	H (kG)
1,9K	1,27	2,41	34,6
4,2K	1,27	2,41	28,6
5,2K	1,26	2,40	
5,9K	1,27	2,44	
10,1K	1,26	2,45	
15,0K	1,26	2,47	
300K	1,26	1,70	

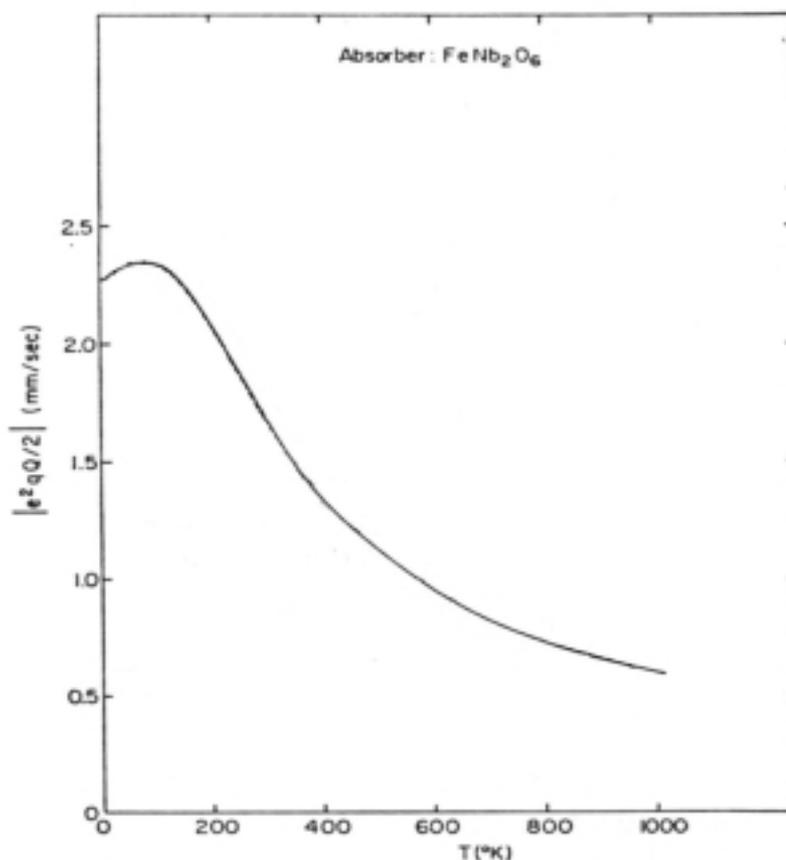


Figura 2.7 - Dependência da interação quadrupolar com a temperatura, para FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (Eibschütz et al., 1967).

Na columbita-tantalita natural analisada por Wenger et al. (1991), o espectro Mössbauer foi ajustado com dois dubletos quadrupolares típicos de Fe<sup>2+</sup> em coordenação octaedral. Os autores atribuíram ao ferro presente no octaedro TaO<sub>6</sub> o quadrupolo maior ( $\Delta E_Q = 2,37$  mm/s) e ao ferro presente no octaedro FeO<sub>6</sub> o quadrupolo menor ( $\Delta E_Q = 1,64$  mm/s).

O composto CuNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, estudado por Drew et al. (1993), apresenta um comportamento antiferromagnético unidimensional obedecendo a lei de Curie para temperaturas acima de 225K, sendo que para temperaturas entre 225K e 50K obedece a lei de Curie-Weiss com um máximo na susceptibilidade em torno de 20K.

Outro composto ortorrômbico cujas propriedades magnéticas já foram investigadas (CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) apresenta um curioso comportamento, ainda inexplicável (Hanawa et al., 1992). Ele é paramagnético até temperaturas da ordem de 2,9 K, quando apresenta uma transição ferromagnética. Depois, por volta de 1,9K, ele perde sua propriedade ferromagnética.

## 3 Transformações de Ordem - Desordem no Sistema Ixiolita - Columbita - Wodginita

### 3.1 Introdução

Fenômenos de ordem-desordem são bastante comuns em diversos tipos de materiais, constituindo uma extensa literatura. Uma revisão detalhada dessa área do conhecimento está fora do alcance deste Capítulo, razão pela qual apenas os aspectos pertinentes ao sistema ixiolita-columbita-wodginita serão aqui discutidos.

Como sugere a denominação, um processo de ordem-desordem implica na transformação de uma estrutura desordenada em uma estrutura ordenada, ou vice-versa. Existem dois tipos básicos de transformação ordem-desordem. No primeiro tipo, as estruturas pertencem ao mesmo grupo espacial. Neste caso, geralmente a difração de raios-X indica facilmente a transformação através do surgimento das reflexões de superestrutura. No segundo tipo, a estrutura desordenada e a estrutura ordenada pertencem a grupos espaciais diferentes, dificultando, de um lado a identificação do caráter da transformação, mas facilitando, de outro lado, a verificação da sua ocorrência.

Veremos a seguir que estes dois tipos de transformações existem no sistema ixiolita-columbita-wodginita.

### 3.2 Transformação Ixiolita-Columbita

Já sabemos que a ixiolita é uma estrutura desordenada do tipo  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>, com composição química MO<sub>2</sub> (preponderantemente M = Fe, Mn, Ta, Nb), e pertencente ao grupo espacial Pbcn. A columbita pertence ao mesmo grupo espacial da ixiolita, mas apresenta uma

estrutura ordenada, e composição do tipo  $AB_2O_6$  ( $A = Fe, Mn$ ;  $B = Ta, Nb$ ). Diz-se que a ixiolita é uma subestrutura da columbita (Nickel et al., 1963a), ou que a columbita é uma superestrutura da ixiolita. Isto é, a ixiolita transforma-se na columbita (ou vice-versa) através de um processo de ordem-desordem. Do ponto de vista químico podemos imaginar a transformação ixiolita-columbita através de uma reação do tipo



Isto é, a columbita é obtida através da triplicação da célula unitária da ixiolita. Estruturalmente isto pode ser ilustrado através das figuras abaixo, onde se vê que na columbita ordenada, camadas de cátions A em  $x = 0$  e  $x = 1/2$  são separados por duas camadas de cátions B em  $x = 1/6$  e  $x = 2/6$ .

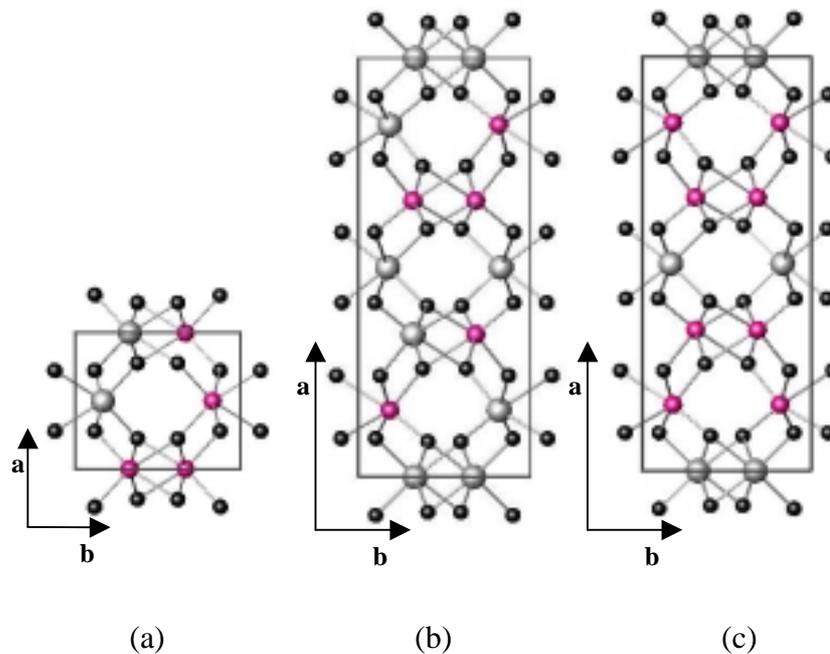


Figura 3.1- Ilustração da transformação ixiolita-columbita: (a) ixiolita; (b) columbita parcialmente ordenada; (c) columbita ordenada.

Do ponto de vista estrutural, não há qualquer diferença entre a ixiolita e a columbita desordenada. Esse fato provocou, durante muito tempo, uma intensa polêmica na literatura (Nickel et al., 1963a, 1963b; Cerny e Ercit, 1985; Wenger et al., 1991; Cerny et al., 1992; Ercit et al., 1992a, 1992b; Ercit et al., 1995.), até que o mineral ixiolita foi reconhecido como tal, e não como uma columbita desordenada. Para dificultar a discussão, uma das principais

características do processo de ordem-desordem entre estrutura do mesmo grupo espacial, isto é o surgimento das reflexões de superestrutura nos difratogramas de raios-X, tem pouca importância nesses materiais.

Como discutido no Capítulo de introdução, Wenger et al. (1991) obtiveram, para a manganocolumbita ordenada,  $I_{200}/I_{311} = 0,096$  e  $I_{110}/I_{311} = 0,030$ . Portanto, uma columbita parcialmente ordenada pode ser confundida com uma ixiolita, se a análise for feita apenas através da DRX. No Capítulo de resultados mostraremos que a Espectroscopia Mössbauer pode ser uma alternativa para a identificação do ordenamento estrutural, mas na literatura, a DRX é praticamente a única técnica utilizada para isso. O principal esforço tem se concentrado na determinação de índices que caracterizem o grau de ordem das amostras naturais. Entre os mais conhecidos, destaca-se o parâmetro de ordem de Ercit, dado pela fórmula

$$\text{Ordem } (\pm 5\%) = 1727 - 941,6(c - 0,2329a), \quad (3.2)$$

onde  $a$  e  $c$  representam os parâmetros de rede da amostra analisada. Da expressão acima conclui-se que o grau de ordem de uma columbita cresce com o aumento de  $a$  e com a diminuição de  $c$ , como ilustra a Figura 3.2.

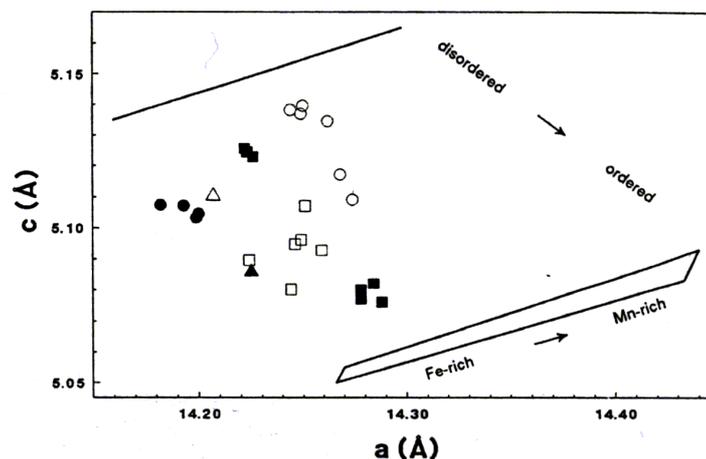


Figura 3.2 - Diagrama a-c para um grupo de amostras naturais da família columbita (Ercit et al., 1994).

A Figura 3.2 também ilustra outro resultado interessante, isto é columbita rica em Mn geralmente é mais ordenada do que aquelas ricas em Fe.

### 3.3 Transformação Ixiolita-Wodginita

Como sabemos, a wodginita é uma estrutura monoclínica pertencente ao grupo espacial C2/c ( Ferguson et al., 1976), com fórmula química do tipo  $ABC_2O_8$  ( $A = Mn, Fe^{2+}$ ;  $B = Fe^{3+}, Ta$ ;  $C = Ta, Nb$ ). Esta estrutura também pode ser obtida a partir do ordenamento da ixiolita. Do ponto de vista químico, a reação pode ser do tipo



Isto é, a wodginita é obtida através da quadruplicação da célula unitária da ixiolita. Do ponto de vista estrutural, uma ilustração simples das reações (3.1) e (3.3) é apresentada na Figura 3.3.

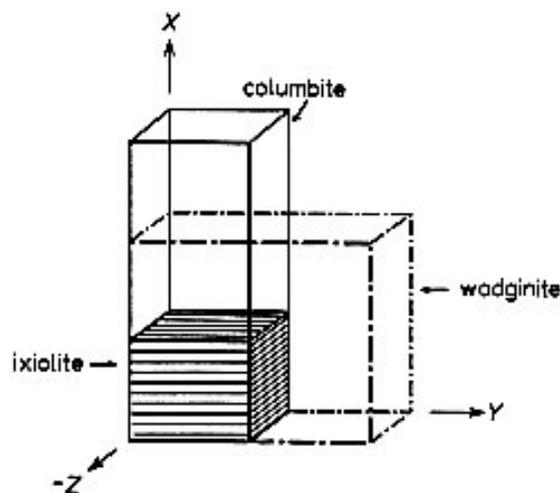


Figura 3.3- Ilustração das relações entre as estruturas da ixiolita, da columbita e da wodginita. ( Ercit et al., 1992a).

Uma seção reta idealizada, ao longo do eixo cristalográfico  $a$ , para a estrutura  $\alpha\text{-PbO}_2$ , é esquematizada na Figura 3.4. A, B e C referem-se aos cátions da fórmula  $ABC_2O_8$  da wodginita. Os octaedros que ocupam o mesmo nível são mostrados com linhas cheias; aqueles que ocupam o nível logo abaixo são mostrados com linhas tracejadas. As células da columbita e ixiolita são representadas pelo retângulo (1), enquanto que a célula da wodginita está

representada pelo retângulo (2). Verifica-se que camadas de cátions C na estrutura da wodginita são intercaladas por camadas de cátions A e B.

Os parâmetros de rede mais frequentemente encontrados na literatura são similares aos apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Parâmetros de rede da ixiolita, columbita e wodginita (Grice et al., 1976).

Parâmetros	Ixiolita	Columbita	Wodginita
a(Å)	4,8	14,4	9,5
b(Å)	5,8	5,8	11,5
c(Å)	5,2	5,1	5,1
$\beta(^{\circ})$	90	90	91
V(Å <sup>3</sup> )	140	423	556
Grupo esp.	Pbcn	Pbcn	C2/c

### 3.4 Transformação Columbita-Wodginita

Tendo em conta as transformações ixiolita-columbita e ixiolita-wodginita, é de se estranhar o fato de que a literatura a respeito da transformação columbita-wodginita seja tão escassa. Aparentemente, Turnock (1966) foi o primeiro a apresentar algum resultado referente a esta questão, quando relatou que a wodginita  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$  pode ser sintetizada em ar apenas enquanto houver suficiente Mn para ocupar o sítio A, e não é formada na ausência de  $\text{Fe}^{3+}$ . Este resultado levou à conjectura que o aquecimento da mistura  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ - $\text{MnTa}_2\text{O}_6$  em ar produziria  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$  ao invés de  $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Logo depois, Gouder de Beauregard et al. (1967) demonstraram que o aquecimento em ar da columbita  $(\text{Fe,Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$  resultou num material com difratograma bastante similar ao da wodginita  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ . Esses autores demonstraram também que o padrão de DRX não se altera quando a columbita é aquecida em atmosfera inerte.

Portanto, apesar desses sugestivos resultados, não há qualquer trabalho recente sobre a transformação columbita-wodginita.

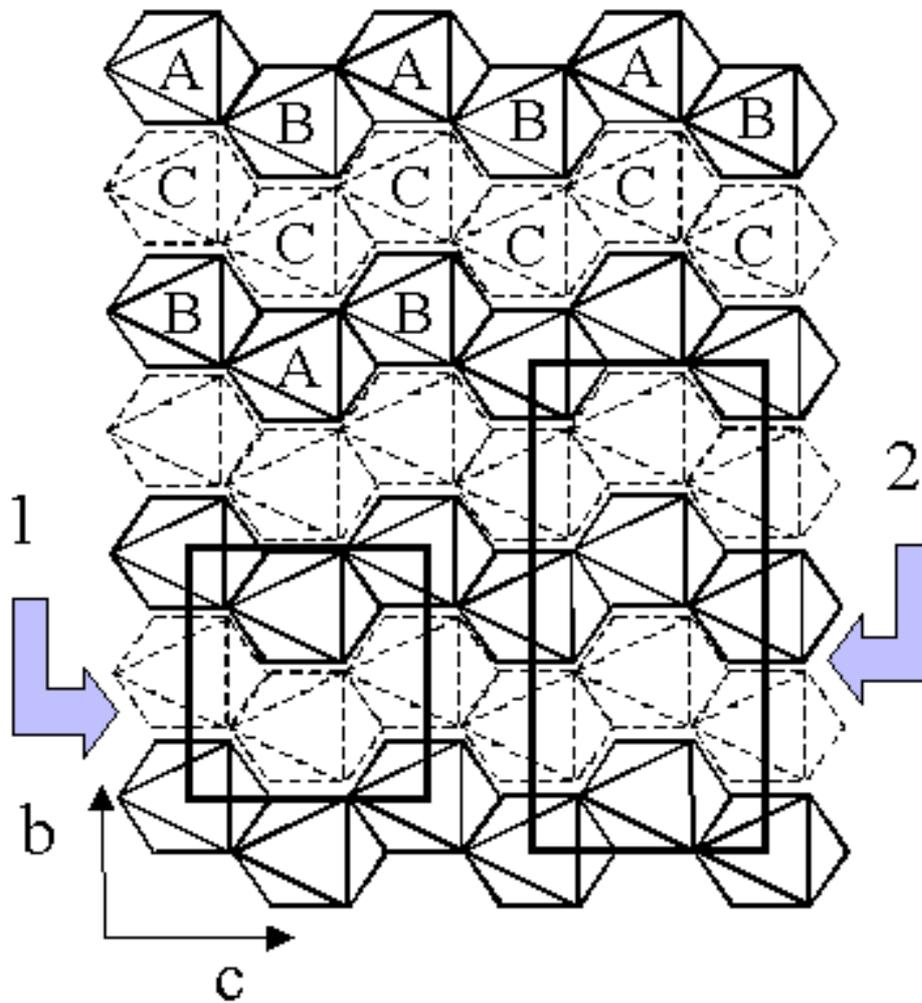


Figura 3.4 - Seção idealizada da estrutura  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  projetada ao longo do eixo  $a$ .

## 4 Materiais e Métodos

Apresentaremos neste capítulo os procedimentos adotados na preparação e seleção de amostras, assim como as técnicas de análise utilizadas neste trabalho. Contudo tratando-se de técnicas conhecidas e apresentadas em vários outros trabalhos do IF-UFRGS, serão aqui discutidas de forma resumida, destacando-se os detalhes com informações importantes para o entendimento deste trabalho.

### 4.1 Preparação e seleção das amostras

Trinta e duas amostras naturais genericamente classificadas como columbita-tantalita, coletadas em várias localidades brasileiras, foram analisadas utilizando-se DRX e EM. Dessa investigação preliminar, e tendo em conta o grau de pureza, foi selecionada uma amostra natural coletada no pegmatito Boqueirão, no estado do Rio Grande do Norte, identificada como uma manganotantalita parcialmente ordenada, com as proporções atômicas apresentadas na Tabela 4.1. No restante do texto esta amostra passará a ser denominada simplesmente  $(\text{Mn, Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$ .

Tabela 4.1 - Análise realizada com microsonda da amostra  $(\text{Mn, Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$ . Composição química calculada, considerando seis oxigênios.

Fe	Mn	Ta	Nb	Ti	W	Total
0,09	0,88	1,72	0,28	0,01	0,01	2.99

Para efeito de comparação, também foi analisada uma ferrocolumbita sintética com composição  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ . Esta amostra foi preparada através da mistura de quantidades apropriadas de Fe,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em pó. Pastilhas da mistura foram submetidas a um tratamento térmico em fluxo de nitrogênio em uma temperatura de  $1050^\circ\text{C}$  durante 24 horas logo após foram resfriadas a uma taxa de 15 K/h e novamente moídas e compactadas. As novas pastilhas foram submetidas ao mesmo tratamento térmico por 24 horas, seguido pelo mesmo resfriamento lento. Daqui em diante esta amostra será denominada  $\text{Fe}(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$ .

Para uma investigação da evolução térmica e fenômenos de ordem-desordem foram realizados tratamentos térmicos em todas as amostras, como especificado na Tabela 4.2.

Os aquecimentos em vácuo foram utilizados para promover o ordenamento dos cátions (Nickel et al., 1963, Graham et al. 1974) na amostra natural. Os fragmentos da amostra foram pulverizados, peneirados até a granulação de 320 mesh, prensados em forma de pastilhas e encapsuladas em ampolas de quartzo em vácuo ( $P \approx 10^{-5}$ Pa). Um fragmento de cristal ( $\approx 0.5$ cm x 0.5cm x 0.5cm) dessa mesma amostra natural foi submetida ao tratamento em atmosfera oxidante (ar).

Para comparar com os resultados publicados por Nickel et al. (1963b) e Graham et al. (1974), todas as amostras foram submetidas ao mesmo tratamento térmico de 1050°C durante 48 horas seguindo-se de um resfriamento lento com uma taxa de 15 K/h. Esta taxa de resfriamento é adequada para que ocorra um ordenamento dos cátions, ou seja, todos os Fe e Mn no sítio A e todos os Ta e Nb no sítio B da estrutura  $AB_2O_6$ .

Tabela 4.2 - Descrição de amostras e tratamentos térmicos utilizados.

<b>Amostras</b>	<b>Nomenclatura utilizada neste trabalho</b>	<b>Forma da amostra</b>	<b>Tipo de tratamentos térmicos</b>
$(Mn_{0.88}^{2+}Fe_{0.09}^{2+})(Ta_{0.86}^{5+}Nb_{0.14}^{5+})_2O_6^{2-}$ manganotantalita natural	(Mn, Fe) $Ta_2O_6$	fragmento de cristal	em ar
		Pó	em ar e vácuo
$Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$ Ferrocumbita sintética	$Fe(Nb, Ta)_2O_6$	Pó	em ar

Para serem analisadas, todas as amostras foram pulverizadas e peneiradas até uma granulação de 320 mesh assegurando uma maior homogeneidade dos compostos de forma a satisfazer os requisitos e as condições necessárias à aplicação da DRX e da EM.

## 4.2 Difração de raios-X

Como se sabe, a difração de raios-X (DRX) é uma das mais utilizadas técnicas de identificação e caracterização estrutural de materiais. Essencialmente ela resulta de um

processo em que a radiação é dispersa pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda, como ilustra a Figura 4.1.

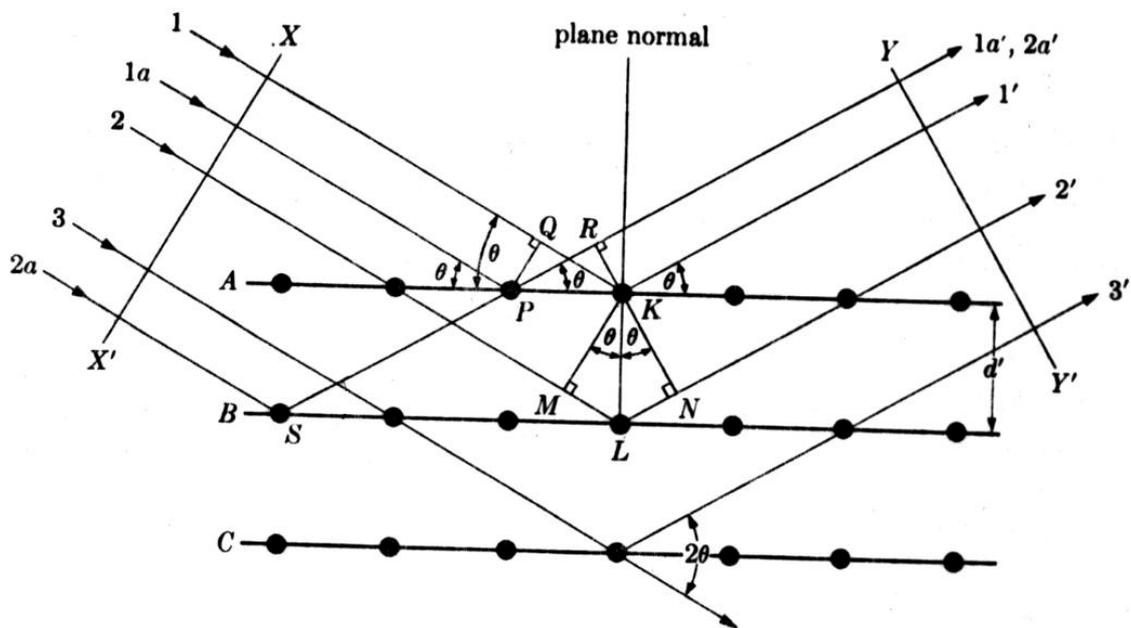


Figura 4.1 - Ilustração da difração de raios-X incidentes sobre uma família de planos cristalinos regularmente espaçados (extraída de Cullity, 1959).

