

Фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ как первичный продукт разложения шеелита в разбавленных растворах серной кислоты: экспериментальные данные и природные аналоги

Михаил Тарасов

Tarassov, M. P. 1995. The phase $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ as a primary product of the scheelite decomposition in sulphuric acid dilute solutions: experimental data and natural analogues. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 30

Conclusions on the phase composition of natural X-ray amorphous tungsten ochres were done on the basis of experimental study of scheelite decomposition in sulphuric acid dilute solutions ($0,397\text{-}0,006 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$) performed at $35\text{-}120^\circ\text{C}$. Intermediate $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ phase was found to be primary product of the scheelite alteration, which easily transforms into more stable tungstite, $\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($T > 50^\circ\text{C}$) and hydrotungstite $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T < 50^\circ\text{C}$). The presence of additional ions (Fe^{2+} and Fe^{3+}) in the experimental solutions allows to stabilize the structure of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. A tendency of decreasing of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ crystal dimensions was established when temperature decreases and iron ion concentration and Eh rise. Raman spectroscopy, X-ray powder diffraction and transmission electron microscopy data showed that the so-called "iron-containing X-ray amorphous tungsten ochre" from the Grantcharitza deposit (West Rhodopes), recently described in the literature, is an X-ray amorphous $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. It was proposed that the $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ phase is widespread in supergenic zones, but it can be easily overlooked during investigations due to its X-ray amorphous state and the presence of other crystalline secondary tungsten minerals.

Key words: scheelite decomposition. X-ray amorphous tungsten ochre.

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Applied Mineralogy, 1000 Sofia

В минералогии вольфрама зон гипергенеза вольфрамовых месторождений описаны две рентгеноаморфные охры: $\text{WO}_3 \sim 2\text{H}_2\text{O}$, исторически рассматриваемая как отдельный минеральный вид с именем „меймакит“ (Pierrot, Van Tassel, 1965) и $\text{WO}_3 \cdot x(\text{Fe}_2\text{O}) \sim 2\text{H}_2\text{O}$ условно названная авторами (Tarassov et al., 1991a, 1991b) „рентгеноаморфной железосодержащей вольфрамовой охрой“. Однако их фазовый состав до настоящего времени остается невыясненным. В работах (Tarassov et al.,

1991a, 1991b) достаточно детально исследуется вольфрамовая охра месторождения Грынчарица с применением комплекса спектроскопических, дифракционных и электронно-микроскопических методов, однако полученные результаты трактуются на уровне предположений. Единственным однозначным результатом этого исследования в отношении фазового состава охры можно считать то, что полученные данные не соответствуют ни одному из известных вторичных минералов вольфрама. Было установлено, что охра сочетает спектроскопические свойства соединений типа $WO_3 \cdot nH_2O$ ($n=1$ для тунгстита и $n=2$ для гидротунгстита) и WO_3 , что и послужило основанием для предположения о полифазном составе охры. В известной степени сделанный вывод соответствует нашим более поздним данным по исследованию искусственных гелей состава $xWO_3 \cdot yFe_2O_3 \cdot zH_2O$, полученных с использованием золь — гель процесса (Zotov, Tarassov, 1993). Проведенное исследование показало, что полученные гели также сочетают в себе спектроскопические характеристики соединений типа $WO_3 \cdot nH_2O$ и WO_3 , причем было установлено, что увеличение содержания железа приводит к увеличению в спектре составляющей WO_3 . Одновременно с этим, выявлено, что повышение содержания железа в геле приводит к деформации вольфрам-кислородных октаэдров и увеличению структурного беспорядка. Допуская возможность формирования таких гелей в природных условиях, тем не менее следует иметь в виду, что золь — гель процесс предполагает наличие транспорта растворенного вольфрама и формирование гелей на геохимических барьерах. При описании вторичных минералов вольфрама обычно отмечается их формирование *in situ* на месте первичных минералов (Шербина, 1971; Sahata, 1981).

В природных условиях формирование таких минералов как тунгстит, гидротунгстит, меймакит, рентгеноаморфная охра месторождения Грынчарица происходит в результате воздействия сернокислых растворов на первичные минералы шеелит и вольфрамит. Поэтому мы пришли к выводу, что выяснение фазового состава рентгеноаморфных вольфрамовых охр невозможно без экспериментального изучения продуктов разложения первичных минералов вольфрама в растворах, близких по составу к гипергенным. При этом, варьированием таким параметром как температура, можно добиться получения кристаллического продукта, который в условиях зоны гипергенеза является рентгеноаморфным.

В настоящей работе заключение о фазовой принадлежности рентгеноаморфных охр делается на основе исследования продуктов разложения шеелита в разбавленных растворах серной кислоты и сопоставления полученных данных с характеристиками рентгеноаморфной охры месторождения Грынчарица.