Ao atingir um plano de átomos, um feixe de raios-X é espalhado em duas direções principais, correspondendo, respectivamente, à direção do prolongamento do feixe incidente e à direção de reflexão óptica. Se dois (ou mais) planos forem considerados, as condições para a difração dependerão da diferença de caminho percorrido pelos feixes espalhados pelos planos considerados. Haverá interferência construtiva, isto é, picos de difração, se a diferença entre caminhos óticos for igual a um número inteiro de comprimentos de onda. Este princípio aplicado ao caso cristalino, como ilustrado na Figura 4.1, resultou na lei de Bragg cuja expressão matemática é dada por

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\Theta), \quad (4.1)$$

onde o número inteiro  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação X incidente,  $d$  é a distância interplanar e  $\Theta$  o ângulo de Bragg formado entre o feixe incidente e os planos reticulares. Para todos os efeitos práticos basta considerar  $n = 1$ , pois as reflexões

com  $n > 1$  são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha de base.

Cada feixe difratado constitui uma reflexão que é atribuída a uma família de planos, cada uma definida pelo conjunto de índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$ . Cada material é bem caracterizado pelo conjunto de reflexões associadas aos planos  $(hkl)$ , os quais por sua vez são englobados em determinados grupos espaciais. A identificação de determinado material passa pela determinação do conjunto de planos  $(hkl)$  e pela indexação desses planos a um grupo espacial. Essa é uma fase de análise razoavelmente simples. Uma fase mais elaborada consiste naquilo que se chama refinamento estrutural, onde não apenas a posição, como também o perfil (forma, intensidade e largura) de cada reflexão é analisado. Isso é possível porque: (a) os diversos fatores estruturais afetam essas propriedades das reflexões; (b) como veremos a seguir, programas computacionais possibilitam o ajuste de dados experimentais tendo como parâmetros esses fatores estruturais.

### 4.3 Indexação e refinamento estrutural

Os ajustes realizados nos difratogramas de raios-X podem ser divididos em duas categorias:

- 1) ajuste das posições dos picos difratados (indexação das reflexões de Bragg) onde é necessário a informação dos parâmetros de rede e o grupo espacial do composto
- 2) refinamento estrutural (RE) que leva em conta a estrutura cristalina do composto (além do grupo espacial, o tipo de átomos e suas posições na célula unitária).

Antes de 1969, os ajustes de difratogramas de raios-X eram realizados através de ajustes individuais de cada reflexão (Cullity, 1959; Klug e Alexander, 1954). Esta limitação foi superada com o surgimento do método Rietveld (MR), proposto em 1969 (Rietveld, 1969). Sua imediata e grande aceitabilidade vem do fato que, ao contrário dos métodos anteriores, o MR analisa as reflexões simultaneamente permitindo uma qualidade de refinamento estrutural muito superior.

Existem vários programas elaborados para implementação do MR (Hill et al., 1994), destacando-se o programa FullProf (Rodrigues-Carvajal, 1998).

Do que foi dito acima, fica evidente que o MR consiste em ajustar uma curva calculada a um difratograma de raios-X. Este ajuste é realizado através do método dos mínimos quadrados, com o qual minimiza-se uma função do tipo (Moura, 1997; Kinast, 2000)

$$M = \sum_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2, \quad (4.3)$$

onde  $i$  corresponde a cada ponto medido,  $y_i(\text{obs})$  é a intensidade experimental e  $y_i(\text{calc})$  é a intensidade calculada na posição  $2\Theta_i$ .

O que o MR estabelece são as expressões para o cálculo dos picos (forma e intensidade) da curva teórica, a partir de parâmetros fornecidos pelo usuário. Esses parâmetros são refinados iterativamente (Moura, 1997; Kinast, 2000) através de um processo cuja convergência resulta no ajuste da curva teórica. Os parâmetros podem ser divididos em dois grupos:

a) parâmetros relacionados com o aspecto geométrico da estrutura cristalina, os quais definem a posição e a forma de linha, isto é:

$U, V, W$	- parâmetros de largura de linha
$ZERO$	- ponto zero do contador
$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$	- parâmetros da célula unitária
$Asy1, Asy2, Asy3$	- parâmetros de assimetria
$G1, G2$	- parâmetros de orientação preferencial

b) parâmetros que estão relacionados com os aspectos físicos da estrutura cristalina, isto é:

$s$	- fator de escala, tal que $y(\text{calc}) = s.y(\text{obs})$
$B_{over}$	- fator total de temperatura
$x_j, y_j, z_j$	- coordenadas de cada átomo na célula unitária
$B_j$	- parâmetro isotrópico de temperatura para cada átomo
$N_j$	- número de ocupação para cada átomo

Para o ajuste utilizou-se a função pseudo-Voigt que é uma combinação linear das funções gaussiana e lorentziana (Silva, 1983; Kinast, 2000).

A qualidade do ajuste dos dados experimentais pode ser avaliada através de um conjunto de índices, conhecidos como fatores R. (Kinast, 2000) estudou o comportamento

desses índices e chegou à conclusão que o mais confiável era o fator de Bragg, dado pela expressão abaixo

$$R_B = 100x \frac{\sum_k |I_{k(obs)} - I_{k(calc)}|}{\sum_k |I_{k(obs)}|}, \quad (4.4)$$

onde  $I_k(obs)$  e  $I_k(calc)$  são as intensidades experimentais e calculadas, correspondente à  $k$ -ésima reflexão. A confiabilidade mencionada aqui refere-se ao fato que este é o fator que sofre menos influência de artefatos experimentais e estatísticos. Por exemplo, simplesmente somando uma certa constante a todos os pontos de um difratograma, alguns fatores podem apresentar valores menores, sugerindo um ajuste de melhor qualidade. Na Figura 4.2 é mostrado um pico de um difratograma ajustado pelo MR.

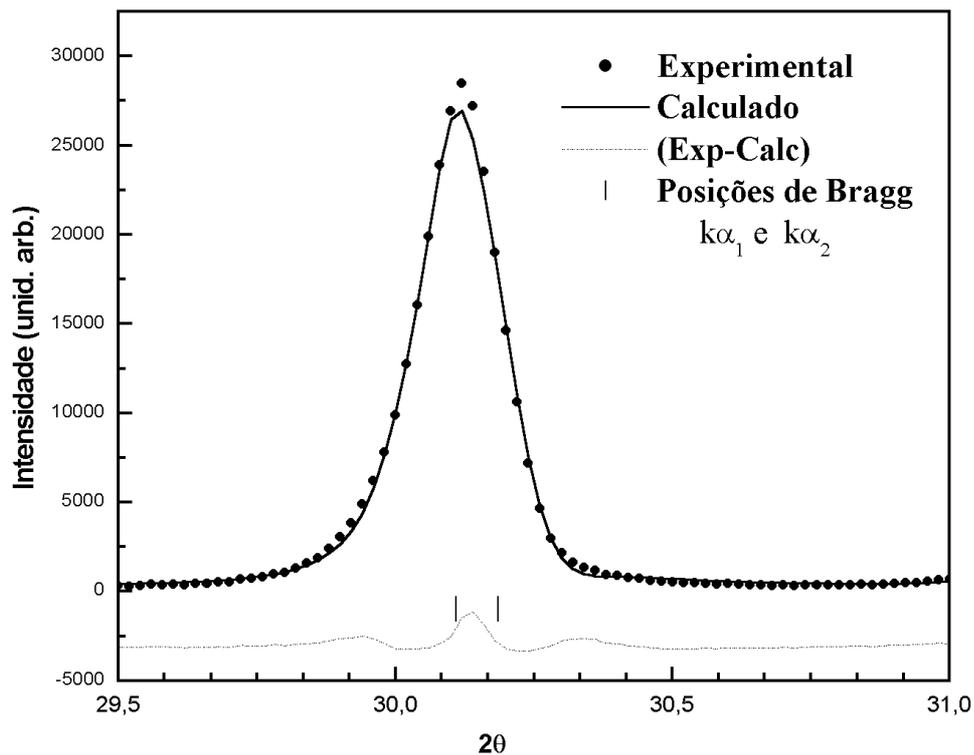


Figura 4.2 - Exemplo de um ajuste através do PF: Pontos representam dados experimentais; linha contínua representa o ajuste; linha tracejada representa a diferença entre os pontos experimentais e a curva ajustada. Os dois traços sob a curva representam as posições de Bragg para as radiações  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ .

## 4.4 Arranjo operacional para difratometria de raios-X

As análises com DRX foram realizadas com a geometria Bragg-Brentano (Cullity, 1959) no difratômetro do IF-UFRGS (Siemens D500), equipado com um monocromador de grafite e radiação CuK $\alpha$  (CuK $\alpha_1$  = 1.5406 Å, CuK $\alpha_2$  = 1.5444 Å). Os difratogramas foram obtidos com uma varredura angular com passo de 0.02° em 2 $\theta$ , na região 5° ≤ 2 $\theta$  ≤ 100°, com tempo de contagem fixo em 4s por ponto. O programa FullProf, desenvolvido por Rodriguez-Carvajal (1998) e adaptado às nossas condições por Kinast (2000), foi utilizado para indexação e refinamento estrutural.

## 4.5 Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer, ou ressonância nuclear gama sem recuo, descoberto em 1958 por Rudolf Ludwig Mössbauer (Silva, 1977; e dos Santos, 1984) baseia-se no fato de que os processos de emissão e absorção de fótons de alta energia por núcleos, apresentam uma probabilidade diferente de zero de ocorrerem sem que estes sofram um recuo (absorção ressonante sem recuo). Esta probabilidade, também conhecida como fator  $f$ , fator Debye-Waller ou fração sem recuo, é dada por

$$f = \exp\left[-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right], \quad (4.5)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda do fóton e  $\langle x^2 \rangle$  é o deslocamento quadrático médio do núcleo emissor ou absorvente.

Por ser uma distribuição de cargas, o núcleo interage com os campos elétricos e magnéticos gerados pelas cargas ao seu redor originando as interações hiperfinas. Duas são interações elétricas (interação de monopolo e de quadrupolo elétrico), e uma interação magnética (interação de dipolo magnético). Assumindo a existência de esfericidade na

distribuição da carga nuclear teremos que a energia de interação eletrostática entre um núcleo com carga  $Z$  e as cargas de sua vizinhança é dada por

$$E = \int \rho_n(r)V(r)d\tau, \quad (4.6)$$

onde  $\rho_n(r)$  representa a densidade de carga nuclear e  $V(r)$  o potencial coulombiano gerado pelas cargas externas. Expandindo-se a equação 4.6 é possível mostrar (Oliveira, 1989) que

$$E = \frac{2}{3}\pi Ze^2|\Psi(0)|^2\langle r^2 \rangle + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}\left[3m_I^2 - I(I+1)\right]\left(1 + \eta^{2/3}\right)^{1/2} \quad (4.7)$$

O primeiro termo vem da interação de monopolo elétrico, isto é da interação entre a carga nuclear e a carga externa que eventualmente penetra no núcleo. A carga nuclear é representada por  $Ze^2\langle r^2 \rangle$ , enquanto a carga externa é representada pela densidade de carga eletrônica no núcleo,  $|\Psi(0)|^2$ , isto é, a densidade de elétrons  $s$  no interior do núcleo. Esta interação causa um deslocamento dos níveis de energia nuclear, conhecido como deslocamento isomérico e representa um dos parâmetros hiperfinos medidos com o uso da Espectroscopia Mössbauer (EM).

Da expressão (4.7), vê-se que cada nível nuclear tem um deslocamento isomérico diferente, pois cada nível tem diferente valor quadrático médio do raio nuclear,  $\langle r^2 \rangle$ . Portanto, o deslocamento isomérico depende do ambiente em que se encontra o isótopo Mössbauer e do estado nuclear. Na prática da EM raios  $\gamma$  são emitidos por núcleos fonte e absorvidos por núcleos absorventes presentes no material sob análise. A Figura 4.3 ilustra o processo de decaimento que resulta na emissão dos raios  $\gamma$  para o caso de uma fonte de  $^{57}\text{Co}$ .

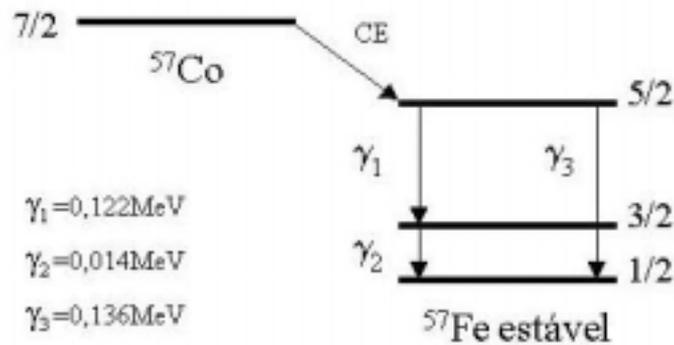


Figura 4.3 - Diagrama esquemático do decaimento do  $^{57}\text{Co}$  em  $^{57}\text{Fe}$ .

Esta é a fonte usada para análise de materiais ferrosos.  $^{57}\text{Co}$  decai por captura de elétrons para o estado excitado 5/2 do  $^{57}\text{Fe}$ . Em 98% dos casos este estado excitado decai para o estado 3/2, de modo que uma fonte Mössbauer de  $^{57}\text{Co}$  consiste essencialmente em núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  no estado 3/2. É o decaimento do estado 3/2 para o estado 1/2 que resulta na emissão de raios  $\gamma$  de  $E_0 = 14,4 \text{ keV}$ , com os quais se realiza a Espectroscopia Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ . A situação é um pouco mais complexa por causa do processo de conversão interna, mas não é objetivo deste Capítulo discutir a EM em todos os seus detalhes. Especificamente sobre a EM de elétrons de conversão, o leitor interessado pode consultar a tese de dos Santos (1984).

Na realidade, o raio  $\gamma$  não é emitido pela fonte com energia de 14,4 keV, pois tanto o estado fundamental (1/2) quanto o excitado (3/2) têm seus níveis alterados por causa do deslocamento isomérico. Assim, o gama é emitido com  $E_0 + \Delta E_F$ , onde  $\Delta E_F$  é a diferença de deslocamentos isoméricos dos estados 3/2 e 1/2. No absorvedor ocorre algo semelhante. Os níveis 3/2 e 1/2 estão separados por uma energia igual a  $E_0 + \Delta E_A$ . Como fonte e absorvedor normalmente estão em ambientes diferentes (diferentes valores de  $|\Psi(0)|^2$ ), resulta que a ressonância só ocorrerá se houver algum mecanismo capaz de compensar a diferença de energia  $\Delta E_F - \Delta E_A$ . É fácil mostrar que esta diferença de energia é dada por

$$\partial = \Delta E_A - \Delta E_F = \frac{4}{5} \pi \cdot Z e^2 R^2 \left\{ |\Psi(0)|_A^2 - |\Psi(0)|_F^2 \right\} \left( \frac{\delta R}{R} \right), \quad (4.8)$$

onde  $\delta R$  é a diferença entre os raios nucleares dos estados excitado e fundamental.  $\partial$  é o deslocamento isomérico que se mede na EM.

O segundo termo na eq. (4.7) resulta da interação entre o momento de quadrupolo nuclear,  $eQ$ , e o gradiente de campo elétrico (GCE) das cargas externas, representado pela sua componente  $V_{zz}$ , e pelo parâmetro de assimetria,  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ . Esta interação, também conhecida como interação quadrupolar, desdobra parcialmente os níveis de energia nucleares, resultando em níveis que dependem do spin nuclear,  $I$ , e dos números quânticos magnéticos,  $m_I$ . Separadamente, a energia de interação quadrupolar é dada por

$$E_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (4.9)$$

De acordo com Bancroft et al. (1973) existem duas contribuições importantes para o GCE:

1. contribuição da rede devido às cargas de íons distantes, com simetria não cúbica;
2. contribuição dos elétrons de valência do próprio isótopo Mössbauer.

Isto é,

$$V_{zz} = (V_{zz})_{\text{rede}} + (V_{zz})_{\text{valência}} \quad (4.10)$$

Onde, como a notação sugere,  $(V_{zz})_{\text{rede}}$  é a contribuição da rede cristalina e  $(V_{zz})_{\text{valência}}$  é a contribuição dos elétrons de valência. Para minerais com  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaedral, a contribuição dos elétrons de valência é praticamente inexistente, de modo que a interação quadrupolar aumentará à medida que as distorções no octaedro aumentarem. Por outro lado para  $\text{Fe}^{2+}$  também em coordenação octaedral, a componente da rede cristalina será nula e à medida que as distorções no octaedro aumentam a interação quadrupolar diminui.

O GCE de uma rede cúbica é nulo, de modo que um núcleo Mössbauer imerso nesta rede não estará submetido à interação quadrupolar. Este fato permite que se obtenha fontes monocromáticas, desde que o isótopo radioativo seja colocado numa matriz cúbica não magnética. Para o presente trabalho utilizamos uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Rh.

A interação entre o momento de dipolo magnético nuclear,  $\vec{\mu}$ , e o campo magnético produzido pelas cargas externas, H, origina o efeito Zeeman nuclear, também conhecido como desdobramento magnético hiperfino. A energia da interação é dada por

$$E_M = -g_N \beta_N H m_I, \tag{4.11}$$

Onde  $g_N$  é o fator de Landé nuclear e  $\beta_N$  é o magneton nuclear.

Na Figura 4.4 são apresentadas ilustrações das interações hiperfinas discutidas acima.

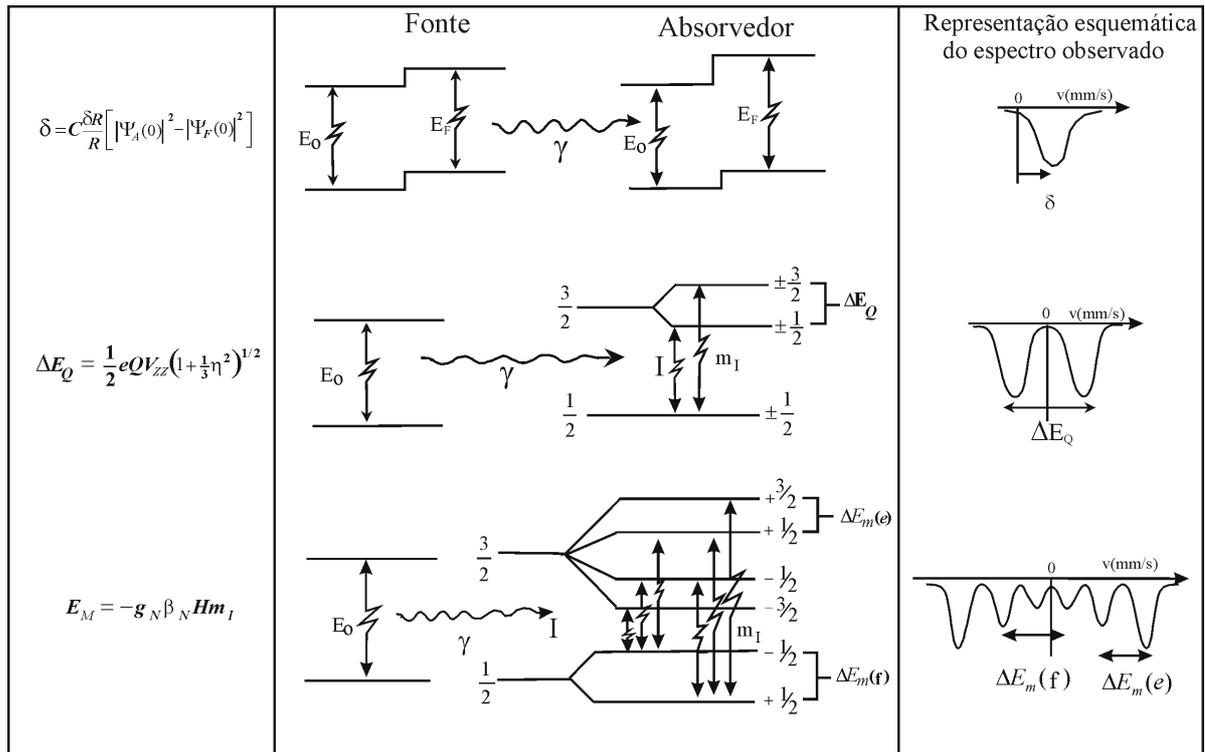


Figura 4.4 - Representação esquemática dos níveis de energia e interações Hiperfinas para o  $^{57}\text{Fe}$ .

## 4.6 Arranjo Experimental para as Análises Mössbauer

Um espectrômetro Mössbauer convencional pode ser esquematicamente representado como na Figura 4.5. No caso específico da nossa montagem, uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de ródio, com atividade nominal de 50 mCi foi instalada em um transdutor eletromecânico (vibrador) operando com uma aceleração constante. O controlador de velocidade provoca a vibração do transdutor através de um sinal com forma de onda triangular, ao mesmo tempo em que sincroniza a variação da velocidade com a varredura dos canais no multicanal.

A função do vibrador é, através do efeito Doppler, alterar a energia da radiação  $\gamma$  emitida pela fonte para possibilitar a absorção ressonante por parte dos isótopos Mössbauer presentes na amostra. Para a precisa determinação dos parâmetros hiperfinos, a velocidade do vibrador deve ser calibrada, usualmente através da obtenção do espectro de uma lâmina de ferro metálico puro.

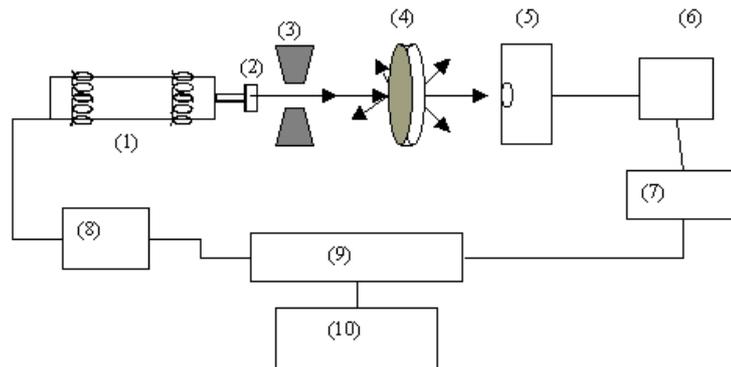


Figura 4.5 - Diagrama de blocos do espectrômetro Mössbauer: (1) Transdutor eletromecânico; (2) Fonte radioativa; (3) Colimador; (4) Amostra; (5) Detector; (6) Pré-Amplificador; (7) Amplificador; (8) Controlador de velocidade; (9) Analisador multicanal; (10) Computador.

Para medidas em baixa temperatura ( $T \approx 80$  K) foi usado um criostato a nitrogênio líquido esquematicamente representado na Figura 4.6.

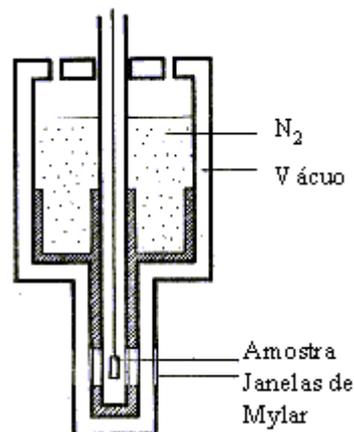


Figura 4.6 - Criostato de  $N_2$  utilizado para medidas em 80K.

As amostras foram preparadas para análise em quantidades compatíveis com a aproximação de espessura fina, de acordo com Long et al.(1983). Em função da pouca

quantidade de material, essas amostras foram misturadas com nitreto de boro de modo a preencher o porta-amostra (diâmetro de 1,5 cm).

Os dados obtidos foram tratados com o programa Btall, baseado no método de mínimos quadrados.

## 5 Resultados

### 5.1 Difração de raios-X

#### 5.1.1 Amostra sintética

Todas as reflexões da amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$  foram manualmente indexadas com o uso da microficha JCPDS n° 45-1360, pertencente ao composto  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (Tabela 5.1). O fato do difratograma (Figura 5.1) apresentar linhas estreitas e bem definidas e não apresentar qualquer pico de impureza, é indicativo de uma amostra de fase única e ordenada. Essa hipótese é reforçada pela presença das reflexões de superestrutura ( $I_{200}$  e  $I_{110}$ ) características da columbita ordenada.

Tabela 5.1- Indexação manual da amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ , a partir da microficha do composto  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$  (JCPDS n° 45-1360).

Grupo espacial Pbcn $I_{hkl} / I_{311} \geq 0,1$		a=14,246 b=5,7255 c= 5,093		
$2\theta$ .	d(Å)	h	k	l
12,39	7,137	2	0	0
16,64	5,322	1	1	0
24,27	3,662	3	1	0
24,92	3,568	4	0	0
30,10	2,966	3	1	1
31,16	2,867	0	2	0
35,50	2,527	0	0	2
35,90	2,494	0	2	1
37,80	2,379	6	0	0
40,26	2,243	3	0	2
40,79	2,209	3	2	1
43,05	2,083	3	1	2
47,97	1,896	0	2	2
49,75	1,830	6	2	0
51,42	1,774	3	3	0
52,80	1,732	6	0	2
53,23	1,722	6	2	1
60,41	1,540	3	1	3
63,65	1,451	3	3	2

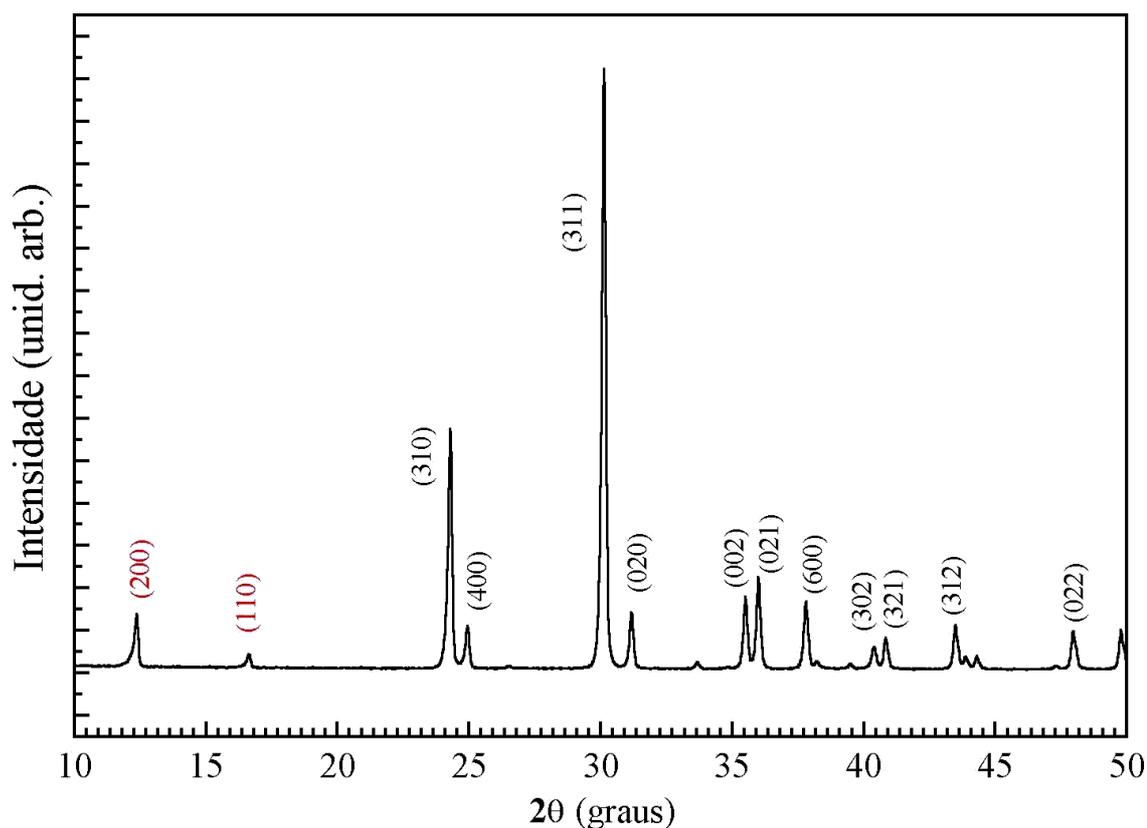


Figura 5.1 - Difratoograma da amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , indexado manualmente.

O difratograma da Figura 5.1 foi refinado com o uso do programa FullProff (Capítulo 4), a partir das posições atômicas apresentadas por Wenger et al. (1991). O resultado pode ser visto na Figura 5.2.

Os resultados para o refinamento estrutural da amostra sintética (Tabela 5.2) confirmaram o alto grau de pureza dessa amostra. A qualidade do refinamento estrutural é comprovado pela linha da diferença entre os pontos teóricos e experimentais (Figura 5.2) e pelo valor de  $R_B$  (Tabela 5.2).

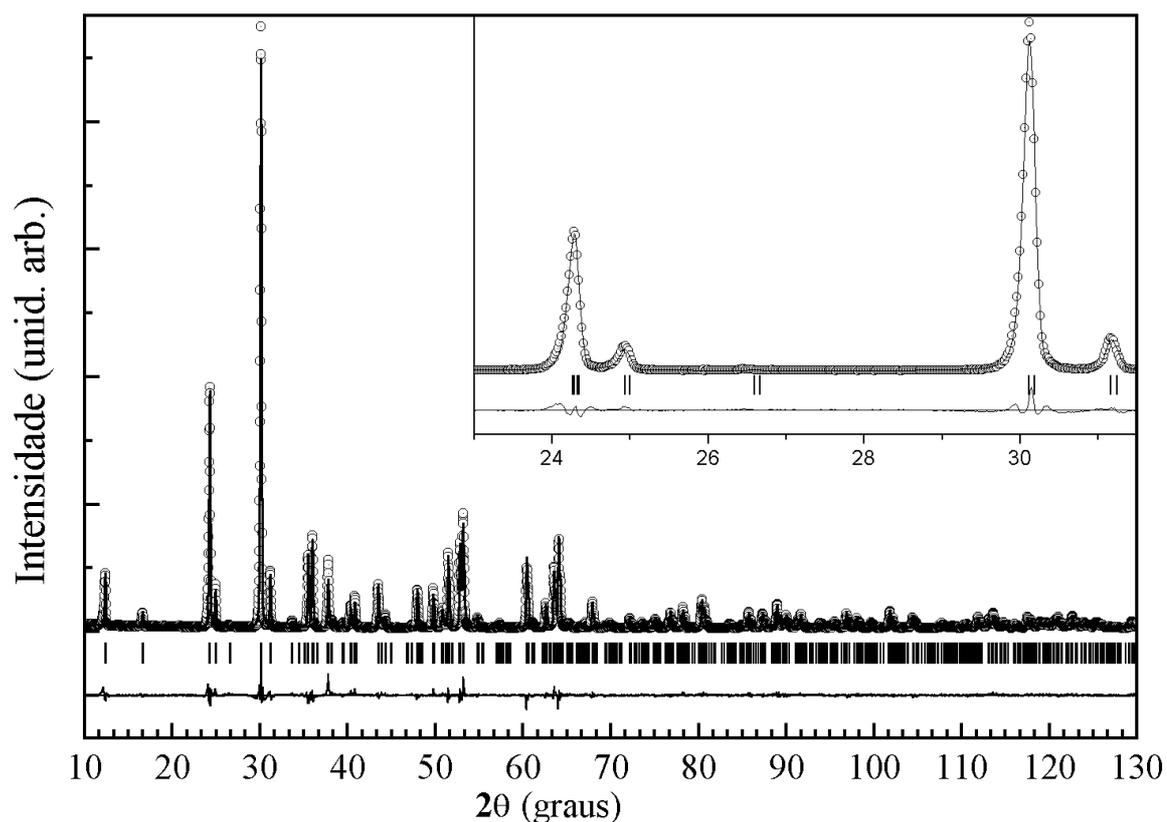


Figura 5.2 - Difratoograma da amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$  em temperatura ambiente. Círculos abertos representam os dados observados. A linha sólida representa o padrão calculado. Uma parte do difratoograma é apresentada no detalhe para salientar a qualidade do ajuste.

Tabela 5.2. - Parâmetros resultantes do RE para  $\text{Fe}(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_6$ .

Parâmetros de rede (Å)			
a	b	c	
14,2737(2)	5,7354(1)	5,0554(1)	
Posições Atômicas			
Sítio Ocupacional	x	y	z
A(Fe)	0	0,335(9)	¼
B(Nb, Ta)	0,1618(8)	0,179(2)	0,744(4)
O1(O)	0,096(4)	0,11(0)	0,06(8)
O2(O)	0,418(8)	0,11(8)	0,07(8)
O2(O)	0,765(8)	0,11(6)	0,08(6)

Utilizando a equação de Ercit (3.2) o grau de ordem calculado para a amostra sintética foi de 97% ( $\pm 5\%$ ). A partir dos dados obtidos na Tabela 5.2 obtivemos a representação da estrutura cristalina mostrada na Figura 5.3.

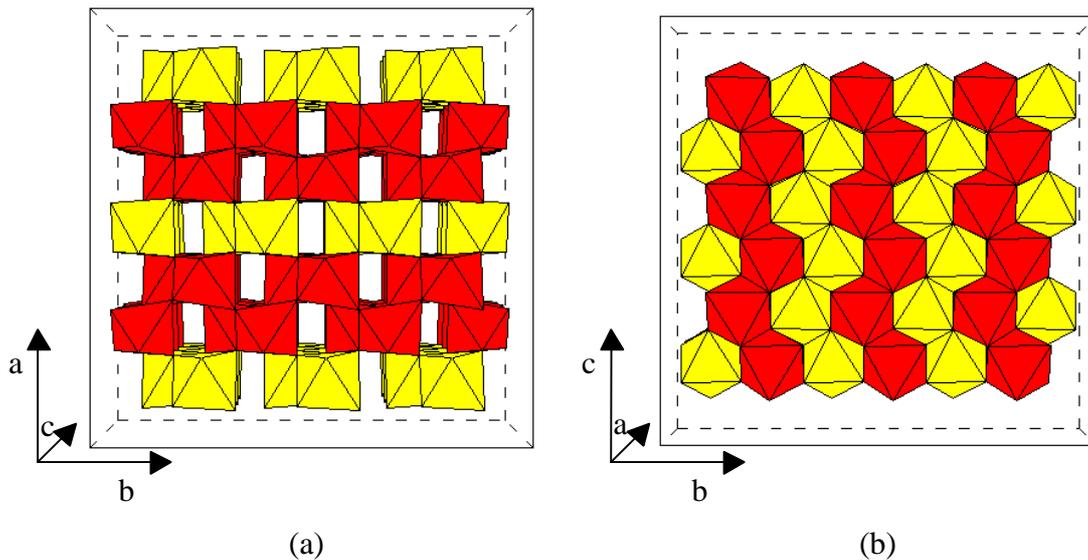


Figura 5.3 - Estrutura cristalina do tipo  $\alpha\text{-PbO}_2$  para a amostra  $\text{Fe}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ : (a) octaedros no plano a-b; (b) plano c-b.

### 5.1.2 Amostra natural

O difratograma da manganotantalita natural (Figura 5.4) foi indexado com o grupo espacial  $\text{Pbcn}$ , e parâmetros de rede (Tabela 5.3) similares aos encontrados na literatura (Cerny, 1985; Nickel, 1963; Ferguson, 1976; Wenger, 1991; Ercit, 1995) para amostras naturais e sintéticas da família columbita-tantalita. As intensidades relativas das reflexões de superestrutura são muito fracas, i.e.,  $I_{200}/I_{311} = 0,05$  e  $I_{110}/I_{311} = 0,02$ . Não havendo reflexões espúrias no difratograma conclui-se que a amostra natural é uma tantalita rica em Mn com uma única fase, parcialmente ordenada.

Utilizando a equação de Ercit (eq. 3.2) o grau de ordem calculado para a amostra natural foi de 62% ( $\pm 5\%$ ).

### 5.1.3 Amostra natural em pó tratada em vácuo (PNHvac)

O difratograma da manganotantalita natural tratada em vácuo (Figura 5.5) é bastante similar àquele para a amostra virgem, mas apresenta um pequeno aumento nas intensidades relativas das reflexões de superestrutura, isto é  $I_{200}/I_{311} = 0,08$  e  $I_{110}/I_{311} = 0,03$ . Foi ajustado

com o grupo espacial Pbcn com parâmetros de rede (Tabela 5.3) bastante similares aos da amostra sintética.

Utilizando a equação de Ercit o grau de ordem calculado para a amostra natural tratada em vácuo foi de 100%.

Tabela 5.3 - Parâmetros cristalográficos obtidos neste trabalho. PNH vac = amostra natural pulverizada tratada em vácuo; PNH ar = amostra natural pulverizada tratada em ar; NCH ar = fragmento em cristal da amostra natural tratada em ar; PSH ar = amostra sintética pulverizada tratada em ar.  $R_B = 100 \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$ .

Amostra	Grupo		a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)	$R_B$
	Amostra	Espacial					
Natural virgem		Pbcn	14,2789(1)	5,7370(1)	5,0945(9)	90	2.76
PNH vac		Pbcn	14,3196(9)	5,7413(4)	5,0624(3)	90	5.76
PNH ar		C2/c	8,779(4)	12,145(1)	5,089(1)	89,37	4.01
		P2/c	4,682(9)	5,647(28)	5,030(18)	90,14	2.13
		P2	20,429(2)	3,825(1)	19,461(3)	115,49	3.86
NCH ar		Pbcn	14,3487(9)	5,7459(5)	5,0779(3)	90	1.22
		C2/c	9,0856(16)	12,0672(9)	5,0470(8)	88,29	2.34
		P2/c	4,7238(9)	5,6205(9)	5,0143(20)	90,81	1.24
		P2	20,4834(8)	3,8230(2)	19,4597(9)	115,38	1.57
Sintética		Pbcn	14,2737(2)	5,7354(1)	5,0554(1)	90	5.55
PSH ar		P2/c	4,6493(8)	5,6221(7)	5,0089(7)	90,20	1.76
		P2	20,4022(27)	3,8322(3)	19,4007(16)	115,23	2.57

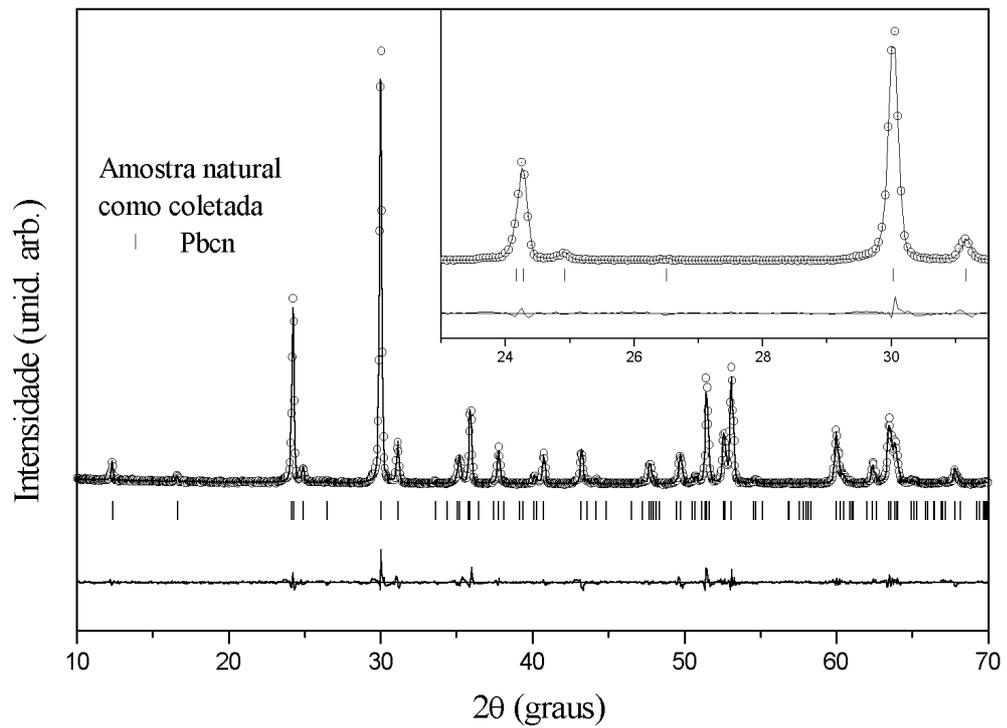


Figura 5.4 - Difratoograma da amostra natural  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$ .

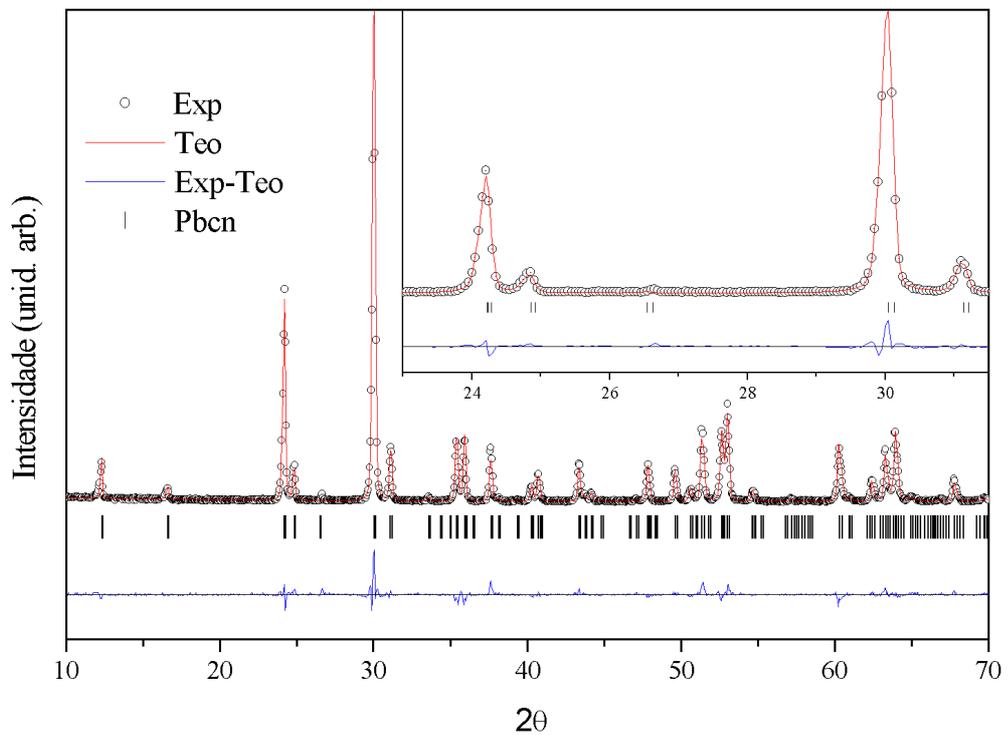


Figura 5.5 - Difratoograma da amostra  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  aquecida em vácuo.

### 5.1.4 Amostra natural em pó tratada em ar (PNHar)

O difratograma da amostra natural aquecida em ar (Figura 5.6) foi ajustado com três fases. Aquela com reflexões mais intensas foi indexada com o grupo espacial C2/c, com parâmetros de rede (Tabela 5.3) similares àqueles obtidos para a wodginita de Rwanda (Bourguignon et al., 1965). Seguindo Ferguson et al. (1976), a presente wodginita será designada simplesmente  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ . Reflexões adicionais com baixas intensidades foram atribuídas à ixiolita monoclínica com grupo espacial P2/c (Roth et al., 1964) e ao óxido  $(\text{Nb,Ta})_2\text{O}_5$  monoclínico com grupo espacial P2 (microficha JCPDS n° 37-1468).

O padrão atribuído à wodginita ( $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ ) é caracterizado pela existência de intensas reflexões em  $2\theta \cong 30,29^\circ$  ( $d \cong 2,95 \text{ \AA}$ ) e  $2\theta \cong 29,98^\circ$  ( $d \cong 2,98 \text{ \AA}$ ) correspondentes respectivamente às reflexões (221) e  $(\bar{2}21)$ .

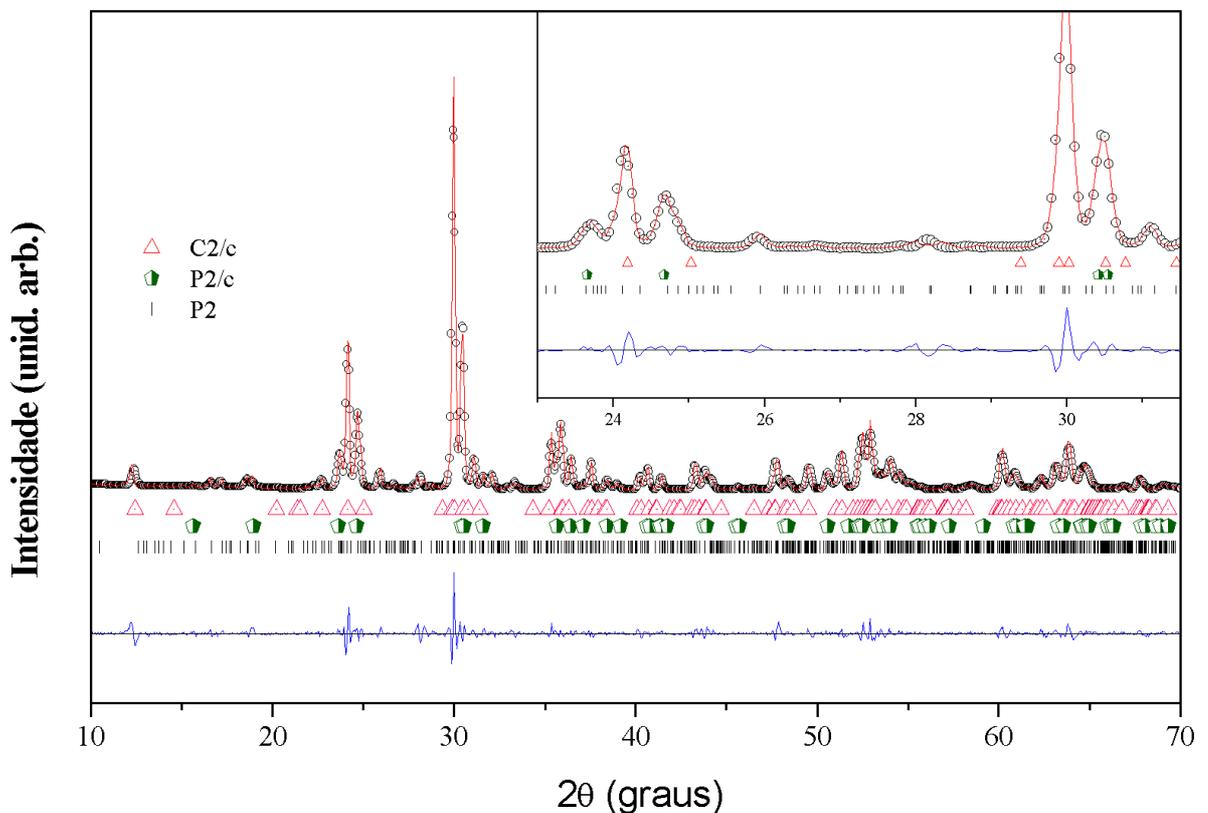


Figura 5.6 - Difratograma da amostra  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  aquecida em ar.

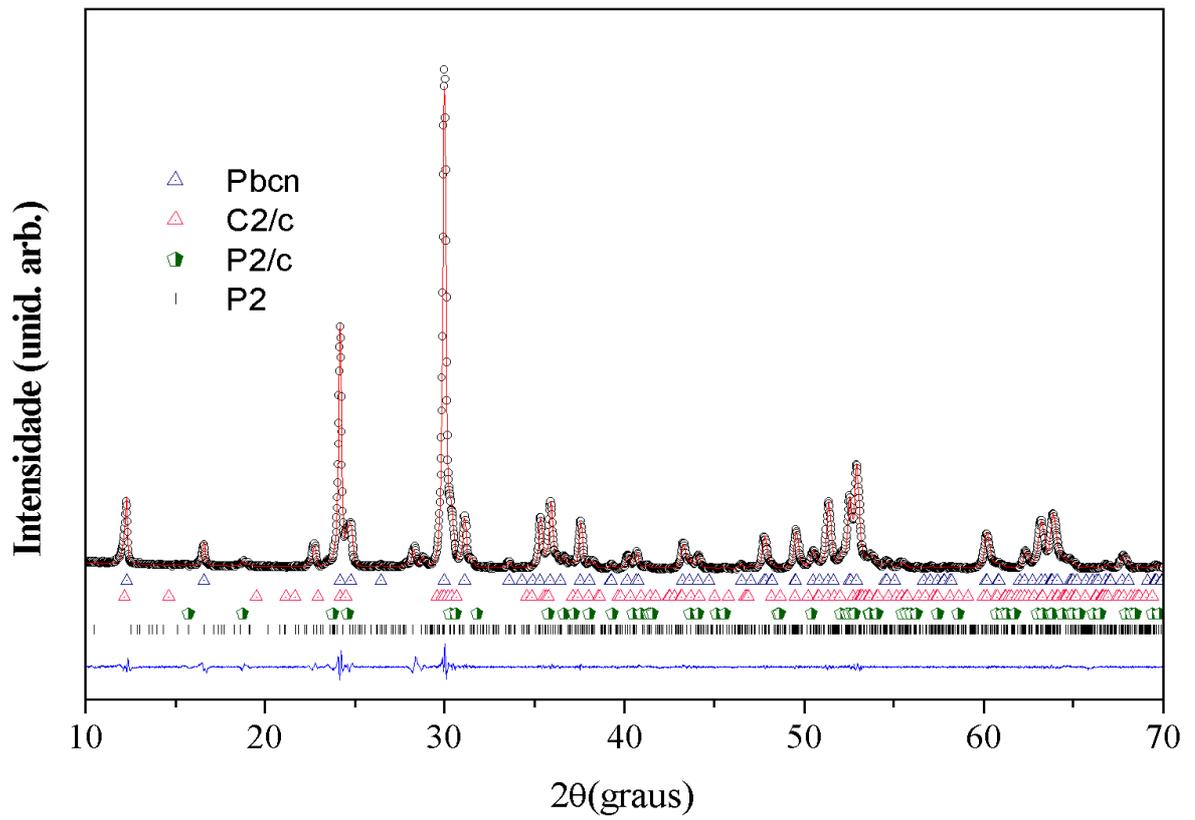
### 5.1.5 Cristal natural tratado em ar (NCHar)

O tratamento térmico em ar aplicado a um fragmento de cristal da amostra natural produziu um resultado diferente daquele observado para o aquecimento da amostra em pó, como pode ser visto no difratograma apresentado na Figura 5.7a. As reflexões atribuídas a  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$  são claramente menos intensas quando comparadas com aquelas observadas para a amostra em pó.