Экспериментальная часть

Разложение шеелита в растворах серной кислоты проводилось при температурах 35, 45, 58, 65, 72, 80, 87, 95, 100 и 120°C в тефлоновых автоклавах и стеклянных герметически закрываемых сосудах с рабочим объемом в 35 ml. Тефлоновые автоклавы использовались в экспериментах, осуществлявшихся при температурах 120—80°C в печи с точностью установки и колебанием температуры $\pm 2^\circ$; стеклянные сосуды использовались для экспериментов в водном термостате при температурах 95—35°C с точностью установки и колебанием температуры $\pm 0,2^\circ$ C. Использовались чистые сернокислые растворы 0,397—0,006 kmol/m³ H₂SO₄ (pH ~ 0,47—2,2) и раст-

воры с дополнительными катионами (Fe^{2+} и Fe^{3+}) с концентрацией последних 0,126—0,004 kmol/m^3 . Реактивы $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) были выбраны в качестве растворимых солей железа. Сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ известен тем, что быстро окисляется на воздухе, поэтому соединение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ использовалось лишь в качестве дополнительного реактива для увеличения содержания Fe^{3+} в растворе. По истечении нескольких дней равновесное соотношение двух- и трехвалентных ионов железа контролировалось измерением Eh растворов.

В экспериментах использовался шеелит из рудопроявления „Голяма Орловица“ (в 10 km севернее месторождения Грынчарица, Западные Родопы), характеризующийся следующим составом (в масс. %): WO_3 80,36, CaO 19,44, MoO_3 0,06 (по данным электронно-зондового микроанализа), La 0,0015, Ce 0,0015, Nd 0,020, Sm 0,001, Gd 0,0011, Tb 0,001, Dy 0,001, Ho 0,0001, Er 0,001, Tm 0,0003, Yb 0,00025, Lu 0,0001, Y 0,0045 (по данным количественного эмиссионного спектрального анализа), Mn 0,01 (по данным полуколичественного эмиссионного спектрального анализа). В экспериментах использовались навески шеелита по 0,1 g фракции 0,2—0,3 mm (для экспериментов в температурном интервале 120—60°C) и 0,1—0,2 mm (для температур <60°C). В экспериментах при 35°C использовался также шеелит, растертый в агатовой ступке до состояния пудры. Выбор таких фракций для различных температурных интервалов был обусловлен особенностями кинетики разложения шеелита — низкой скоростью процесса при низких температурах. Длительность экспериментов в зависимости от температуры, состава раствора и фракции шеелита составляла от нескольких часов до двух месяцев. После выполнения экспериментов пробы промывались в дистиллированной воде и высушивались при температурах примерно на 10° ниже экспериментальной температуры.

Полученные таким образом продукты разложения шеелита, а также рентгеноаморфная охра месторождения Грынчарица исследовались с помощью порошковой рентгенографии (ДРОН УМ1), сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа (Philips 515 SEM — EDAX 9100/70), трансмиссионной электронной микроскопии (Philips EM 420T) и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановской спектроскопии) (Microdil-28 Dilor). В качестве вспомогательного метода использовалась Мессбауэровская спектроскопия. Фазовый состав вторичных продуктов, полученных экспериментально, определялся для проб с степенью превращения $\alpha=0,4—0,8$. Лишь в единичных случаях, для температур 35 и 45°C, использовались пробы с степенью превращения <0,4.

Фазовый состав продуктов разложения шеелита в сернокислых растворах

Разложение шеелита в сернокислых растворах является топохимической реакцией, которую можно описать как растворение с образованием новой фазы, покрывающей зерна первичной фазы (А к с е л ь р у д, М о л ч а н о в, 1977). В общем виде реакцию разложения с образованием таких фаз как $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, можно описать следующим гипотетическим уравнением:

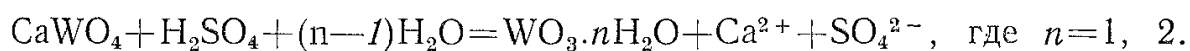


Таблица 1

Фазовый состав продуктов разложения шеелита в разбавленных растворах серной кислоты. Данные рентгенофазового анализа

Table 1

Phase composition of the products of scheelite decomposition in dilute sulphuric acid solutions. X-ray powder diffraction phase analysis data