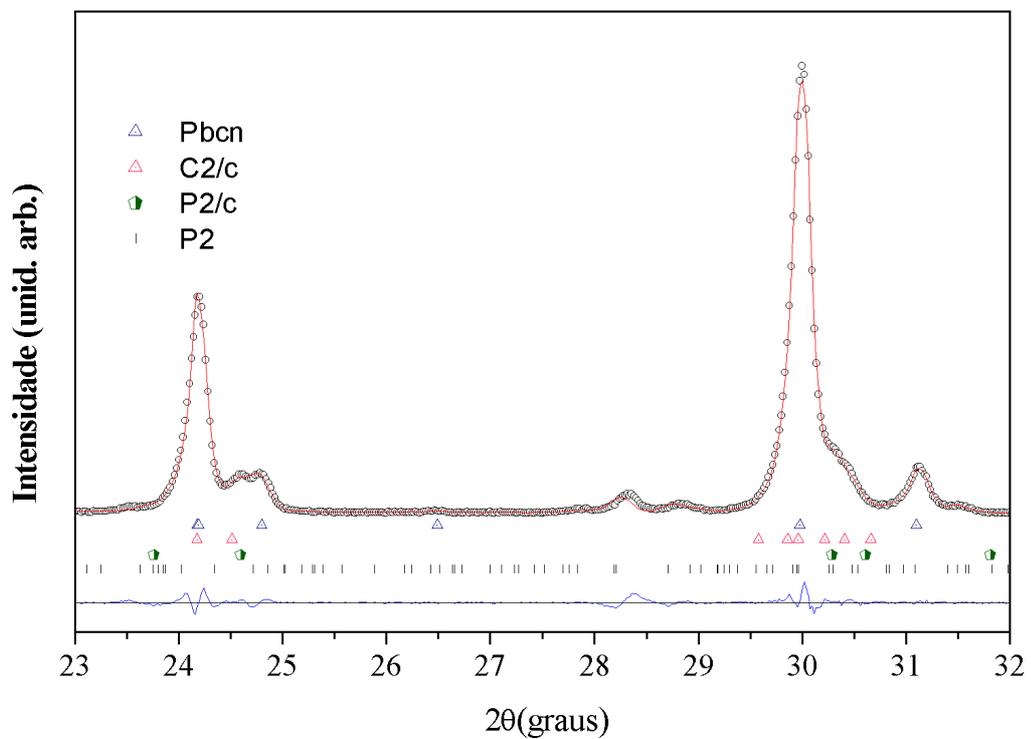
O refinamento estrutural mostrou que o efeito do tratamento térmico em um cristal é uma mistura de quatro fases; aquela com reflexões mais intensas foi identificada como  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  ordenada, que se origina do ordenamento dos cátions na porção interna do cristal; reflexões menores foram indexadas para  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$  (wodginita),  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})\text{O}_4$  (ixiolita) e para o óxido  $(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_5$ . Os três últimos compostos resultam da oxidação próxima à superfície. Os parâmetros de rede para estas fases são mostrados na Tabela 5.3. Um detalhe do difratograma é apresentado na Figura 5.7b para ilustrar a boa qualidade do ajuste.

### 5.1.6 Ferrocolumbita sintética tratada em ar (PSHar)

Como mostrado na seção 5.1.1, o difratograma da amostra sintética não mostra qualquer pico de impureza. Após sofrer um tratamento térmico em ar esse composto apresentou uma drástica mudança em seu difratograma de raios-X. Através do ajuste com o PF verificou-se o desaparecimento dos picos referentes à columbita (Pbcn). O difratograma foi ajustado com uma mistura de duas fases (Figura 5.8). As reflexões mais fortes foram identificadas como sendo pertencentes à ixiolita monoclinica, com grupo espacial  $P2/c$  e parâmetros de rede (Tabela 5.2) semelhantes aqueles obtidos por Roth e Waring (1964). As outras reflexões mais fracas foram identificadas como pertencentes ao óxido  $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$  monoclinico, com grupo espacial  $P2$  e parâmetros de rede semelhantes aos encontrados na microficha JCPDS n° 37-1468.



(a)



(b)

Figura 5.7 - Difratoograma do fragmento de cristal da amostra  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  tratado em ar, (b) ampliação para melhor visualização das fases presentes e qualidade do ajuste.

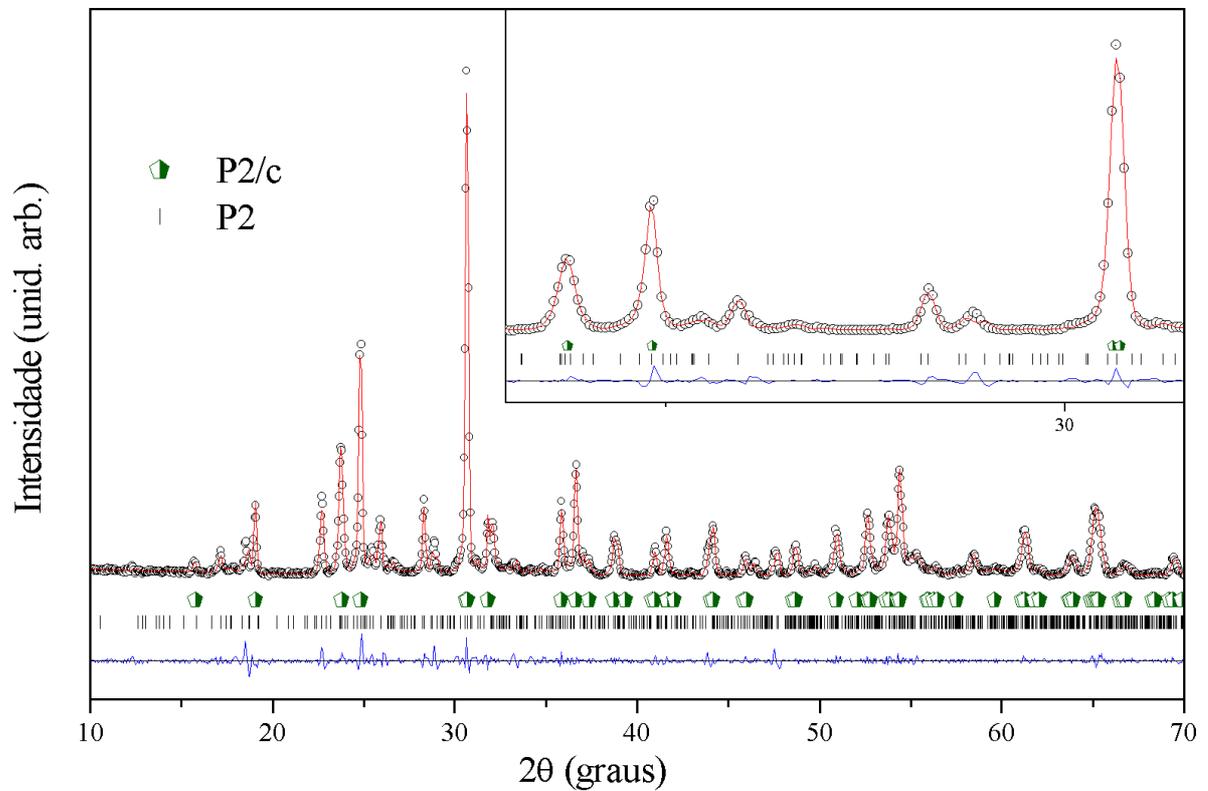
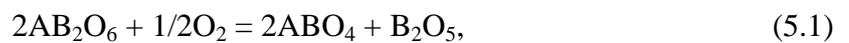


Figura 5.8 - Amostra  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$  submetida a tratamento térmico em ar.

Então, supondo que há conservação de massa durante o processo de oxidação podemos ter uma reação do tipo



onde  $A = \text{Fe}$  e  $B = \text{Ta}, \text{Nb}$ . Portanto, o composto  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})\text{O}_4$ , daqui por diante  $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_4$ , é o principal produto resultante da oxidação da ferrocolumbita sintética  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ .

## 5.2 Espectroscopia Mössbauer

### 5.2.1 Ferrocolumbita sintética

O espectro obtido em TA para a amostra  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$  é mostrado na Figura 5.9a. A existência de somente um único e estreito dubleto é indicativo do alto grau de ordem dos cátions. Este espectro foi ajustado (Tabela 5.4) com  $\Delta E_Q = 1,78 \pm 0,05$  mm/s e  $\delta_{\text{Fe}} = 1,15 \pm 0,03$  mm/s. O espectro em NL, mostrado na Figura 5.9b, foi ajustado com  $\Delta E_Q = 2,51 \pm 0,08$  mm/s e  $\delta_{\text{Fe}} = 1,27 \pm 0,04$  mm/s. Estes parâmetros hiperfinos estão de acordo com os relatados anteriormente para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  por Eibschütz et al. (1967) e Yaeger et al. (1978). O aumento relativo do deslocamento quadrupolar de TA para NL é extraordinariamente semelhante ao observado por Eibschütz et al.(1967). Como será discutido a seguir, o fato do deslocamento quadrupolar de nossas amostras ser maior que aqueles medidos para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  é presumivelmente devido à presença de Ta.

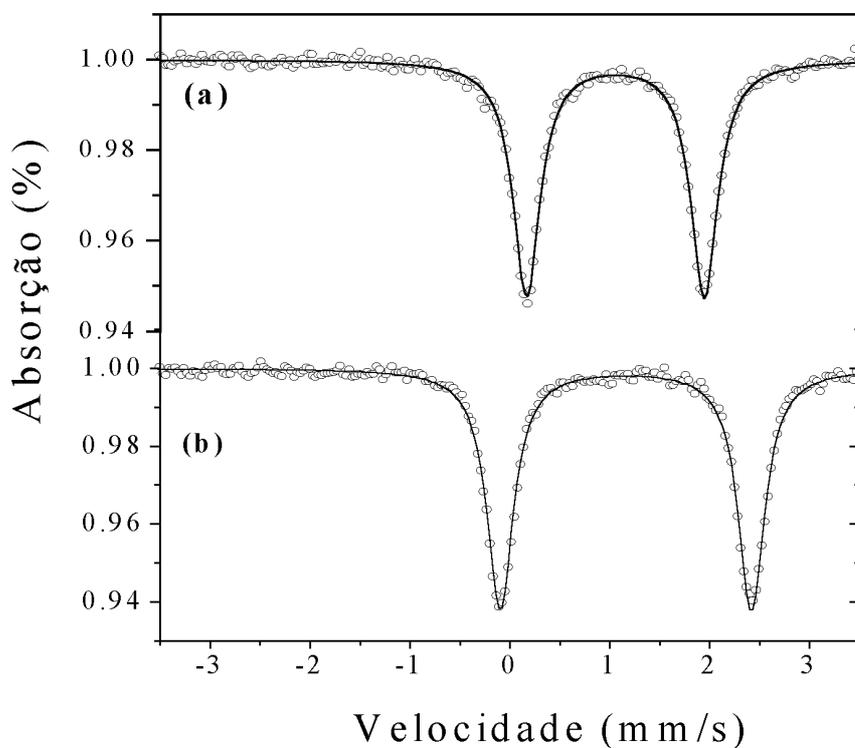


Figura 5.9 - Espectros Mössbauer da amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ : (a) obtido em TA ; (b) obtido em NL.

Tabela 5.4 - Parâmetros hiperfinos de todas as amostras. PNH vac = amostra natural pulverizada tratada em vácuo; PNH ar = amostra natural pulverizada tratada em ar; NCH ar = fragmento em cristal da amostra natural tratada em ar; PSH ar = amostra sintética pulverizada tratada em ar.  $\Delta E_Q$  é a interação quadrupolar nos sítios do ferro,  $\delta_{Fe}$  é o deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ -Fe; A é a ocupação dos sítios, dada pela área relativa dos espectros.

Amostra	Temp. (K)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta_{Fe}$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)	Sítio
Natural virgem	300	1,55(5)	1,13(3)	0,40	71(4)	FeO <sub>6</sub>
		2,26(7)	1,09(3)	0,47	29(1)	TaO <sub>6</sub>
	80	2,21(7)	1,27(4)	0,44	66(3)	FeO <sub>6</sub>
		2,66(8)	1,25(4)	0,35	34(2)	TaO <sub>6</sub>
PNH vac.	300	1,58(5)	1,14(3)	0,32	100	FeO <sub>6</sub>
	80	2,29(7)	1,27(4)	0,34	100	FeO <sub>6</sub>
PNH ar	300	0,52(2)	0,40(1)	0,31	78(4)	FeO <sub>6</sub>
		0,34(1)	0,39(1)	0,33	22(1)	TaO <sub>6</sub>
	80	0,59(2)	0,52(2)	0,30	52(3)	FeO <sub>6</sub>
		0,40(1)	0,49(1)	0,28	48(2)	TaO <sub>6</sub>
NCH ar	300	0,55(2)	0,44(1)	0,44	29(1)	FeO <sub>6</sub>
		0,32(1)	0,43(1)	0,41	25(1)	TaO <sub>6</sub>
		1,51(4)	1,13(3)	0,47	41(2)	FeO <sub>6</sub>
		2,26(7)	1,14(3)	0,43	5(2)	TaO <sub>6</sub>
	80	0,61(2)	0,54(2)	0,33	28(1)	FeO <sub>6</sub>
		0,43(1)	0,52(2)	0,30	24(1)	TaO <sub>6</sub>
		2,17(6)	1,26(4)	0,38	26(1)	FeO <sub>6</sub>
		2,59(8)	1,27(4)	0,37	22(1)	TaO <sub>6</sub>
Sintética	300	1,78(5)	1,15(3)	0,32	100	FeO <sub>6</sub>
	80	2,51(8)	1,27(4)	0,32	100	FeO <sub>6</sub>
PSH ar	300	0,37(1)	0,40(1)	0,30	100	FeO <sub>6</sub>
	80	0,39(1)	0,51(2)	0,30	100	FeO <sub>6</sub>

### 5.2.2 Amostra natural (Mn,Fe)(Nb,Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

O espectro em temperatura ambiente (TA) da amostra natural mostrado na Figura 5.10a foi ajustado com dois dubletos quadrupolares, ambos atribuídos a Fe<sup>2+</sup> em estado de alto spin e coordenação octaédrica. O espectro obtido em 80K (daqui por diante, espectro NL) também foi ajustado com dois dubletos, ambos com parâmetros hiperfinos maiores do que os correspondentes em temperatura ambiente, como pode ser visto na Figura 5.10b e Tabela 5.4. A interação quadrupolar da amostra natural teve aumentos de 1,55 mm/s em TA para 2,21 mm/s em NL. O que está de acordo com o comportamento da amostra na sessão anterior.

A proporção de Fe<sup>2+</sup> no octaedro FeO<sub>6</sub> estimado através das áreas no espectro Mössbauer é 71%.

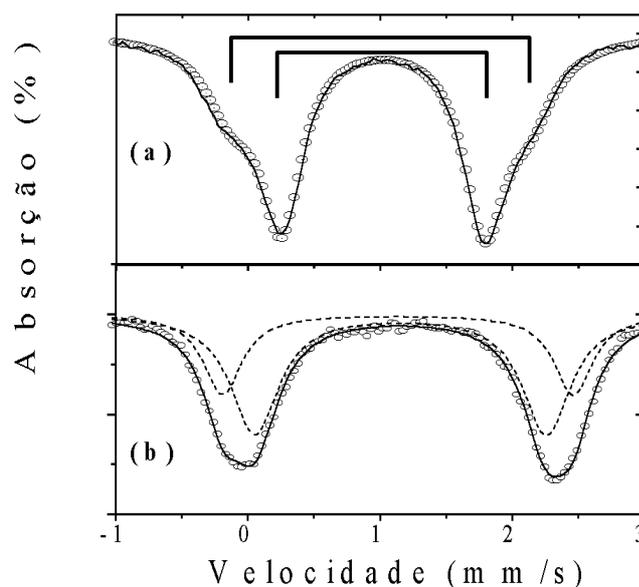


Figura 5.10 - Espectro Mössbauer para amostra natural: (a) obtido em 300K; (b) obtido em 80K.

### 5.2.3 Amostra natural em pó tratada em vácuo (PNHvac)

Tratamento térmico em vácuo produziu uma mudança dramática no espectro em TA, como pode ser visto na Figura 5.11a. O espectro Mössbauer apresenta apenas um dublete que foi ajustado com parâmetros hiperfinos mostrados na Tabela 5.4, correspondente ao Fe<sup>2+</sup>

presente no octaedro  $\text{FeO}_6$  com  $\Delta E_Q = 1,58 \pm 0,05$  mm/s. O espectro em NL (Figura 5.11b) foi ajustado com um dubleto com  $\Delta E_Q = 2,29 \pm 0,07$  mm/s.

Esta evolução térmica está em completo acordo com os resultados relativos à evolução térmica do desdobramento quadrupolar atribuído ao  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro  $\text{FeO}_6$  da amostra natural virgem. Isto indica a exatidão da designação dos sítios para a amostra natural, i.e., o dubleto interno é atribuído ao  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro  $\text{FeO}_6$ , enquanto que o outro é atribuído ao  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro  $\text{TaO}_6$ .

O desaparecimento do dubleto menor sugere que após o tratamento térmico todos os íons de Fe estão no sítio A da estrutura  $\text{AB}_2\text{O}_6$ . O ordenamento estrutural sugerida pela EM para o caso do Fe, não pode ser observado para o caso do Mn. Todavia as linhas estreitas do espectro Mössbauer sugerem que a amostra está estruturalmente ordenada. Além disso, os resultados obtidos com a DRX, onde se observa o aumento na intensidade nas reflexões de superestrutura sugerem a hipótese de ordem estrutural.

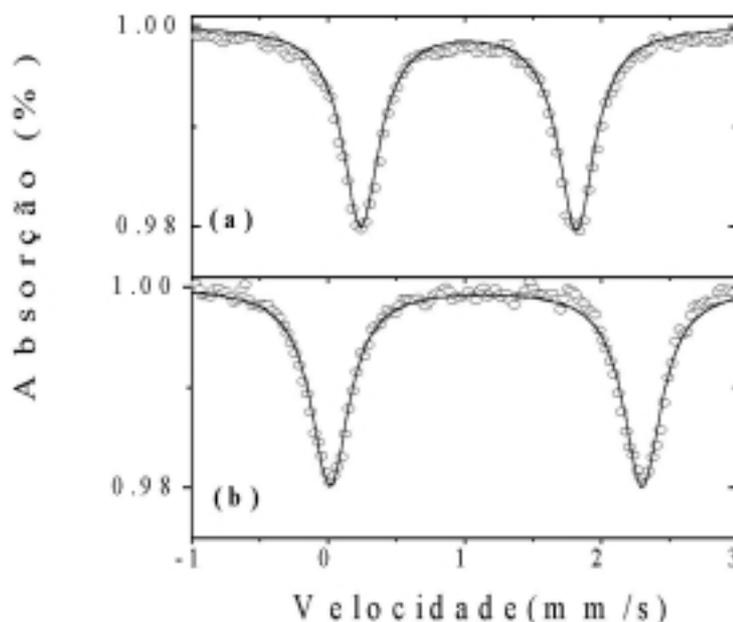


Figura 5.11 - Espectro Mössbauer para amostra natural  $(\text{Mn, Fe})(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_6$  aquecida em vácuo: (a) obtido em 300K; (b) obtido em 80K.

### 5.2.4 Amostra natural em pó tratada em ar (PNHar)

O espectro Mössbauer em TA para a amostra natural aquecida em ar (Figura 5.12) foi ajustado com dois dubletos cujos parâmetros hiperfinos (Tabela 5.4) são atribuídos ao  $\text{Fe}^{3+}$  em estado de alto spin e coordenação octaédrica. Como discutido no capítulo 3, existem dois sítios para  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura da Wodginita ( $\text{ABC}_2\text{O}_8$ ): um deles é o sítio B e o outro é o sítio C. Tendo em mente a grande similaridade entre o dubleto externo e o relatado por Ercit et al. (1992) ( $\Delta E_Q = 0,54\text{mm/s}$ ,  $\delta_{\text{Fe}}=0,39\text{ mm/s}$ ) para uma wodginita sintética rica em  $\text{Fe}^{3+}$ , podemos supor que o deslocamento quadrupolar maior se refere ao  $\text{Fe}^{3+}$  no octaedro  $\text{FeO}_6$  (sítio B) e o menor ao  $\text{Fe}^{3+}$  no octaedro  $\text{TaO}_6$  (sítio C) da wodginita. Sendo este último dubleto bastante semelhante ao atribuído à ixiolita (5.2.6), é razoável supor a possibilidade de uma mistura de contribuições de ixiolita e wodginita.

Estes resultados confirmam os obtidos com DRX, e mostram claramente que  $(\text{Mn,Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$  transforma-se em wodginita. O espectro em NL foi ajustado com dois dubletos, com  $\Delta E_Q=0,59 \pm 0,02\text{ mm/s}$  e  $\Delta E_Q=0,40 \pm 0,01\text{ mm/s}$ .

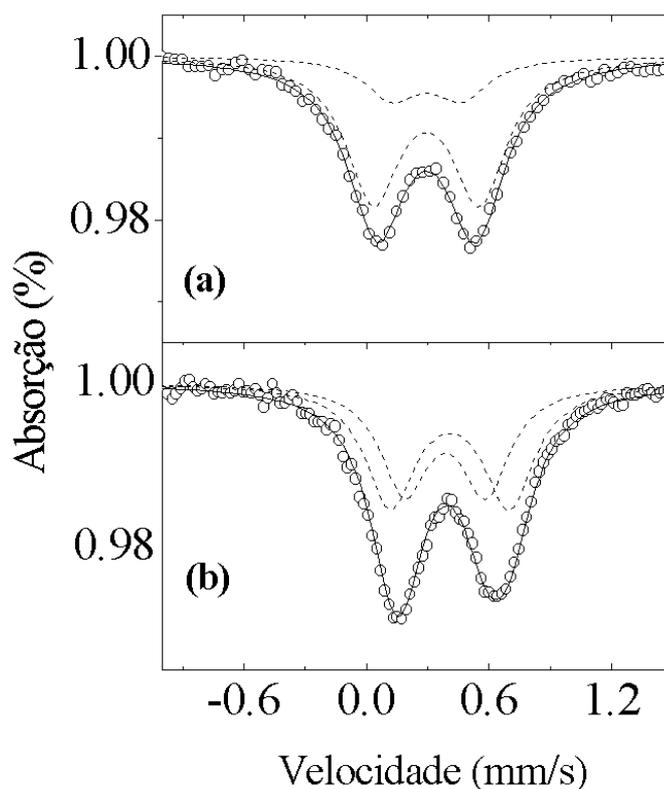


Figura 5.12 - Espectro Mössbauer para: (a) amostra natural pulverizada tratada em ar. Espectro obtido em 300K; (b) como anteriormente, obtido em 80K. Círculos representam dados experimentais e a linha sólida, o ajuste teórico.

### 5.2.5 Fragmento de cristal da amostra natural tratado em ar (NCHar)

Os espectros em NL e TA para a amostra natural em cristal aquecida em ar (NCHar) demonstra claramente contribuições de íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Este espectro foi ajustado com quatro doubletos:  $\Delta E_Q=0,55\pm 0,02$  mm/s e  $\Delta E_Q=0,32\pm 0,01$  mm/s atribuídos ao  $\text{Fe}^{3+}$  em estado de alto spin e coordenação octaédrica,  $\Delta E_Q=1,51\pm 0,04$  mm/s e  $\Delta E_Q=2,26\pm 0,07$  mm/s atribuídos ao  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 5.13a). Para o espectro obtido em 80K obteve-se  $\Delta E_Q=0,61\pm 0,02$  mm/s,  $\Delta E_Q=0,43\pm 0,01$  mm/s,  $\Delta E_Q=2,17\pm 0,06$  mm/s e  $\Delta E_Q=2,59\pm 0,08$  mm/s (Figura 5.13b).

A determinação do sítio seguiu aquele usado anteriormente para a amostra natural virgem e para a amostra natural aquecida em ar (PNHar). Deste modo, em TA  $\Delta E_Q=0,55$  mm/s e  $\Delta E_Q=1,51$  mm/s foram atribuídos, respectivamente, ao  $\text{Fe}^{3+}$  e ao  $\text{Fe}^{2+}$  presentes no octaedro  $\text{FeO}_6$  (sítio B da wodginita e sítio A da columbita), enquanto  $\Delta E_Q = 0,32$  mm/s e  $\Delta E_Q = 2,26$  mm/s são atribuídos, respectivamente, para  $\text{Fe}^{3+}$  presentes no octaedro  $\text{TaO}_6$  (sítio C wodginita + ixiolita) e ao  $\text{Fe}^{2+}$  presente no octaedro  $\text{TaO}_6$  (sítio B columbita). O comportamento térmico para todos os doubletos é semelhante aos observados para a amostra natural e para a amostra em pó tratada em ar.

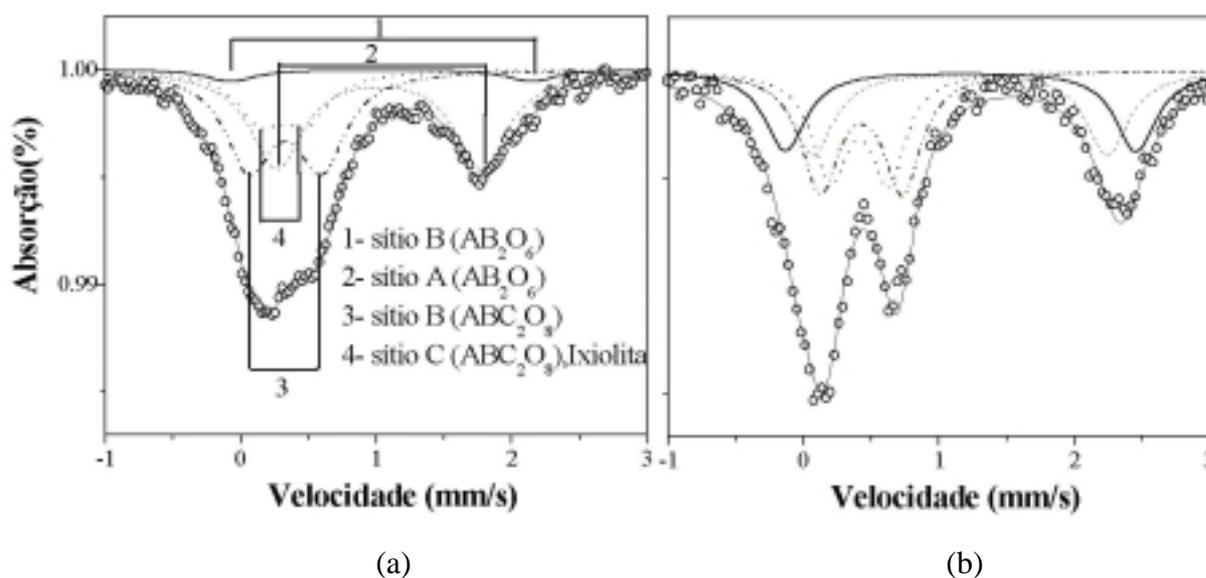


Figura 5.13 - Espectro Mössbauer de um fragmento da amostra natural aquecido em ar: (a) obtido em TA; (b) obtido em NL.

### 5.2.6 Ferrocolumbita sintética aquecida em ar (PSHar)

Os espectros Mössbauer em TA (Figura 5.14a) para a amostra sintética tratada em ar apresenta um dubleto que foi ajustado com  $\Delta E_Q = 0,37 \pm 0,01$  mm/s e  $\delta_{Fe} = 0,40 \pm 0,01$  mm/s, parâmetros estes atribuídos ao  $Fe^{3+}$  em coordenação octaedral. O espectro obtido em NL (Figura 5.14b) apresenta um dubleto ajustado com  $\Delta E_Q = 0,39 \pm 0,01$  mm/s e  $\delta_{Fe} = 0,51 \pm 0,01$  mm/s.

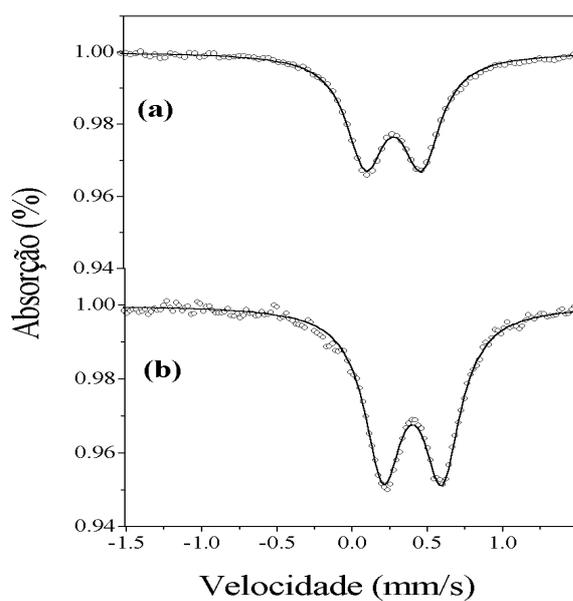


Figura 5.14 - Espectro Mössbauer da amostra  $Fe(Nb,Ta)_2O_6$  aquecida em ar: (a) em 300K; (b) em 80K.

## 6 Discussão e Conclusões

Primeiramente, devemos lembrar que todas as amostras utilizadas neste trabalho são ortorrômbicas ou monoclinicas. A amostra natural,  $(\text{Mn,Fe})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ , é uma manganotantalita, rica em Ta, parcialmente ordenada (i.e., a maioria dos átomos de Fe e Mn ocupam o sítio A, mas alguns ocupam o sítio B, enquanto que a maioria dos átomos de Ta e Nb ocupam o sítio B, mas alguns ocupam o sítio A), com uma estrutura ortorrômbica.

O tratamento térmico em vácuo induz o ordenamento dos cátions (i.e., quase todos os átomos de Fe e Mn ocupando o sítio A e o sítio B ocupado por Ta e Nb), o que pode ser verificado pela presença dos picos de superestrutura e pelo aumento do grau de ordem calculado pela equação 3.2 que variou de 62% (amostra virgem) para 100% (amostra tratada em vácuo).

Contudo o tratamento térmico em ar da amostra natural pulverizada gera a transformação em wodginita,  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ , um composto monoclinico. Reflexões secundárias no padrão DRX foram indexadas como sendo  $(\text{Fe, Mn})(\text{Ta, Nb})\text{O}_4$ , com a estrutura da ixiolita, e  $(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_5$ .

Outro tipo de transformação acontece quando um fragmento de cristal é aquecido em ar. Observa-se uma mistura de wodginita e manganotantalita quase ordenada, sendo a contribuição desta mais significativa, como pode ser visto pelas intensidades das reflexões  $\alpha(310)$  e  $\alpha(311)$  e pelo decréscimo das intensidades das reflexões  $\beta(130)$  e  $\beta(221)$  na Figura 6.1c.

A amostra sintética,  $\text{Fe}(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ , é uma ferrocolumbita altamente ordenada, um composto ortorrômbico. O tratamento térmico em ar transforma essa amostra em uma ixiolita,  $\text{Fe}(\text{Ta,Nb})\text{O}_4$ , com pequenas quantidades de  $(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_5$  (Figura 6.1d).

Os resultados obtidos com DRX foram confirmados pela EM. Por exemplo, o espectro da amostra  $(\text{Mn, Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$  (Figura 6.2a) apresentou dois dubletos quadrupolares, ambos atribuídos ao  $\text{Fe}^{2+}$  em coordenação octaedral. Como a estrutura  $\text{AB}_2\text{O}_6$  apresenta somente um sítio cristalográfico para os átomos de Ferro, um dos dubletos observados terá necessariamente que ser devido à desordem dos cátions. A proporção de  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro

$\text{FeO}_6$ , estimado através da área espectral, foi de 71%, um valor muito próximo daquele calculado através do parâmetro de ordem de Ercit (eq. 3.2), i.e., 62% ( $\pm 5\%$ ).

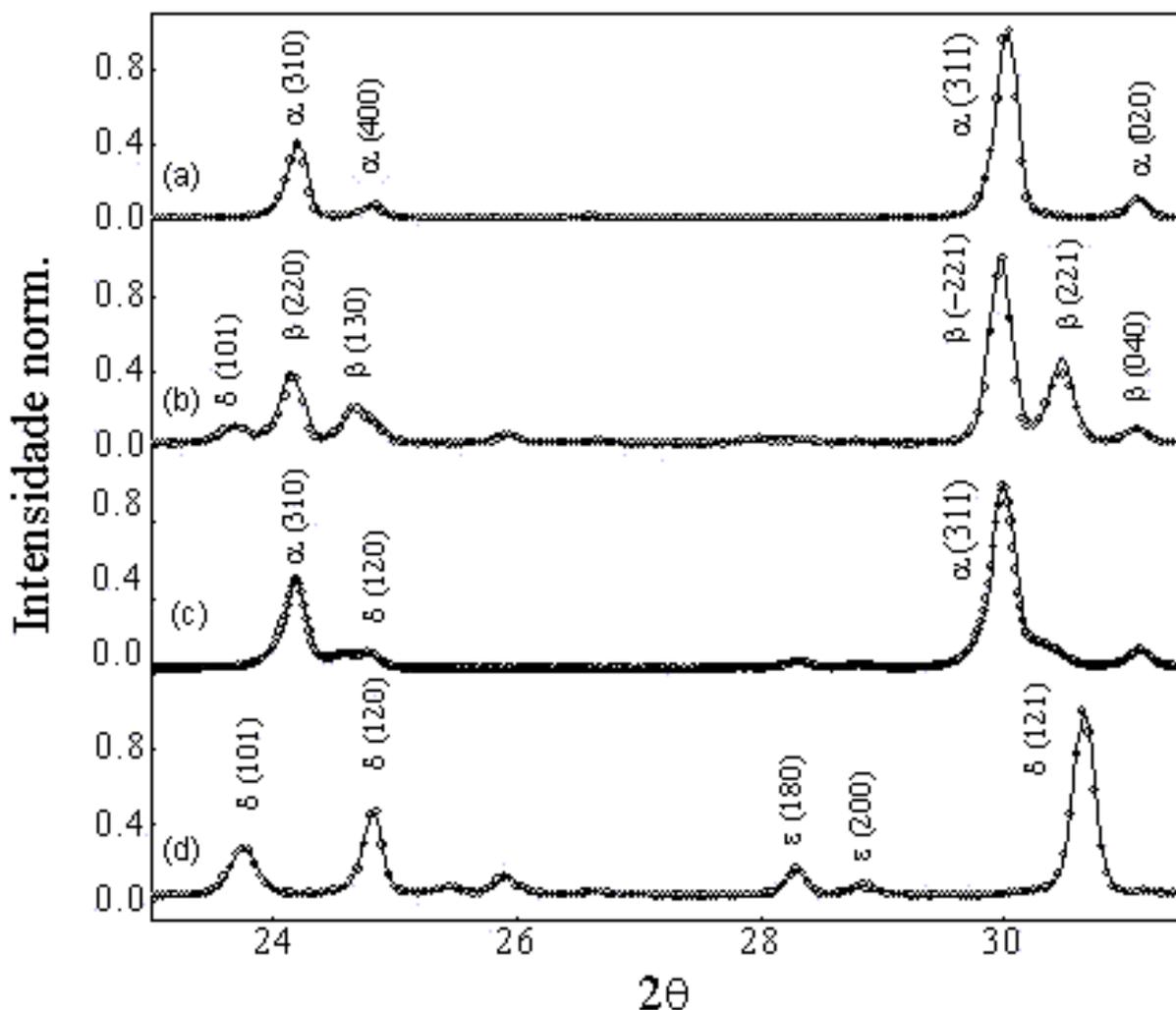


Figura 6.1 - Partes representativas dos difratogramas de raio-X de todas as amostras: (a) natural pulverizada tratada em vácuo, (b) natural pulverizada tratada em ar, (c) fragmento de cristal da amostra natural tratada em ar e (d) amostra sintética tratada em ar. Os círculos representam pontos experimentais, as linhas sólidas representam ajustes realizados com o refinamento estrutural Rietveld.  $\alpha$  = Tantalita;  $\beta$  = wodginita;  $\delta$  = ixiolita e  $\epsilon$  =  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ .

Como se observou no caso da DRX, a EM mostrou que o tratamento térmico em vácuo induziu o ordenamento dos cátions nesta amostra. Após o tratamento, o espectro Mössbauer mostrou somente um dubleto quadrupolar (Figura 6.2.b). Esse comportamento térmico também foi útil para a atribuição dos dubletos no espectro da amostra virgem. Isto é, atribuímos, com segurança, o menor dubleto ao  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro  $\text{FeO}_6$  e o dubleto maior ao  $\text{Fe}^{2+}$  no octaedro  $\text{TaO}_6$ . A interação quadrupolar da amostra natural depois de ordenada ( $\Delta E_Q = 1,58 \text{ mm/s}$ ) é menor que aquela obtida para o composto  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  ( $\Delta E_Q = 1,70 \text{ mm/s}$ ) por

Eibschütz et al. (1967). Essa discrepância pode ser uma conseqüência de distintas relações de concentração Mn/Fe e Ta/Nb.

Esta hipótese pode ser analisada considerando os resultados para  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$ , para o qual mediu-se  $\Delta E_Q=1,78$  mm/s. Então, comparando os resultados obtidos para a interação quadrupolar para  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0,6}\text{Ta}_{0,4})_2\text{O}_6$  é razoável atribuir um pequeno efeito à substituição homopolar de Ta por Nb. Como mostrado acima, a situação é totalmente diferente quando  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  e  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$  são comparados. Neste caso as medidas indicam que a substituição homopolar  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$  é mais efetiva na mudança dos parâmetros hiperfinos que a substituição  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$ , o que está de acordo com a discussão no Capítulo 2 sobre os parâmetros de rede. Considerando a interdependência entre a interação quadrupolar e as distorções nos octaedros de coordenação, e levando em conta os raios iônicos, estes resultados parecem estar consistentes, já que  $R_{\text{Mn}^{2+}}/R_{\text{Fe}^{2+}} \cong 1,08$ , enquanto que  $R_{\text{Nb}^{5+}}/R_{\text{Ta}^{5+}} \cong 1,01$ .

Conseqüentemente o efeito da substituição homopolar  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$  nas distorções dos octaedros de coordenação é mais forte que aquele produzido pela substituição  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$ . Isto é consistente também com os refinamentos estruturais efetuados por Wenger et al. (1991) em amostras semelhantes, que mostraram que o volume da célula unitária é principalmente uma função da substituição  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$ , enquanto que a substituição  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$  tem somente uma pequena influência no volume da célula.

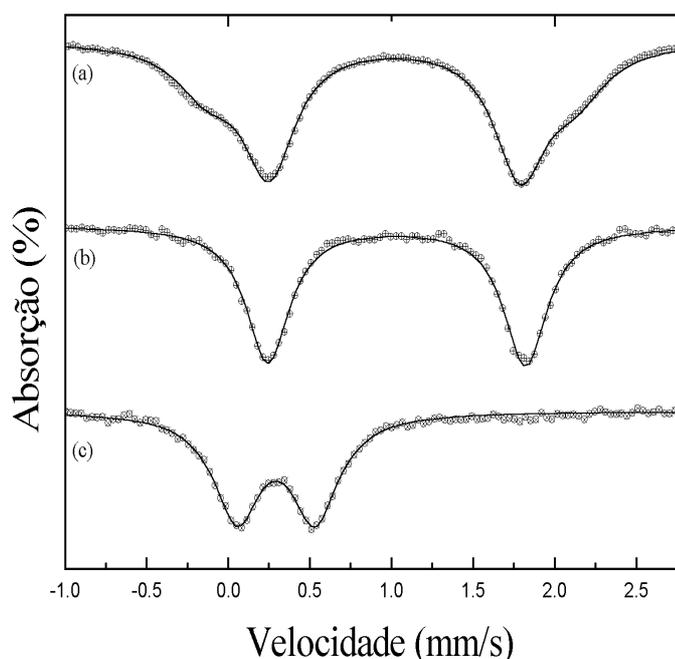


Figura 6.2 - Espectros Mössbauer da amostra natural: (a) virgem; (b) aquecida em vácuo; (c) aquecida em ar.

Tratamento térmico em ar leva a resultados completamente diferentes, dependendo da forma da amostra. Por exemplo, aquecendo a amostra natural pulverizada observa-se a transformação tantalita→wodginita. Esta transformação, pela primeira vez claramente estabelecida, é evidenciada (Figura 6.2) pelo desaparecimento de  $\text{Fe}^{2+}$  e pelo surgimento de  $\text{Fe}^{3+}$ . Por outro lado, a amostra sintética  $\text{Fe}(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_6$  transformou-se em ixiolita  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$  (o excesso de  $(\text{Ta},\text{Nb})_2\text{O}_5$ , observado com DRX, é transparente para EM). A transformação columbita→ixiolita também é evidenciada (Figura 6.3) pelo desaparecimento de  $\text{Fe}^{2+}$  e pelo surgimento de  $\text{Fe}^{3+}$ . Pelo nosso conhecimento, esta também é a primeira vez que os parâmetros hiperfinos para uma amostra do tipo  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$  rica em Nb são obtidos.

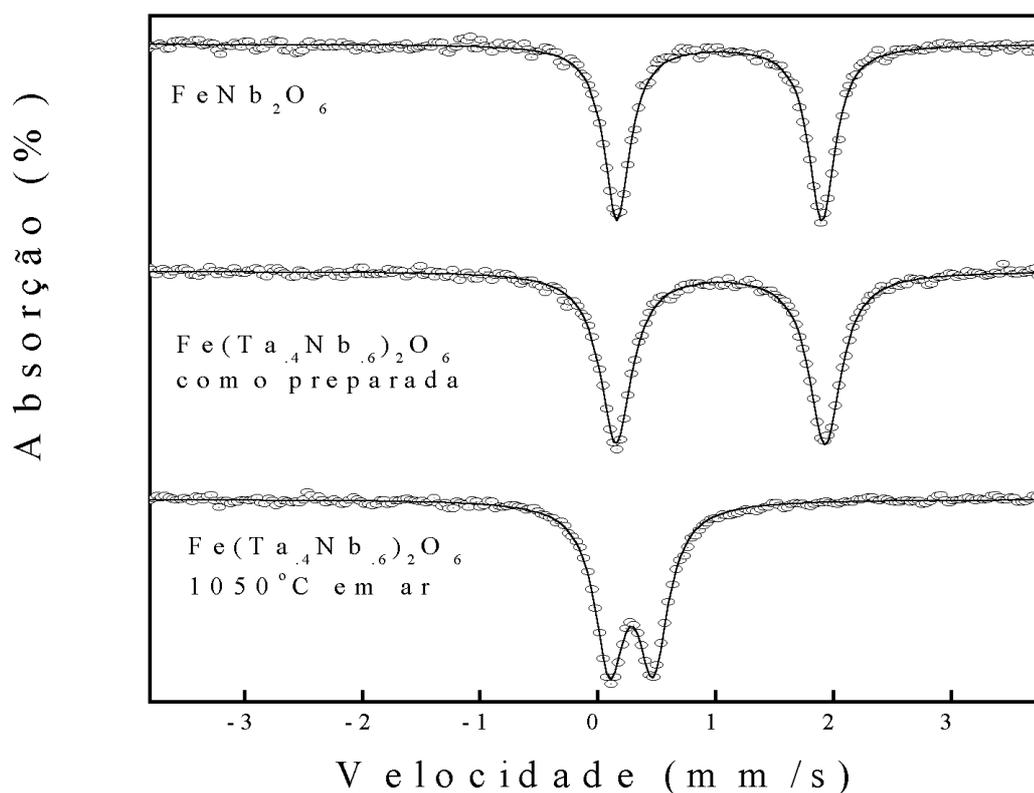


Figura 6.3 - Espectros Mössbauer em TA para os compostos  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (Oliveira, 1989),  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$  e  $\text{Fe}(\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_4$ .

Para concluir, convém discutirmos a consistência das medidas dos parâmetros hiperfinos aqui apresentadas. Faremos esta discussão dentro das seguintes condições:

- (1) como a dependência da temperatura dos parâmetros hiperfinos para todas as amostras apresentou o comportamento esperado, é suficiente discutir as medidas em temperatura ambiente;
- (2) no que diz respeito à estrutura cristalina, necessitamos considerar apenas a interação quadrupolar. Não é necessário discutir o aspecto químico, o que significa que, aqui, o deslocamento isomérico representa um papel secundário. Porém, é importante destacar que todos os deslocamentos isoméricos obtidos neste trabalho são consistentes com aqueles previamente encontrados na literatura (Wenger et al., 1991; Ercit et al., 1995; Eibschütz et al., 1967).

Como discutido anteriormente, a substituição homopolar Ta $\leftrightarrow$ Nb apresenta um efeito bem menor do que a substituição Fe $\leftrightarrow$ Mn nos parâmetros hiperfinos destes compostos. Os resultados apresentados sugerem fortemente que os parâmetros hiperfinos são mais dependentes na estrutura cristalina. Isto torna-se consistente se levarmos em consideração as inter-relações entre as estruturas dos cristais. Quer dizer, as subestruturas (ixiolita e rutilo) conservam as inter-relações observadas entre as superestruturas (columbita e tapiolita). Assim, se para a columbita Eibschütz et al.(1967) obtiveram  $\Delta E_Q \cong 1,70$  mm/s, e para a tapiolita Zawislak et al. (1995) obtiveram  $\Delta E_Q \cong 3,0$  mm/s, é razoável que  $\Delta E_Q$  para a ixiolita Fe(Nb,Ta)O<sub>4</sub> deva ser menor que para o composto com estrutura tipo rutilo FeTaO<sub>4</sub>,  $\Delta E_Q=0.53$  mm/s ( Astov et al.,1973).

Um resumo com os principais resultados é apresentado na Figura 6.4.

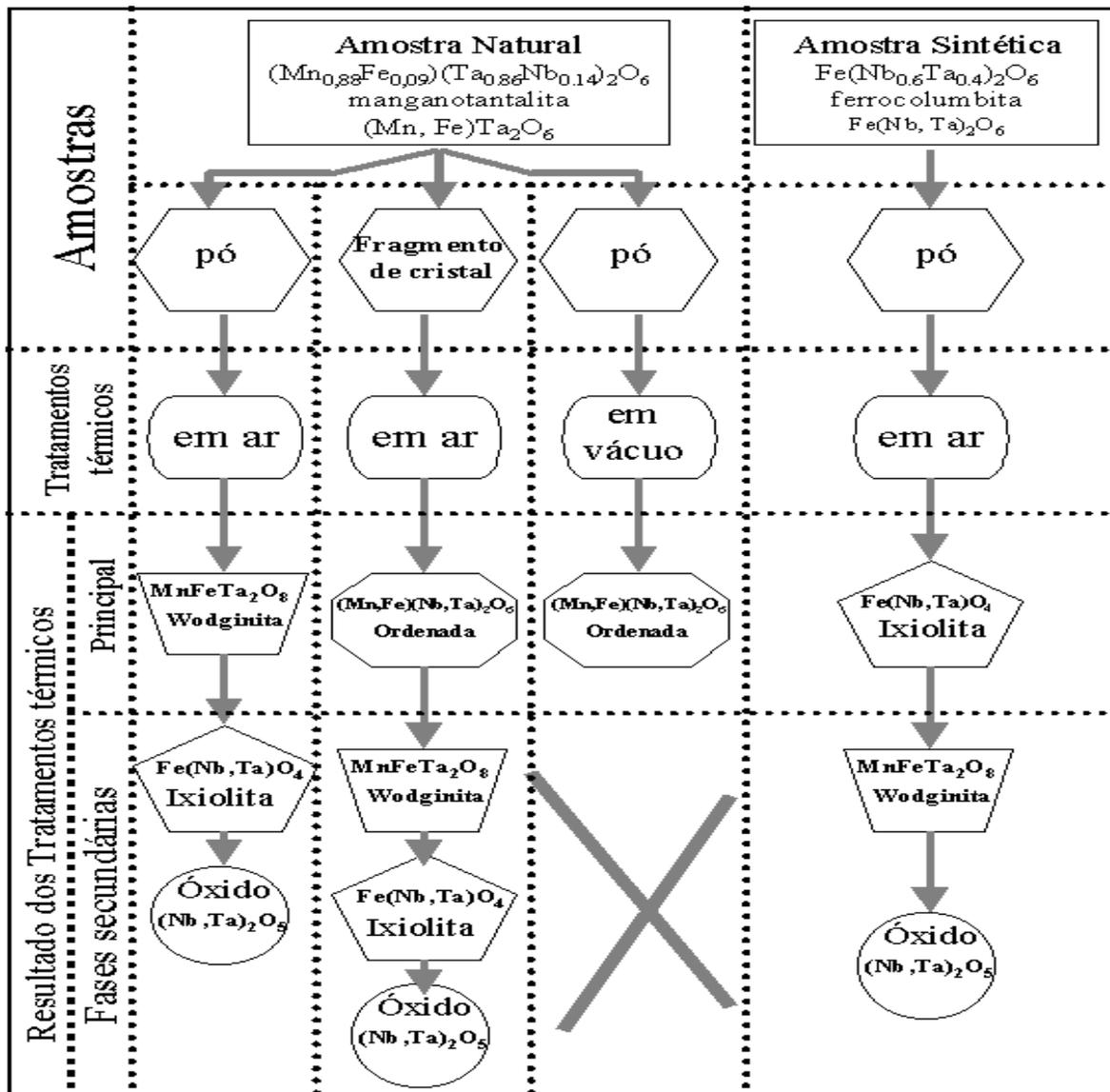


Figura 6.4 - Diagrama resumindo os procedimentos e resultados.

Finalmente, cabe propor alternativas para investigações futuras:

1. considerar o sistema  $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$  e preparar amostras ortorrômbicas com diferentes proporções Fe/Mn e Ta/Nb para investigar os limites de solubilidade do sistema;
2. investigar, através de refinamento estrutural com DRX e com radiação síncroton, o efeito dessas proporções no grau de ordem das amostras;
3. investigar se a transformação tantalita-columbita  $\rightarrow$  wodginita depende, e em que grau, das proporções Fe/Mn e Ta/Nb;
4. investigar o efeito dessas proporções nas propriedades magnéticas desse material.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADUSUMILLI, M. S. *Contribuição à mineralogia dos niobo-tantalatos da província nordestina*. Belo Horizonte: Curso de Pós-Graduação em Geologia-UFMG, 1976. Tese de Livre Docência.
- ARUGA, A., TOKIZAKI, E., NAKAI, I., SUGITANI, Y. Structure of iron diniobium hexaoxide,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ : an example of metal-disordered trirutile structure. *Acta Crystallografica C*, Copenhagen, v.41, n. 5, p. 663-665, May 1985.
- ASTOV, D. N., KRYUKOVA, N. A., ZORIN, R. B., MAKAROV, V. A., OZEROV, R. P., ROZHDESTRVENSKII, F. A., SMIRNOV, V. P., TURCHANINOV, A. M., FADEEVA, N. V. Atomic and molecular ordering in  $\text{MeTaO}_4$  (Me=Ti, V, Cr, Fe) with a rutile structure. *Soviet Physics Crystallography*, New York, v. 17, n. 6, p. 1017-1023, May/June 1973.
- BANCROFT, G. M. *Mössbauer spectroscopy*. an introduction for inorganic chemists and geochemists. London: McGraw-Hill, 1973.
- BEAUREGARD, C. G. de, BUBOIS, J., BOURGUIGNON, P. Comportement thermique des columbotantalites. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, Liège, v. 90, n. 4/6, p. 501-518, Oct. 1967.
- BOURGUIGNON, P., MÉLON, J. Wodginite du Rwanda. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, Liège, v. 88, n. 6, p. 291-300, Sept. 1965.
- CASELANI, M. L. *Medidas de alta confiabilidade em difratometria de pó*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS, 1982. Diss. Mestr. Física.
- CERNÝ, P., ERCIT, T. S. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. *Bulletin Minéralogique*, Paris, v.108, n.3/4, p. 499-532, 1985.

- CERNÝ, P., ERCIT, T. S., WISE, M. A., CHAPMAN, R., HARVEY, M. B. Compositional, structural and phase relationships in titanian ixiolite and titanian columbite tantalite. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 36, n. 2, p. 547-561, Apr. 1998.
- CERNÝ, P., ERCIT, T. S., WISE M. A. The tantalite tapiolite gap natural assemblages versus experimental data. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 30, n. 3, p. 587-596, Sept. 1992.
- CLARK, A. M., FEJER, E. E. Tapiolite, its chemistry and cell dimensions. *Mineralogical Magazine*, London, v. 42, n. 321/324, p. 477-480, Dec. 1978.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Reading: Addison-Wesley, 1959.
- DANA, J. B., CORNELIS, K., CORNELIUS, S. H. Manual of mineralogy: after Dana's. New York: John Wiley, 1993.
- DREW, M. G. B., HOBSON, R. J., PADAYATCHY, V. T. Synthesis, single-crystal structure and magnetic properties of orthorhombic  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ . *Journal of Materials Chemistry*, Cambridge, v. 3, n.8, p. 889-892, Aug. 1993.
- EIBSCHÜTZ, M., GANIEL, U., SHTRIKMAN, S. Crystal-field studies of  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  by the Mössbauer effect. *Physical Review*, New York, v. 156, n.2, p. 259-261, Apr. 1967.
- ERCIT, T. S., HAWTHORNE, F. C., CERNÝ, P. The wodginite group.1. Structural crystallography. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 30, n. 3, p. 597-611, Sept. 1992a.
- ERCIT, T. S., CERNY, P., HAWTHORNE, F. C. The wodginite group.2. Crystal-chemistry. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 30, n. 3, p. 613-631, Sept. 1992b.
- ERCIT, T. S., CERNÝ, P., HAWTHORNE, F. C. The wodginite group.3. Classification and new species. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 30, n. 3, p. 633-638, Sept. 1992c.

- ERCIT, T. S. The Geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, Southwestern Grenville Province, Canadian Shield. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 32, n. 2, p. 421-438, June 1994.
- ERCIT, T. S., WISE, M. A., CERNÝ, P. Compositional and structural systematics of the columbite group. *American Mineralogist*, Washington, v. 80, n. 5/6, p. 613-619, May/June 1995.
- FERGUSON, R. B., HAWTHORNE, F. C., GRICE, J. D. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v.14, p. 550-560, 1976.
- GRAHAM, J., THORNBER, M. R. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides I. Structural classifications of MO<sub>2</sub> phases. *American Mineralogist*, Washington, v. 59, n.9/10, p. 1026-1039, Sept. 1974.
- GRICE, J. D., FERGUSON, R. B., HAWTHORNE, F. C. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. I. Tantalite and ixiolite, *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v.14, p. 540-549, 1976.
- HANAWA, T., ISHIKAWA, M., MIYATANI, K. Disappearance of ferromagnetism at low temperatures in CoNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Journal of the Physical Society of Japan.*, Tokyo, v. 61, n.12, p. 4287-4289, Dec. 1992.
- HILL, R. J., CRANSWICK, L. M. D. Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 27, n. 5, p. 802-844, Oct. 1994.
- KINAST, E. J. *Refinamento estrutural com o método Rietveld: implementação e ensaios com o programa FullProf*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS, 2000. Diss. Mestr. Física.
- KLUG, H. P., ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures*. New York: John Wiley, 1954.

- LONG, G. J., CRANSHAW, T. E., LONGWORTH, G. The ideal Mössbauer effect absorber thicknesses. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, Asheville, v. 6, n. 42, p. 42-49, Feb. 1983.
- MULJA, T., WILLIAMS, A. E., MATIN, R. F., WOOD, S. A. E. Compositional variation and structural state of columbite-tantalite in rare-element granitic pegmatites of the Preissac-Lacorne batholith, Quebec, Canada. *American Mineralogist*, Washington, v. 81, n. 1/2, p. 146-157, Jan./Feb. 1996.
- MOREAU, J., TRAMASURE, G. Contribution a l'étude des séries columbite-tantalite et tapiolite-mossite. *Annales de la Société Géologique de Belgique*, Liège, v. 88, n. 5/6, p. 301-391, Sept. 1965.
- MOURA, C. S. *Difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer de warwickitas, pinakiolitas e ludwigitas sintéticas*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS. 1997. Diss. Mestr. Física.
- NICKEL, E. H., ROWLAND, J. F., McADAM, R. C. Wodginite a new tin-manganese tantalate from Wodgina, Australia and Bernic Lake, Manitoba. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v.7, p. 390-402, 1963a.
- NICKEL, E. H., ROWLAND, J. F., McADAM, R. C. Ixiolite-a columbite substructure. *American Mineralogist*, Washington, v. 48, n.9/10, p. 961-979. Sept./Oct. 1963b.
- NORWIG, J., WEITZEL, H., PAULUS, H., LAUTENSCHLÄGER, G., RODRIGUEZ CARVAJAL, J., FUESS, H. Structural relations in mixed oxides  $Cu_xZn_{1-x}Nb_2O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 115, n. 2, p. 476-483, Mar. 1995.
- OLIVEIRA, J. *Espectroscopia Mössbauer e difração de raios-X em compostos do tipo  $Fe(Ta_xNb_{1-x})_2O_6$* . Natal: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRN. 1989. Diss. Mestr. Física.
- POWDER DIFFRACTION FILE. Pennsylvania: International Center for Diffraction Data, v. 1-45, 1985-1995.

- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, Copenhagen, v. 2, n. 2, p. 65-71, June 1969.
- RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. *Short reference guide of the program FullProf*. Version 3.5. Disponível na Internet. <ftp://charybde.saclay.cea.fr>. 31 July 1998.
- ROTH, R. S., WARING, J. L. Ixiolite and other polymorphic types of FeNbO<sub>4</sub>. *American Mineralogist*, Washington, v. 49, n. 2, p. 242-246, Mar./Apr. 1964.
- SANTOS, C. A. dos. *Composição superficial e propriedades mecânicas e tribológicas de aços carbono implantados com nitrogênio*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS, 1984. Tese .
- SANTOS, C. A. dos, ZAWISLAK, L. I., ANTONIETTI, V., KINAST, E. J., CUNHA, J. B. M. da. Iron oxidation and order-disorder in the (Fe<sup>2+</sup>,Mn)(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> → (Fe<sup>2+</sup>,Mn)Fe<sup>3+</sup>(Ta,Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> transition. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 11, n. 36, p. 7021-7033, Sept. 1999.
- SILVA, C. A. M. *Estudo difratométrico de intermetálicos pseudobinários do tipo Zr(Fe<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>)<sub>2</sub>*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS, 1983. Diss. Mestr. Física.
- SILVA, M. T. X. *Aplicação do efeito Mössbauer à análise de amostras de basalto*. Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física-UFRGS, 1977. Diss. Mestr. Física.
- TURNOCK, A. C. Synthetic wodginite, tapiolite and tantalite. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v.8, n.4, p. 461-470, 1966.
- WENGER, M., ARMBRUSTER, T., GEIGER, C. A. Cation distribution in partially ordered columbite from the Kings Mountain pegmatite, North Carolina. *American Mineralogist*, Washington, v. 76, n. 11/12, p. 1897-1904, Nov./Dec. 1991.
- WISE, M. A., TURNOCK, A. C., CERNÝ, P. Improved unit cell dimensions for ordered columbite-tantalite end members. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, Stuttgart, v.8, p. 372-378, Aug. 1985.

- WISE, M. A., CERNÝ, P. The crystal chemistry of the tapiolite series. *Canadian Mineralogist*, Ottawa, v. 34, n. 3, p. 631-647, June 1996.
- YAEGER, I., MORRISH, A. H., WANKLYN, B. M., GARRARD, B. J. Magnetization studies in transition-metal niobates. II.  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . *Physical Review B*, New York, v.16, n.5, p.2289-2299, Sept. 1977.
- YAEGER, I., MORRISH, A. H., BOUMFORD, C., WONG, C. P., WANKLYN, B. M., GARRARD, B. J. Low-temperature Mössbauer studies of  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ . *Solid State Communications*, Oxford, v.28, n.8, p 651-653. Nov. 1978.
- ZAWISLAK, L. I., CUNHA, J. B. M. da, VASQUEZ, A., SANTOS, C.A. dos. Mössbauer study of the planar antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *Solid State Communications*, Oxford, v. 94, n. 5, p. 345-348, May 1995.
- ZAWISLAK, L. I., ANTONIETTI, V., CUNHA, J. B. M. da, SANTOS, C. A. dos. Cation ordering observed on  $(\text{Mn}_{0,88}\text{Fe}_{0,09})(\text{Ta}_{0,86}\text{Nb}_{0,14})_2\text{O}_6$ : a Mössbauer and x-ray study. *Solid State Communications*, Oxford, v. 101, n. 10. p 767-770, Mar. 1997.
- ZAWISLAK, L. I., FRAGA, G. L. F., CUNHA, J. B. M. da, SCHMITT, D., CARRIÇO, A. S., SANTOS, C. A. dos. Magnetic behaviour of the antiferromagnet  $\text{FeTa}_2\text{O}_6$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bristol, v. 9, n. 10, p. 2295-2302, Mar. 1997.

Apêndice 1- Cation ordering observed on  
 $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$ : A Mössbauer and X-ray  
study.



PII: S0038–1098(96)00679-5

CATION ORDERING OBSERVED ON  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$ : A MÖSSBAUER AND X-RAY STUDY

Luci I. Zawislak, V. Antonietti, J.B.M. da Cunha and C.A. dos Santos

Instituto de Física, UFRGS, C.P. 15051, 91501-970 Porto Alegre RS, Brasil

(Received 24 July 1996; revised 26 September 1996 by C.E.T. Gonçalves da Silva)

Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction are used to show cation ordering on a natural manganotantalite sample. By using electron microprobe analysis the chemical composition  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$  has been determined. The as-received sample is partially ordered, as suggested by the low intensities of the superstructure reflections in the X-ray diffraction pattern and by the existence of two doublets in the Mössbauer spectrum. Heat treatment in vacuum ( $P \cong 10^{-5}$  Pa) at temperature  $T \cong 1320$  K induces cation ordering as shown by the Mössbauer spectrum, and also evidenced by the X-ray diffraction pattern. © 1997 Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved

Keywords: C. X-ray scattering, D. order–disorder effects, E. nuclear resonances.

## 1. INTRODUCTION

Minerals and synthetic samples of the columbite–tantalite and tapiolite–mossite families, have been extensively studied in the last three decades [1–4]. With the general formula  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , where typically  $A = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}$  and  $B = \text{Ta}, \text{Nb}$ , these materials can have minor substitutions of Sn, W and Ti and can also be synthesized with  $A = \text{Co}, \text{Ni}$  and  $\text{Cu}$  [5–8]. The tetragonal tapiolite–mossite family, with space group  $P4_2/mnm$ , is an ordered superstructure of the rutile ( $\text{TiO}_2$ ) [2, 9], while the orthorhombic columbite–tantalite family, with space group  $Pbcn$ , is an ordered superstructure of the brookite ( $\text{TiO}_2$ ) [1].

Interest in these materials has recently increased, motivated by their low dimensional magnetic behavior observed in some synthetic end-members of the tetragonal family [10, 11]. In addition, refinement of the crystal structures and phase transformations between columbite–tantalite and related compounds have been the subject of several publications [1–4]. For example, the mineral ixiolite, with general formula  $(A, B)\text{O}_2$  is identified as a substructure of columbite so that completely disordered columbite can be misinterpreted as ixiolite. For a long time, mineralogists have used heating experiments to distinguish these materials. Ixiolite reveals an olivotantalite [1] or wodginite [3] X-ray

powder diffraction (XRPD) pattern upon heating, whereas disordered columbite yields an ordered columbite pattern [1–3], characterized by its superstructure reflections. However, calculation of a theoretical powder diffraction pattern of fully ordered manganocolumbite,  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ , yields only low intensity superstructure reflections [12]. Thus it is difficult to distinguish between ixiolite and partially disordered columbite only by means of their superstructure reflections. Other criteria have been tentatively established to estimate the degree of cation order. For instance, Ercit, cited by Wenger *et al.* [12], derived the following equation for the  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$  system:

$$\% \text{order}(\pm 5\%) = 1727 - 941.6(c - 0.2329a),$$

where  $a$  and  $c$  are the lattice parameters. Wenger *et al.* [12] have suggested that single crystal diffraction data should be used to differentiate between ixiolite and columbite.

Disorder evaluation in synthetic  $\text{AB}_2\text{O}_6$  compounds is also very important because it can have considerable effects on magnetic properties. Thus, this kind of investigation can be used as a control step for the preparation of samples for magnetic properties studies.

In this communication we show that Mössbauer spectroscopy (MS) is an adequate technique to investigate

order-disorder transitions in this kind of materials. Hyperfine interactions are very sensitive to change in the near-neighbour environment and can discriminate site location of Fe ions in columbite-like samples. The analysis by MS is simpler if we want to distinguish between ixiolite and columbite, because in the former material Fe is in valence state 3+, whereas in the latter one it is in valence state 2+. We have analysed 32 samples of the tantalite-columbite and tapiolite-mossite families collected at several Brazilian localities. XRPD and MS measurements of all the samples have enabled us to choose a very pure, partially ordered orthorhombic structure of tantalite type.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

Electron probe microanalysis (EPMA), XRPD and MS have been used to characterize the selected sample and to investigate the cation-ordering process.

EPMA measurements were performed on the as-collected sample with a wavelength dispersive (WDS) microprobe system (CAMECA SX50). Accelerating potential of 15 kV, beam current of 25 nA and beam size of approximately  $1\ \mu\text{m}$  have been used. Pure Nb ( $\text{Nb } L\alpha$ ), pure Ta ( $\text{Ta } L\alpha$ ), synthetic rutile ( $\text{Ti } K\alpha$ ), natural olivine ( $\text{Mn } K\alpha$ - $\text{Fe } K\alpha$ ) and pure W ( $\text{W } L\alpha$ ) were used as standards. The counting time was 20 s for Nb and Ta and 30 s for the remaining elements. The raw data were corrected on-line for drift, deadtime and background using PAP correction programs. The formula was calculated on the basis of six O atoms.

The XRPD patterns were obtained in a Siemens diffractometer with monochromated  $\text{Cu}K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$ ). Measurements were performed in the range of  $10 \leq 2\theta \leq 100$  with a scan rate of  $2^\circ\ \text{min}^{-1}$ .

For the MS measurements, absorbers with 50 mg of ground (320 mesh) material were prepared in order to satisfy the ideal absorber thickness approximately [13]. The spectra were obtained at room temperature using a constant-acceleration electromechanical drive system with a multichannel analyzer for collecting and storing the data. The hyperfine parameters were obtained by a least-squares procedure assuming Lorentzian line shapes.  $^{57}\text{Co}$  in rhodium was used at room temperature as a source, with nominal activity of 50 mCi.

For the cation ordering experiment, the sample was powdered, pelleted, encapsulated under vacuum ( $P \approx 10^{-5}\ \text{Pa}$ ), heated at 1320 K for 48 h and cooled at the rate of  $320\ \text{K h}^{-1}$  to RT.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

Using the EPMA results (Table 1) the sample composition has been calculated to be approximately  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$ . The XRPD pattern of

Table 1. Atomic proportions based on six oxygens, from EPMA measurements

Fe	Mn	Ta	Nb	Ti	W	Total
0.09	0.88	1.72	0.28	0.01	0.01	2.99

the as-collected sample, whose significant part is shown in Fig. 1(a), was indexed to the space group *Pbcn*, with cell parameters as displayed in Table 2. For comparison, Table 2 also shows lattice parameters of similar synthetic samples reported earlier [4]. Since there are no spurious reflections on the XRPD diagram and as the EPMA investigation has shown no significant amount of impurities, it is very reasonable to suppose that we have a single-phase manganotantalite sample. The Ercit's equation [12] gives a degree of cation order of 68% for the as-collected sample.

The RT MS spectrum of the as-collected sample is displayed in Fig. 2(a), while the hyperfine parameters obtained from the fitting are shown in Table 3. The spectrum was fitted to two quadrupole doublets, both attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in different octahedrally coordinated sites. This kind of coordination has been confirmed by X-ray structure refinement performed on single crystals of similar samples [12]. These authors investigated the distortions in the metal-oxygen octahedra ( $\text{MO}_6$ ) for the partially ordered columbite ( $\text{Fe}_{0.65}\text{Mn}_{0.30}\text{Ti}_{0.05}$ )( $\text{Nb}_{0.75}\text{Ta}_{0.25}$ ) $_2\text{O}_6$ . It was shown from octahedral edge length distortion (ELD) that the  $\text{FeO}_6$  octahedra are more distorted than the  $\text{NbO}_6$  one. Thus we can attribute the outer doublet ( $\Delta E_Q = 2.26\ \text{mm s}^{-1}$ ) to  $\text{Fe}^{2+}$  in the  $\text{NbO}_6$  octahedra, while the inner one ( $\Delta E_Q = 1.54\ \text{mm s}^{-1}$ ) is attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in the more distorted  $\text{FeO}_6$  octahedra. This assignment is justified because the  $\text{Fe}^{2+}$  quadrupole

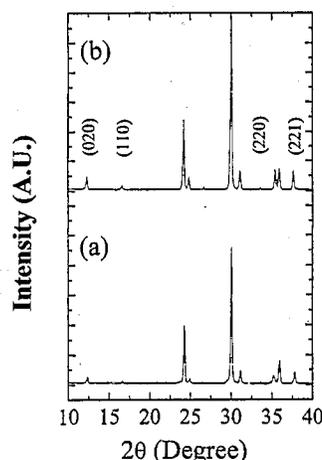


Fig. 1. Representative part of the X-ray powder diffraction patterns for (a) as-collected manganotantalite sample; (b) heat-treated sample.

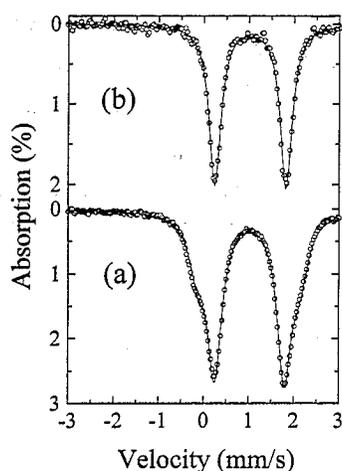


Fig. 2. Mössbauer spectra taken at RT for (a) as-collected manganotantalite sample; (b) heat-treated sample.

splitting is inversely correlated with octahedral distortions [14]. The proportion of  $\text{Fe}^{2+}$  in the  $\text{FeO}_6$  octahedra estimated from the spectral areas gives an iron order degree of 71%, very close to the calculated 68% by the Ercit's equation.

The XRPD pattern for the heat-treated sample [Fig. 1(b)] is similar to that obtained for the as-collected one, but showing an increase of the superstructure reflections. The Ercit's equation for the heat-treated sample gives an order degree of 93%. Correspondingly, a dramatic change has been observed in the MS spectrum after the heat treatment as is clearly seen in Fig. 2(b). The hyperfine parameters used to fit the spectrum of Fig. 2(b), shown in Table 3, are almost the same as those attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in the  $\text{FeO}_6$  octahedra. The disappearance of the outer quadrupolar doublet suggests that after the heat treatment all the Fe ions are in the "right" octahedra. MS alone does not give direct information on the Mn site location, but the observed increase of the superstructure reflections in the XRPD diagram, the order degree calculated by the Ercit's equation and the significant narrowing of the MS spectrum linewidth after the heat

Table 2. Lattice parameters and Ercit's order parameters for our sample and for some synthetic columbite-tantalite samples [4]

Sample	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Order (%)
Our sample				
As-collected	14.285	5.739	5.089	68
Heat-treated	14.335	5.747	5.074	93
$(\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})\text{Nb}_2\text{O}_6$	14.356	5.748	5.069	102
$\text{MnTa}_2\text{O}_6$	14.454	5.768	5.097	97
$(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})\text{Ta}_2\text{O}_6$	14.415	5.761	5.087	98

Table 3. Hyperfine parameters for the as-collected and for the heat-treated sample measured at RT.  $\Delta E_Q$  is the quadrupolar splitting at the iron sites;  $\delta_{\text{Fe}}$  is the isomer shift relative to  $\alpha\text{-Fe}$ ;  $\Gamma$  is the linewidth at half-height; A is the relative spectral area

Sample	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$\delta_{\text{Fe}}$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	A (%)
As-collected	1.54	1.13	0.39	71
	2.26	1.09	0.46	29
Heat-treated	1.58	1.14	0.32	100

treatment, all confirm that an almost total cation-ordering process has occurred.

#### 4. CONCLUSIONS

Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction studies were performed on the partially ordered manganotantalite  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$ . Cation ordering induced by heat treatment has been observed. The degree of cation order has been estimated from XRPD data, by Ercit's equation, and from the site population obtained by fitting the MS spectra. Both techniques presented similar results, i.e. degree of cation order about 70% for the as-collected sample and nearly 100% after the heat treatment. These results suggest that MS is a very appropriate technique to be used in routine procedures to evaluate the cation order degree of synthetic samples of the columbite-tantalite family.

*Acknowledgements*—We would like to thank Dr M.S. Adusumilli for providing us with a number of columbite-tantalite samples, especially the one used in this work. To Dr M.A.Z. Vasconcellos for the EPMA analysis. To Drs F.C. Zawislak and M.N. Baibich for critical reading of the manuscript. This work was supported in part by the Brazilian agencies CAPES, CNPq and FINEP.

#### REFERENCES

- Nickel, E.H., Rowland, J.F. and McAdam, R.C., *Am. Mineral.*, **48**, 1963, 961.
- Moreau, J. and Tramasure, G., *Ann. Soc. Géologique de Belgique*, **88**, 1965, 301.
- Grice, J.D., Ferguson, R.B. and Hawthorne, F.C., *Can. Mineral.*, **14**, 1976, 540.
- Wise, M.A., Turnock, A.C. and Cerný, P., *N. Jb. Miner. Mh.*, **8**, 1985, 372.
- Kremer, R.K. and Greedan, J.E., *J. Solid State Chem.*, **73**, 1988, 579.
- Kratzheller, B. and Gruehn, R., *J. Alloys and Compounds*, **183**, 1992, 75.
- Norwig, J., Weitzel, H., Paulus, H., Lautenschläger, G., Rodriguez-Carvajal, J. and Fuess, H., *J. Solid State Chem.*, **115**, 1995, 476.

8. Sato, M. and Hama, Y., *J. Solid State Chem.*, **118**, 1995, 193.
9. dos Santos, C.A. and Oliveira, J., *Solid State Commun.*, **82**, 1992, 89.
10. Eicher, S.M., Greedan, J.E. and Lushington, K.J., *J. Solid State Chem.*, **62**, 1986, 220.
11. Zawislak, L.I., Marimon de Cunha, J.B., Vasquez, A. and dos Santos, C.A., *Solid State Commun.*, **94**, 1995, 345.
12. Wenger, M., Armbruster, T. and Geiger, C.A., *Am. Mineral.*, **76**, 1991, 1897.
13. Long, G.J., Cranshaw, T.E. and Longworth, G., *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, **6**, 1983, 42.
14. Bancroft, G.M., *Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists*, p. 190. McGraw-Hill, London, 1973.

Apêndice 2- Iron oxidation and order-disorder in the  
 $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6 \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})\text{Fe}^{3+}(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_8$   
transition.

## Iron oxidation and order–disorder in the (Fe<sup>2+</sup>, Mn)(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> → (Fe<sup>2+</sup>, Mn)Fe<sup>3+</sup>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub> transition

C A dos Santos†, L I Zawislak, V Antonietti, E J Kinast and J B M da Cunha  
Instituto de Física, UFRGS, CP 15051, Campus do Vale, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil  
E-mail: cas@if.ufrgs.br

Received 5 January 1999, in final form 5 July 1999

**Abstract.** Heat treatments in air and in vacuum have been performed on crystal and powder of the natural tantalite (Mn<sub>0.88</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.09</sub><sup>2+</sup>)(Ta<sub>0.86</sub><sup>5+</sup>Nb<sub>0.14</sub><sup>5+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, as well as on powder of synthetic Fe<sup>2+</sup>(Nb<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Crystal parameters and hyperfine interactions were obtained by use of x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. It is shown that the partially ordered natural sample is completely ordered after heat treatment in vacuum. Conversely, heat treatment in air induced the tantalite [(Mn<sub>0.88</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.09</sub><sup>2+</sup>)(Ta<sub>0.86</sub><sup>5+</sup>Nb<sub>0.14</sub><sup>5+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>] → wodginite [(Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)Fe<sup>3+</sup>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] transformation on the powdered sample. When applied to the crystal sample, the heat treatment in air produced a mixture of two phases: the one in large amount is the ordered (Mn<sub>0.88</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.09</sub><sup>2+</sup>)(Ta<sub>0.86</sub><sup>5+</sup>Nb<sub>0.14</sub><sup>5+</sup>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>, the other, in minor amount, is (Mn<sub>0.88</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>0.09</sub><sup>2+</sup>)Fe<sup>3+</sup>(Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. The former arrives from cation ordering in the bulk portion of the sample, while the latter results from the near-surface oxidation. The Mn content as well as the oxidant atmosphere appears to play an important role in the transition mechanism. The same heat treatment applied to the synthetic columbite induces a different reaction: ferrocolumbite is transformed into the ixiolite Fe<sup>3+</sup>(Nb<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.4</sub>)O<sub>4</sub> with a minor amount of (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

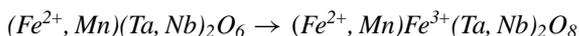
### 1. Introduction

The mineral columbite—tantalite (sometimes referred to simply as columbite, for Nb > Ta, or tantalite, for Ta > Nb) is a solid solution of the AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> type. It includes ferrocolumbite (FeNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), manganocolumbite (MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), manganotantalite (MnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) and ferrotantalite (FeTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) as end members and crystallizes in the orthorhombic space group *Pbcn* with an ordered  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> superstructure [1, 2]. Closely related to this system are the minerals wodginite [3] and ixiolite [4]. The former, with the general formula ABC<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (A = Mn, Fe<sup>2+</sup>; B = Sn, Ti, Fe<sup>3+</sup>, Ta; C = Ta, Nb), crystallize in the monoclinic space group *C2/c* [5, 6], while ixiolite, with general formula MO<sub>2</sub> (M = Mn, Sn, Fe, Ta, Nb), is a columbite substructure [4].

Idealized sections of these structures, projected along the *a*-axis, are outlined in figure 1. The A and B octahedra in figure 1 refer to the wodginite structure. For columbite both octahedra correspond to the A site, occupied by Fe and Mn cations, while the C sites for wodginite correspond to the B sites for columbite, occupied by Ta and Nb cations. In the context of the present investigation, an ordered columbite means all Fe and Mn occupying the A site, while all Ta and Nb occupy the B site. It does not mean order between Mn and Fe on A sites.

† Corresponding author.





If from the structural point of view it is sure that order–disorder transition can transform  $MO_2$  into  $AB_2O_6$  or into  $ABC_2O_8$ , there is, to our knowledge, no clear explanation for the role played by the several variables on each one of these processes. It is not known, for instance, if the alternative transformations are governed by geochemical, or simply by crystallochemical factors. Certainly more crystal chemistry studies are needed for a complete picture.

As heating experiments are, by far, the main source of data on this subject, some relevant results will be briefly reviewed here. Turnock [12] showed that when synthesized in air,  $MnFeTa_2O_8$  can be formed in a small composition range, just while there is sufficient Mn to fill the A site, but does not form in the absence of  $Fe^{3+}$ . That is to say, some of the Fe atoms should pertain to the B site, while the Mn atoms and the rest of the Fe atoms can share the A site. This result has led to the conjecture that  $MnFeTa_2O_8$ , instead of  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$ , will form when the system  $FeTa_2O_6$ – $MnTa_2O_6$  is heated in an oxidizing atmosphere. Shortly after, Gouder de Beaugard *et al* [13] demonstrated that, upon heating in air,  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$  shows an XRPD pattern quite similar to that of  $MnFeTa_2O_8$ . They also observed that the x-ray patterns of  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$  are unaffected when the samples are heated in an inert atmosphere. Graham and Thornber [2] reported that oxidation of  $(Mn, Fe)(Nb, Ta)_2O_6$  with a high Fe/Mn ratio produces a second columbite with a smaller unit cell. The fact that  $MnFe(Nb, Ta)_2O_8$  did not form in their experiment was attributed to the high Nb content. Although the results from Gouder de Beaugard *et al* [13] are 30 years old, there is, to our knowledge, only the effort of Graham and Thornber [2] to re-examine this subject. Yet recent papers [1, 6, 8, 10, 11, 14] have casually dismissed the  $(Mn, Fe)Ta_2O_6 \rightarrow MnFeTa_2O_8$  transformation, although they have discussed the related  $(Mn, Fe, Ta)O_2 \rightarrow MnFeTa_2O_8$  transition.

In addition to these inherent complexities, reports on the subject are sometimes dubious. For instance, descriptions of heating experiments are frequently incomplete. Heating in air, in a reducing atmosphere, or in vacuum, will certainly produce different reactions. Also, heating a powdered or a crystal sample in air will produce different oxidation effects, because for the latter one the area available for oxidation is smaller. Therefore, these kinds of experimental condition need to be known. Recently it was stated that heating coarse crystal fragments in air at 1000 °C for 16 h induces cation order in  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$  and results in no significant oxidation of bulk  $Fe^{2+}$ , as monitored by unit-cell parameters [11].

The aim of the present paper is to investigate the thermal behaviour and cation ordering on a partially ordered natural Mn-rich tantalite and on an ordered synthetic ferrocolumbite. This is done by use of Mössbauer spectroscopy (MS), as this method is a very efficient tool to investigate the oxidation state of iron, as well as its site occupation. The starting materials and end product were also characterized by x-ray powder diffraction (XRPD).

## 2. Sample description

The natural sample was a prismatic crystal collected from the Boqueirão pegmatite, in the Rio Grande do Norte State, Northeast of Brazil [15]. From electron probe microanalysis [9] the sample composition has been calculated to be approximately  $(Mn_{0.88}^{2+}Fe_{0.09}^{2+})(Ta_{0.86}^{5+}Nb_{0.14}^{5+})_2O_6^{2-}$ . In the following this sample is called  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$ . The synthetic ferrocolumbite  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$  was prepared by mixing appropriate amounts of powdered Fe,  $Fe_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$  and  $Nb_2O_5$ . Pellets of the mixture were heated under a nitrogen flow at 1320 K. After 24 h it was cooled at 32 K h<sup>-1</sup> and ground. New pellets were again submitted to the same heat treatment for 24 h, followed by the same slow cooling. Hereafter this synthetic sample is called  $Fe(Nb, Ta)_2O_6$ .

### 3. Experimental procedures

#### 3.1. Thermal treatments

Thermal treatments of the natural sample were performed on crystal fragments ( $\approx 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ ) and on powdered crystal fragments. Part of the powder was used for the heating experiment in air, while the other part was pelleted and encapsulated in quartz ampoules under vacuum ( $P \approx 10^{-5} \text{ Pa}$ ). In order to compare with published results [2, 4, 13], all the samples were heated at 1320 K for 48 h and subsequently slowly cooled at  $32 \text{ K h}^{-1}$ . This cooling rate is adequate for cation ordering, e.g., all Fe + Mn in site A and all Ta + Nb in site B of the  $\text{AB}_2\text{O}_6$  structure [9]. The same heating procedures were used for the synthetic sample.

#### 3.2. X-ray powder diffraction

XRPD patterns were obtained in Bragg–Brentano geometry by means of a Siemens diffractometer D500, equipped with a curved graphite monochromator and Cu  $K\alpha$  radiation (Cu  $K\alpha_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ , Cu  $K\alpha_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ) and calibrated with polycrystalline Si. Measurements were performed with a scan step of  $0.02^\circ 2\theta$  in the  $2\theta$  range from  $5^\circ$  to  $100^\circ$ , with a fixed counting time of 4 s. The program FULLPROF [16] was used for structure refinement.

#### 3.3. Mössbauer spectroscopy

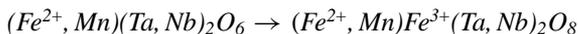
Absorbers for the MS measurements were prepared with appropriate amounts of ground (320 mesh) material in order to satisfy the ideal absorber thickness approximation [17]. The spectra were taken at 80 K and 300 K, using a constant acceleration electromechanical drive system with a multichannel analyser for collecting and storing the data. The velocity scale was calibrated using a high-purity Fe foil. The hyperfine parameters were obtained by a least-squares procedure assuming Lorentzian line shapes constrained to equal halfwidths.  $^{57}\text{Co}$  in rhodium was used at room temperature as a source, with nominal activity of 25 mCi. Typical errors are  $\pm 3\%$  on hyperfine parameters and  $\pm 5\%$  on site occupancies.

## 4. Results

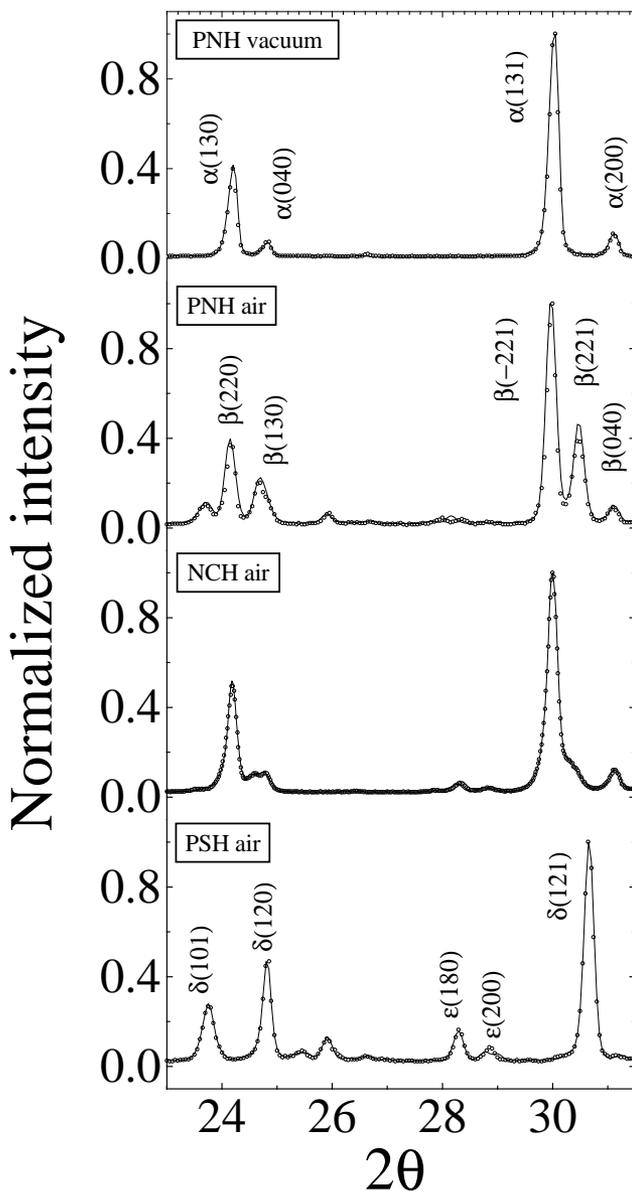
#### 4.1. X-ray powder diffraction

**4.1.1. Powdered natural sample heat treated in vacuum.** Representative parts of the XRPD patterns for all the samples are shown in figure 2. A summary of the crystallographic parameters is displayed in table 1. The XRPD pattern for the powdered natural manganotantalite heat-treated in vacuum (PNH vacuum) is quite similar to that for the as-collected sample, but shows a small increase in the relative intensity of the superstructure reflections. That is,  $I_{200}/I_{311} = 0.08$  and  $I_{110}/I_{311} = 0.03$ , while for the as-collected sample  $I_{200}/I_{311} = 0.05$  and  $I_{110}/I_{311} = 0.02$ . Both patterns were indexed to the space group  $Pbcn$ , with lattice parameters (see table 1) similar to those reported for natural and synthetic tantalite–columbite [1, 4, 5, 7, 10, 11]. Since there are no spurious reflections on the XRPD diagram we conclude that the natural sample is a single-phase Mn-rich tantalite.

**4.1.2. Powdered natural sample heated in air.** The XRPD pattern for the powdered natural sample heated in air (PNH air) was fitted to three phases. The major one was indexed to the space group  $C2/c$ , with lattice parameters (see table 1) similar to those reported for wodginite from Rwanda [18]. Additional low intensity reflections can be attributed to monoclinic ixiolite



7025



**Figure 2.** Representative parts of the x-ray powder diffraction patterns for all the samples: powdered natural heated (PNH) in vacuum, powdered natural heated in air, fragments of natural crystal heated (NCH) in air and powdered synthetic heated (PSH) in air. Open circles represent observed data. The solid line represents the calculated pattern obtained with the Rietveld refinement. Tantalite, wodginite, ixiolite and  $(Nb, Ta)_2O_5$  reflections are indicated, respectively, by  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  and  $\epsilon$ .

with space group  $P2/c$  and lattice parameters (see table 1) quite close to those reported by Roth and Waring [19], and to monoclinic  $(Nb, Ta)_2O_5$  with space group  $P2$ . The pattern attributed to wodginite ( $MnFeTa_2O_8$ ) is well characterized by the existence of strong peaks at  $d \cong 2.95 \text{ \AA}$  ( $2\theta \cong 30.29^\circ$ ) and  $d \cong 2.98 \text{ \AA}$  ( $2\theta \cong 29.98^\circ$ ) corresponding to  $(221)$  and  $(\bar{2}21)$  reflections, respectively.

**Table 1.** Crystallographic parameters obtained in the present work. PNH vac, PNH air, NCH air, as-prep and PSH air stand for, respectively: powdered natural sample heat treated in vacuum; powdered natural sample heat treated in air; natural crystal heated treated in air; synthetic sample; powdered synthetic sample heat treated in air. *Pbcn*, *C2/c*, *P2/c* and *P2* are space groups for the respective structures: columbite–tantalite; wodginite; ixiolite and monoclinic (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Numbers in brackets designate  $\pm 1\sigma$  on the last decimal given.

Sample	Space group	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	$R_B^a$
PNH vac	<i>Pbcn</i>	14.3196(9)	5.7413(4)	5.0624(3)	90	5.76
PNH air	<i>C2/c</i>	8.779(4)	12.145(2)	5.089(1)	89.37	4.01
	<i>P2/c</i>	4.682(9)	5.647(28)	5.030(18)	90.14	2.13
	<i>P2</i>	20.429(2)	3.825(1)	19.461(3)	115.49	3.86
NCH air	<i>Pbcn</i>	14.3487(9)	5.7459(5)	5.0779(3)	90	1.22
	<i>C2/c</i>	9.0856(16)	12.0672(9)	5.0470(8)	88.29	2.34
	<i>P2/c</i>	4.7238(9)	5.6205(9)	5.0143(20)	90.81	1.24
	<i>P2</i>	20.4834(8)	3.8230(2)	19.4597(9)	115.38	1.57
As-prep	<i>Pbcn</i>	14.2737(2)	5.7354(1)	5.0554(1)	90	5.55
PSH air	<i>P2/c</i>	4.6493(8)	5.6221(7)	5.0089(7)	90.20	1.76
	<i>P2</i>	20.4022(27)	3.8322(3)	19.4007(16)	115.23	2.57

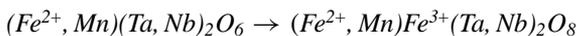
$$^a R_B = 100 \sum |I_{obs} - I_{calc}| / \sum I_{obs}$$

**4.1.3. Natural crystal heated in air.** The heat treatment as described above, applied to natural crystal in air (NCH air) produced a somewhat different result, as viewed by the XRPD pattern (see figure 2). The reflections attributed to MnFeTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub> are clearly less intense as compared to those observed for PNH air. Note, for instance, the strong decrease of  $\beta(130)$  and  $\beta(221)$  reflections. Following the refinement procedure it can be seen that the effect of heating a crystal sample is to produce a mixture of four phases; the one in largest amount is the ordered (Mn, Fe)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (sg *Pbcn*). Minor reflections were indexed to MnFeTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (sg *C2/c*), (Mn, Fe)(Ta, Nb)O<sub>4</sub> (sg *P2/c*) and (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (sg *P2*). The former arrives from cation ordering in the bulk portion of the sample, while the minor contributions result from the near-surface oxidation.

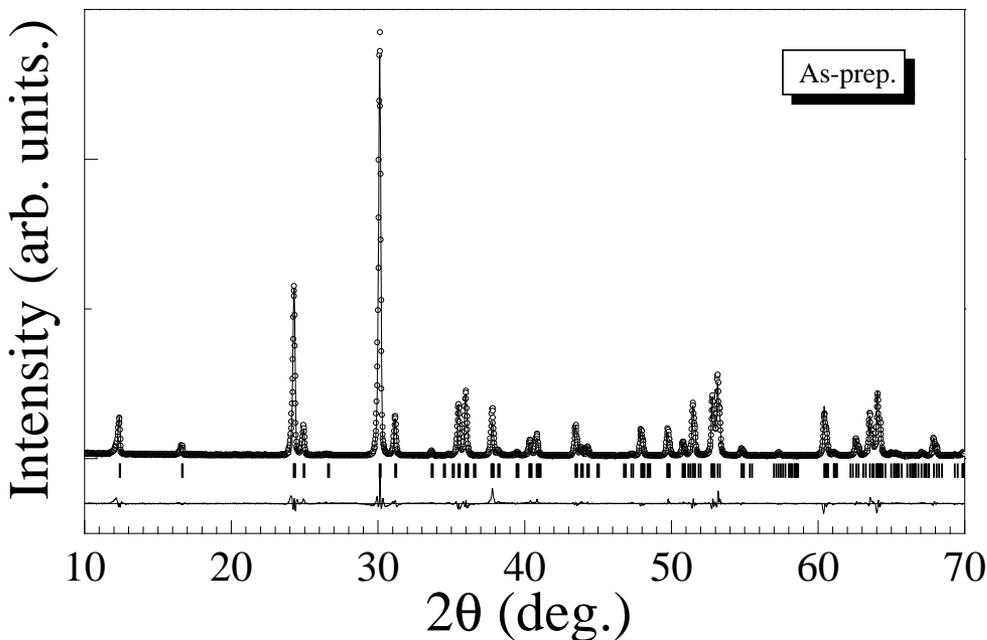
**4.1.4. Synthetic ferrocolumbite heated in air.** The as-prepared Fe(Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sample is single phase, since the XRPD pattern (figure 3) shows no spurious reflections. It was indexed to the space group *Pbcn*, with cell parameters (see table 1) similar to those reported previously for the tantalite–columbite series [1, 4, 5, 7, 10]. The XRPD pattern for the powdered synthetic sample heated in air (PSH air) was indexed to a mixture of two phases. The major one is monoclinic ixiolite, with space group *P2/c* and lattice parameters (see table 1) similar to those reported by Roth and Waring [19]. The one with weak reflections is the monoclinic oxide (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, with space group *P2* and lattice parameters (see table 1) similar to those reported in the JCPDS card No 37-1468. Therefore, supposing mass conservation during the oxidation process and taking into account the XRPD results, the compound Fe(Nb<sub>0.6</sub>, Ta<sub>0.4</sub>)O<sub>4</sub>, hereafter Fe(Nb, Ta)O<sub>4</sub>, is the main product resulting from the oxidation of the synthetic ferrocolumbite Fe(Nb<sub>0.6</sub>Ta<sub>0.4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

## 4.2. Mössbauer spectroscopy

**4.2.1. As-collected sample.** As earlier reported [9], the room-temperature (RT) MS spectrum of the untreated natural sample was fitted to two doublets (see table 2) with <sup>57</sup>Fe hyperfine parameters characteristic of Fe<sup>2+</sup> high spin in octahedral coordination. The



7027



**Figure 3.** Room-temperature x-ray powder diffraction pattern for the synthetic  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$  sample. Open circles represent observed data. The solid line represents the calculated pattern obtained with the Rietveld refinement. The lower trace is a plot of the residual spectrum, observed minus calculated intensities.

spectrum taken at 80 K (in the following, LN spectrum) was fitted to two doublets with  $\Delta E_Q = 2.21 \pm 0.07 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 2.66 \pm 0.08 \text{ mm s}^{-1}$  (see figure 4(a) and table 2). The inner quadrupole splitting increases from  $1.55 \text{ mm s}^{-1}$  at RT to  $2.21 \text{ mm s}^{-1}$  at 80 K. Such a thermal behaviour has been observed in ordered  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  [20].

**4.2.2. Powdered natural sample heated in vacuum.** A previous experiment [9] has shown a dramatic change in the RT spectrum of the natural sample after heat treatment in vacuum. The obtained results are displayed in table 2. In the present study the NL spectrum (figure 4(b) and table 2) was fitted to a doublet with  $\Delta E_Q = 2.29 \pm 0.07 \text{ mm s}^{-1}$ . This thermal evolution is in complete accord with the above result concerning the temperature dependence of the quadrupole splitting attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeO}_6$  octahedra in the as-collected sample. This indicates the correctness of the site assignment for the as-collected sample, i.e., the inner doublet is attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{FeO}_6$  octahedra, while the outer one is attributed to  $\text{Fe}^{2+}$  in  $\text{TaO}_6$  octahedra.

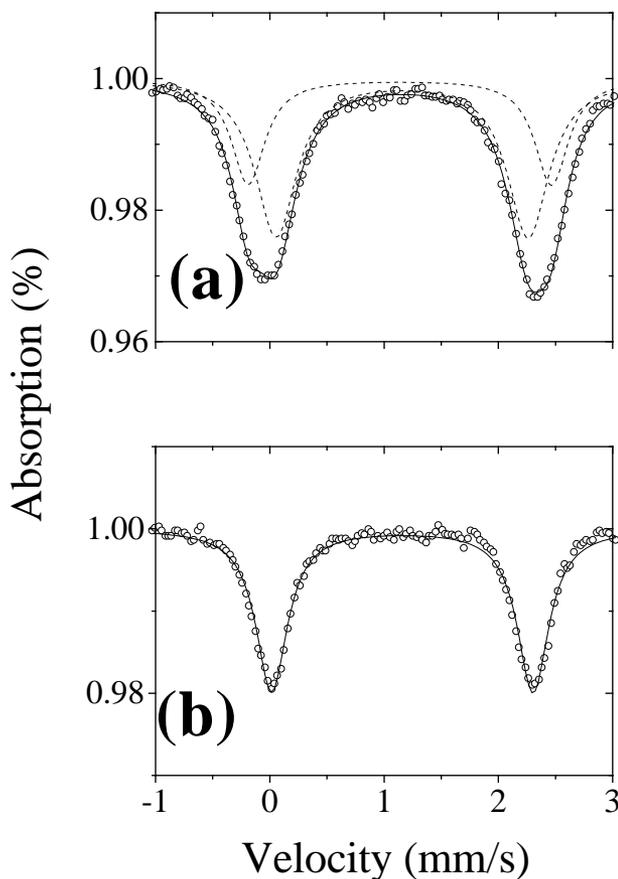
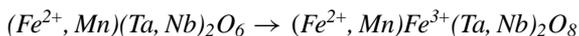
**4.2.3. Powdered natural sample heated in air.** The RT spectrum for the natural sample heat treated in air (PNH air) is shown in figure 5(a). It was fitted to two doublets with  $\Delta E_Q = 0.52 \pm 0.02 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 0.34 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$  (table 2), attributed to high-spin  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral coordination. As discussed above, there are two different sites for  $\text{Fe}^{3+}$  in the wadginite structure: one of them is the B site and the other is the C site. Bearing in mind the great similarity between the outer doublet and that reported ( $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mm s}^{-1}$ ,  $\delta_{Fe} = 0.39 \text{ mm s}^{-1}$ ) for a synthetic  $\text{Fe}^{3+}$ -rich wadginite [14], we have attributed that larger

**Table 2.** Hyperfine parameters for all measurements reported in the present work. As-coll, PNH vac, PNH air, NCH air, as-prep and PSH air stand for, respectively: untreated natural sample; powdered natural sample heat treated in vacuum; natural sample heat treated in air; crystal fragment of the natural sample heat treated in air; as-prepared synthetic sample and powdered synthetic sample heat-treated in air.  $\Delta E_Q$  is the quadrupole splitting at the iron sites;  $\delta_{Fe}$  is the isomer shift relative to  $\alpha$ -Fe;  $\Gamma \pm 0.01$  is the linewidth at half height;  $A$  is the site occupancy, given by the relative spectral area. Uncertainties on the last figures are reported in brackets.

Sample	Temp. (K)	$\Delta E_Q$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\delta_{Fe}$ (mm s <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (mm s <sup>-1</sup> )	$A$ (%)	Site assignment
As-coll	300	1.55(5)	1.13(3)	0.40	71(4)	FeO <sub>6</sub>
		2.26(7)	1.09(3)	0.47	29(1)	TaO <sub>6</sub>
	80	2.21(7)	1.27(4)	0.44	66(3)	FeO <sub>6</sub>
		2.66(8)	1.25(4)	0.35	34(2)	TaO <sub>6</sub>
PNH vac.	300	1.58(5)	1.14(3)	0.32	100	FeO <sub>6</sub>
	80	2.29(7)	1.27(4)	0.34	100	FeO <sub>6</sub>
PNH air	300	0.52(2)	0.40(1)	0.31	78(4)	FeO <sub>6</sub>
		0.34(1)	0.39(1)	0.33	22(1)	TaO <sub>6</sub>
	80	0.59(2)	0.52(2)	0.30	52(3)	FeO <sub>6</sub>
		0.40(1)	0.49(1)	0.28	48(2)	TaO <sub>6</sub>
NCH air	300	0.55(2)	0.44(1)	0.44	29(1)	FeO <sub>6</sub>
		0.32(1)	0.43(1)	0.41	25(1)	TaO <sub>6</sub>
		1.51(4)	1.13(3)	0.47	41(2)	FeO <sub>6</sub>
	80	2.26(7)	1.14(3)	0.43	5(2)	TaO <sub>6</sub>
		0.61(2)	0.54(2)	0.33	28(1)	FeO <sub>6</sub>
		0.43(1)	0.52(2)	0.30	24(1)	TaO <sub>6</sub>
As-prep	300	2.17(6)	1.26(4)	0.38	26(1)	FeO <sub>6</sub>
		2.59(8)	1.27(4)	0.37	22(1)	TaO <sub>6</sub>
	80	1.78(5)	1.15(3)	0.32	100	FeO <sub>6</sub>
		2.51(8)	1.27(4)	0.32	100	FeO <sub>6</sub>
PSH air	300	0.37(1)	0.40(1)	0.30	100	FeO <sub>6</sub>
	80	0.39(1)	0.51(2)	0.30	100	FeO <sub>6</sub>

quadrupole splitting to Fe<sup>3+</sup> at FeO<sub>6</sub> octahedra (site B) and the smallest one to Fe<sup>3+</sup> at TaO<sub>6</sub> octahedra (site C). The smallest quadrupole is also quite similar to that attributed to ixiolite (see section 4.2.6). Therefore, it is reasonable to suppose a mixture of contributions from wodginite site C and ixiolite. These results confirm those obtained with XRD, and clearly show that (Mn, Fe)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> transforms into wodginite. Following Ferguson *et al* [5], the present wodginite will be designated simply MnFeTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. As shown in figure 5(b) and table 2, the LN spectrum for MnFeTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was fitted to two doublets, with  $\Delta E_Q = 0.59 \pm 0.02$  mm s<sup>-1</sup> and  $\Delta E_Q = 0.40 \pm 0.01$  mm s<sup>-1</sup>.

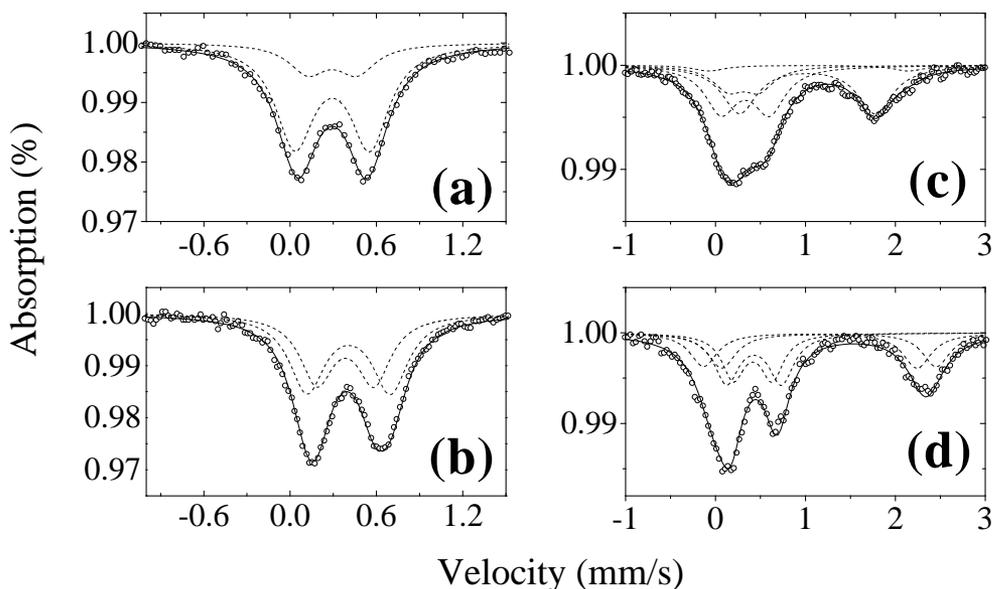
**4.2.4. Natural crystal heated in air.** The XRD results have shown that the effect of heating in air a crystal fragment of the (Mn, Fe)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sample is to produce a mixture of (Mn, Fe)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and MnFeTa<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, with minor reflections indexed to (Fe, Mn)(Ta, Nb)O<sub>4</sub> and (Nb, Ta)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Consequently complex Mössbauer spectra are expected for this kind of sample. In fact, as shown in figure 5(c) and figure 5(d), the RT and NL spectra for the natural crystal sample heated in air (NCH air) clearly contain contribution from Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions. These spectra were fitted to four doublets:  $\Delta E_Q = 0.55 \pm 0.02$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 0.32 \pm 0.01$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 1.51 \pm 0.04$  mm s<sup>-1</sup> and  $\Delta E_Q = 2.26 \pm 0.07$  mm s<sup>-1</sup> at 300 K and  $\Delta E_Q = 0.61 \pm 0.02$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 0.43 \pm 0.01$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta E_Q = 2.17 \pm 0.06$  mm s<sup>-1</sup> and  $\Delta E_Q = 2.59 \pm 0.08$  mm s<sup>-1</sup> at 80 K.



**Figure 4.** Mössbauer spectra taken at 80 K for: (a) as-collected natural sample; (b) powdered natural sample heat-treated in vacuum. Open circles represent observed data. Solid lines represent the calculated spectra based on a least-squares procedure. Broken lines represent the calculated subspectra.

The site assignment followed that used before for the as-collected and PNH air samples. Thus, at RT  $\Delta E_Q = 0.55 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 1.51 \text{ mm s}^{-1}$  are attributed, respectively, to  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  at  $FeO_6$  octahedra, while  $\Delta E_Q = 0.32 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\Delta E_Q = 2.26 \text{ mm s}^{-1}$  are attributed, respectively, to  $Fe^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  at  $TaO_6$  octahedra. The thermal behaviours for all the doublets are similar to those observed for the as-collected sample and for the powder natural sample heated in air as well.

**4.2.5. Synthetic ferrocolumbite: as prepared.** The RT spectrum for the as-prepared  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$  sample is shown in figure 6(a). The existence of only one narrow doublet is indicative of high-degree cation ordering. It was fitted (see table 2) to  $\Delta E_Q = 1.78 \pm 0.05 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\delta_{Fe} = 1.15 \pm 0.03 \text{ mm s}^{-1}$ . The LN spectrum, shown in figure 6(b), was fitted to  $\Delta E_Q = 2.51 \pm 0.08 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\delta_{Fe} = 1.27 \pm 0.04 \text{ mm s}^{-1}$ . These hyperfine parameters are close to those earlier reported for  $FeNb_2O_6$  [20, 21]. The relative increasing of the quadrupole splitting from RT to LN is extraordinary similar to that reported by Eibschütz *et al* [20]. As will be discussed below, the fact that the quadrupole splitting from our sample is larger than that measured for  $FeNb_2O_6$  is presumably due to the presence of Ta.



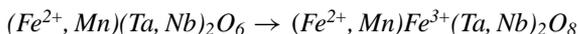
**Figure 5.** Mössbauer spectra for: (a) powdered natural sample heat treated in air, taken at 300 K; (b) ditto, taken at 80 K; (c) fragments of natural crystal sample heated (NCH) in air, taken at 300 K; (d) ditto, taken at 80 K. Open circles represent observed data. Solid lines represent the calculated spectra based on a least-squares procedure. Broken lines represent the calculated subspectra.

**4.2.6. Synthetic ferrocolumbite: heated in air.** Figure 6(c) displays the RT MS spectrum for the powder synthetic sample heated in air (PSH air), which was identified, from the x-ray measurements, as  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ . It was fitted to  $\Delta E_Q = 0.37 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$  and  $\delta_{\text{Fe}} = 0.40 \pm 0.01 \text{ mm s}^{-1}$ . Such hyperfine parameters are attributed to  $\text{Fe}^{3+}$  in octahedral coordination. Consistently with the results obtained for PNH air and NCH air samples, the hyperfine parameters for the PSH air sample at 80 K are quite similar to those measured at RT, as can be seen in figure 6(d) and table 2.

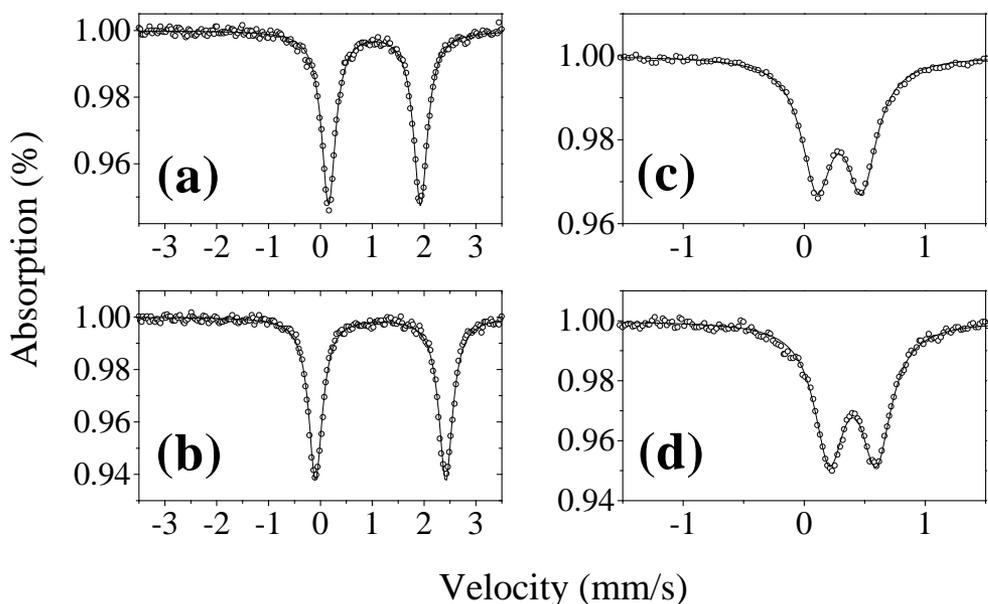
## 5. Discussion

Firstly, let us recall that all the samples used in the present work are orthorhombic or monoclinic. The as-collected sample,  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_6$ , is a Ta-rich partially ordered manganotantalite (i.e., some Mn and Fe occupying the B site, besides the A site, and some Ta and Nb occupying the A site, besides the B site), with orthorhombic structure. Heating in vacuum induces cation ordering (i.e., almost all Mn and Fe occupying the A site and Ta and Nb occupying the B site), but heating a powdered sample in air transforms it into wodginite,  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ , a monoclinic compound. Minor reflections on the XRPD pattern were indexed to  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$  with the ixiolite structure and to  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ . Another kind of transformation takes place when a crystal fragment is heated in air: a mixture of wodginite and almost ordered manganotantalite is observed, in addition to minor contributions from  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$  and  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ . The synthetic sample,  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$ , is a highly ordered ferrocolumbite, an orthorhombic compound. Heating in air transforms it to ixiolite,  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ , with minor amounts of  $(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ .

Now we wish to discuss the consistence of the measured hyperfine parameters, when the crystallographic structures are concerned, and within the following constraints:



7031



**Figure 6.** Mössbauer spectra for: (a) as-prepared  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$  sample taken at 300 K; (b) ditto, taken at 80 K; (c) powdered synthetic sample heated (PSH) in air taken at 300 K; (d) ditto, taken at 80 K. Open circles represent observed data. The solid lines represent the calculated spectra based on a least-squares procedure.

- (1) As the references used here are synthetic samples reported by other authors and all of them are ordered, only the natural sample heated in vacuum and our synthetic sample will be considered.
- (2) As the temperature dependence of the hyperfine parameters for all the samples are as expected, it is enough to discuss the room-temperature measurements. However, a brief comment should be presented concerning the LN spectrum for the PNH air sample. As can be seen in table 2, the relative area of the doublet assigned to  $FeO_6$  octahedra is quite small as compared to that measured at RT. This may be due to a difference in the recoil free fractions on the two sites, but we have not data supporting this hypothesis. Therefore, although we are convinced on the experimental correctness of these results, we have not a clear explanation for them.
- (3) As far as the crystallographic structure is concerned, we need to consider only the quadrupole splitting parameter. It is not necessary to discuss the chemical aspect, what means that, here, the isomer shift plays a secondary role. However, it is important to note that all the isomer shifts reported here are consistent with those previously reported [9, 10, 14, 20–24].

For  $(Mn_{0.88}Fe_{0.09})(Ta_{0.86}Nb_{0.14})_2O_6$ , i.e.  $(Mn, Fe)Ta_2O_6$ , we have observed two quadrupole doublets, both attributed to  $Fe^{2+}$  in octahedral coordination. As the  $AB_2O_6$  structure presents only one crystallographic site for iron atoms, one of the observed doublets must be due to cation disorder. In fact, heat treatment in vacuum has induced cation ordering in this sample [9]. Accordingly the MS spectrum for the in-vacuum heat-treated sample showed just one quadrupole doublet, with  $\Delta E_Q = 1.58 \text{ mm s}^{-1}$ . For this reason we have attributed the smaller doublet to  $Fe^{2+}$  in  $FeO_6$  octahedra and the larger one to  $Fe^{2+}$  in  $TaO_6$  octahedra. The quadrupole splitting for  $FeO_6$  ( $\Delta E_Q = 1.58 \text{ mm s}^{-1}$ ) is smaller than that reported for  $FeNb_2O_6$

( $\Delta E_Q = 1.70 \text{ mm s}^{-1}$ ) [20]. These distinct values for  $\Delta E_Q$  must be due to distinct Mn/Fe and Ta/Nb ratio concentrations.

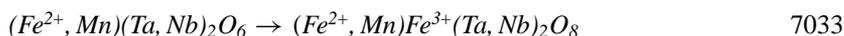
This hypothesis can be analysed by considering the results from the synthetic  $\text{Fe}(\text{Nb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4})_2\text{O}_6$ , for which we have measured  $\Delta E_Q = 1.78 \text{ mm s}^{-1}$ . Therefore, by comparing the measured  $\Delta E_Q$  for  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  and  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  it is reasonable to ascribe a small effect to the homopolar substitution  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$ . As shown above, the situation is quite different when  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  and  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$  are compared. In this case the measurements indicate that the homopolar substitution  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$  is more effective in changing the hyperfine parameters than the  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$  one. Considering the interdependence between quadrupole splitting and distortions of the metal–oxygen octahedra, and taking into account the ionic radii, these results seem to be consistent, since  $R_{\text{Mn}^{2+}}/R_{\text{Fe}^{2+}} \cong 1.08$ , while  $R_{\text{Nb}^{5+}}/R_{\text{Ta}^{5+}} \cong 1.01$ . Therefore the effect of the homopolar substitution  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$  on the distortions of the metal–oxygen octahedra ( $\text{MO}_6$ ) is stronger than that produced by the  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$  one. This is consistent with structure refinement performed on similar samples [10], which have shown that the unit-cell volume is mainly a function of the  $\text{Mn} \leftrightarrow \text{Fe}$  substitution, while  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$  substitution has only a minor influence on the cell volume. The authors of [10] have also shown that  $\text{FeO}_6$  octahedra are more distorted than the  $\text{TaO}_6$  ones, supporting the site assignment given above. As it is known [25],  $\text{Fe}^{2+}$  high spin compounds in which the crystal field contribution to the electric field gradient is relevant show a decreasing of the quadrupole splitting as the octahedral distortion increases.

For ixiolite  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  (PSH air) we have observed a single doublet with  $\Delta E_Q = 0.37 \text{ mm s}^{-1}$ . To the best of our knowledge this is the first report on the hyperfine parameters for Nb-rich samples of the  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  type. However it is possible to appreciate the consistency of our measurement, taking into account that reported for  $\text{FeTaO}_4$ , with the rutile structure, i.e.,  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$  [22]. As discussed above, the homopolar substitution  $\text{Ta} \leftrightarrow \text{Nb}$  presents a minor effect on the hyperfine parameters of these compounds. The reported results strongly suggest that the hyperfine parameters are more dependent on the crystal structure. Thus, if for columbite  $\Delta E_Q \cong 1.70 \text{ mm s}^{-1}$  [20, 21], and for tapiolite  $\Delta E_Q \cong 3.0 \text{ mm s}^{-1}$  [23, 24], it appears reasonable that  $\Delta E_Q$  for ixiolite  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  should be smaller than for rutile  $\text{FeTaO}_4$ . This becomes consistent if we take into account the interrelation between crystal structures. That is to say, the substructures (ixiolite and rutile) preserve the interrelation observed between the superstructures (columbite and tapiolite).

In addition to the consistency shown by the analysis above, it is interesting to point out that the present results confirm the data of Moreau and Tramasure [26]. These authors have synthesized a wodginite from the reaction  $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5$  at  $1040^\circ\text{C}$  for 95 h in air, suggesting that Mn plays an important role in the tantalite  $\rightarrow$  wodginite transformation. We have also reproduced early results reported by Gouder de Beauregard *et al* [13], demonstrating that upon heating in air  $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Ta}_2\text{O}_6$  shows an XRPD pattern quite similar to that of  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ .

## 6. Conclusions

Heating in air a disordered  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$  sample yields different result depending on the form of the sample. For a powder sample, the  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6 \rightarrow \text{MnFeTa}_2\text{O}_8$  transformation has been observed, in addition to a minor contribution from  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$  and  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ . For a crystal fragment, the heat treatment in air produced a mixture of four phases: that in largest amount is the ordered  $(\text{Mn}_{0.88}\text{Fe}_{0.09})(\text{Ta}_{0.86}\text{Nb}_{0.14})_2\text{O}_6$ , while minor contributions are attributed to  $\text{MnFeTa}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{Mn}, \text{Fe})(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_4$  and  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ . The former arrives from cation ordering in the bulk portion of the sample, while the minor contributions result from the near-surface



oxidation. The Mn content as well as the oxidant atmosphere appears to play an important role in the tantalite–wodginite transformation. The same heat treatment applied to a powder synthetic ferrocolumbite,  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})_2O_6$ , induces a different reaction: the sample is transformed into  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})O_4$  with a minor amount of  $(Nb, Ta)_2O_5$ .

The hyperfine parameters measured for the heat-induced wodginite are quite similar to those previously reported [14]. The heat-induced  $Fe(Nb_{0.6}Ta_{0.4})O_4$  sample presents an x-ray diffraction pattern and Mössbauer parameters consistent with an ixiolite-like crystallographic structure.

## Acknowledgments

We would like to thank Drs M Adusumilli (UNB, Brazil) and J-Y Henri (DRFMC/CENG, Grenoble) for providing us with the natural manganotantalite and the synthetic ferrocolumbite, respectively, used in this work. We are indebted to Dr P M Mors and Professor L Amaral for a critical reading of the manuscript. Valuable discussions with Professor F C Zawislak are gratefully acknowledged. This work was supported in part by the Brazilian agencies CAPES, CNPq, FAPERGS and FINEP.

## References

- [1] Cerný P and Ercit T S 1985 *Bull. Minéral.* **108** 499
- [2] Graham J and Thornber M R 1974 *Am. Mineral.* **59** 1026
- [3] Nickel E H, Rowland J F and McAdam R C 1963 *Can. Mineral.* **7** 390
- [4] Nickel E H, Rowland J F and McAdam R C 1963 *Am. Mineral.* **48** 961
- [5] Ferguson R B, Hawthorne F C and Grice J D 1976 *Can. Mineral.* **14** 550
- [6] Cerný P, Ercit T S and Wise M A 1992 *Can. Mineral.* **30** 587
- [7] Grice J D, Ferguson R B and Hawthorne F C 1976 *Can. Mineral.* **14** 540
- [8] Ercit T S, Hawthorne F C and Cerný P 1992 *Can. Mineral.* **30** 597
- [9] Zawislak L I, Antonietti V, da Cunha J B M and dos Santos C A 1997 *Solid State Commun.* **101** 767
- [10] Wenger M, Armbruster T and Geiger C A 1991 *Am. Mineral.* **76** 1897
- [11] Ercit T S, Wise M A and Cerný P 1995 *Am. Mineral.* **80** 613
- [12] Turnock A C 1966 *Can. Mineral.* **8** 461
- [13] Gouder de Beaugard C G, Dubois J and Bourguignon P 1967 *Ann. Soc. Géol. Belgique* **90** 501
- [14] Ercit T S, Cerný P, Hawthorne F C and McCammon C A 1992 *Can. Mineral.* **30** 613
- [15] Adusumilli M S 1976 Contribution to the Mineralogy of Niobotantalites from the Northeast Province *PhD Thesis* Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil (in Portuguese)
- [16] Rodriguez-Carvajal J 1997 Short reference guide of the program FullProf, version 3.2, available in 'pub/divers/fullp' of the anonymous ftp area of the LLB unix cluster
- [17] Long G J, Cranshaw T E and Longworth G 1983 *Mössbauer Eff. Ref. Data J.* **6** 42
- [18] Bourguignon P and Mélon J 1965 *Ann. Soc. Géol. Belgique* **88** 291
- [19] Roth R S and Waring J L 1964 *Am. Mineral.* **49** 242
- [20] Eibschütz M, Ganiel U and Shtrikman S 1967 *Phys. Rev.* **156** 259
- [21] Yaeger I, Morrish A H, Boumford C, Wong C P, Wanklyn B M and Garrard B J 1978 *Solid State Commun.* **28** 651
- [22] Astrov D N, Kryukova N A, Zorin R B, Makarov V A, Ozerov R P, Rozhdestvenskii F A, Smirnov V P, Turchaninov A M and Fadeeva N V 1973 *Sov. Phys.–Crystallogr.* **17** 1017
- [23] Eicher S M, Greedan J E and Lushington K J 1986 *J. Solid. State Chem.* **62** 220
- [24] Zawislak L I, da Cunha J B M, Vasquez A and dos Santos C A 1995 *Solid State Commun.* **94** 345
- [25] Bancroft G M 1973 *Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for Inorganic Chemists and Geochemists* (London: McGraw-Hill) p 252
- [26] Moreau J and Tramasure G 1965 *Ann. Soc. Géol. Belgique* **88** 301