Температурный интервал	Основная фаза	Второстепенная фаза
Растворы без дополнительных катионов		
120—55°C	WO ₃ ·H ₂ O	(WO ₃ · $\frac{1}{3}$ H ₂ O)*
55—50°C	WO ₃ ·H ₂ O	WO ₃ ·2H ₂ O
50°C	WO ₃ ·H ₂ O ≈ WO ₃ ·2H ₂ O	
50—35°C	WO ₃ ·2H ₂ O	WO ₃ ·H ₂ O
< 35°C	WO ₃ ·2H ₂ O	(WO ₃ ·H ₂ O)
Растворы с дополнительными катионами (Fe ²⁺ , Fe ³⁺)		
120—60°C	WO ₃ · $\frac{1}{3}$ H ₂ O**	WO ₃ ·H ₂ O**
120—60°C	WO ₃ ·H ₂ O	WO ₃ · $\frac{1}{3}$ H ₂ O

* В скобках отмечены фазы, которые установлены не во всех экспериментах для данного температурного интервала.

** Соотношение двух фаз зависит от pH и Eh растворов и концентрации железных ионов.

Кинетика разложения минерала в исследуемом нами температурном интервале имеет сложный характер и является предметом специального исследования. Эдесь лишь укажем, что в интервале от комнатной температуры до ~60°C процесс разложения минерала контролируется внутренней диффузией ионов H⁺ через формирующийся слой вторичных продуктов, покрывающих первичную фазу, к поверхности реакции. В интервале ~80—120° процесс контролируется химической реакцией. Интервал 80—60°C соответствует промежуточному контролю. Присутствие ионов железа, особенно Fe³⁺, известного ингибитора растворения (С а н г в а л, 1990), усложняет кинетику разложения и делает трудновыполнимым исследование фазового состава продуктов реакции и кинетики процесса при температурах ниже 60°C. Поэтому ниже суммируются данные многочисленных экспериментов (~80), проведенных для чистых сернокислых растворов для температур 120—35°C и для растворов с дополнительными катионами для температур 120—60°C. В некоторых случаях наряду с вторичными фазами вольфрама фиксировался и гипс, образование которого не обсуждается в нашем дальнейшем изложении.

Приведенные в табл. 1 данные фазового состава продуктов разложения шеелита показывает, что при всех температурах формируются несколько вторичных фаз вольфрама. Если обратиться к работам исследователей, занимающихся изучением топочимических реакций, и особенно реакций термического разложения (П р о д а н, 1986), то можно сделать вывод, что одна из фаз является промежуточной, которая в дальнейшем переходит к равновесной фазе. Формирование промежуточных (метастабильных) фаз установлено и при кристаллизации гидроксидов железа в растворе при окислении Fe(OH)₂ (Т о л ч е в и др., 1993).

Фазы $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1) хорошо известны в минералогии вольфрама под названиями, соответственно, тунгстита и гидротунгстита и являются одними из самых распространенных вторичных минералов вольфрама. Однако природная фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в литературе не описана. Впервые эта фаза была получена в результате обработки при 120°C диспергированного в воде $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gerand et al., 1979; 1981). Присутствие $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в продуктах разложения шеелита в растворах серной кислоты заслуживает внимания хотя бы потому, что показывает новый способ получения этой фазы. Тем более, что в наших экспериментах были получены кристаллы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ размером до $10 \mu\text{m}$, в то время как в работах Gerand et al., (1979; 1981) описаны кристаллы этой фазы, не превышающие по размеру $1-2 \mu\text{m}$. По данным Gerand et al. (1981) $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в ромбической симметрии и характеризуется отличным от тунгстита и гидротунгстита сочленением вольфрам-кислородных октаэдров в виде шестичленных колец, формирующих гексагональные слои в плоскости (001). Каждый такой слой смещен относительно соседнего слоя на трансляцию $\frac{a}{2}$.

Интересно отметить, что при сопоставлении опубликованных данных по фазе $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ с данными классической работы Freedman (1959) по „вольфрамовым кислотам“ становится ясно, что полученная при кристаллизации из раствора ($100 \text{ ml } 1 \text{ kmol/m}^3 \text{ HCl} + 100 \text{ ml } 0,25 \text{ kmol/m}^3 \text{ Na}_2\text{WO}_4$) при 100°C фаза, названная автором „фазой С“ или октовольфраматом натрия с формулой $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})_{8-40}$, в действительности является фазой $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Присутствие же натрия объясняется недостаточной промывкой материала, а излишек воды относительно кристаллохимической формулы отметили и Gerand et al. (1981) и объяснили способностью фазы абсорбировать дополнительные молекулы воды. Одновременно с этим, Freedman (1959) получил при комнатной температуре рентгеноаморфный аналог „фазы С“ и назвал ее „фазой В“. По данным автора и „фаза С“ и „фаза В“ при комнатной температуре в водных растворах легко переходят в кристаллическую фазу $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гидротунгстит).

Если обратиться к данным наших экспериментов (табл. 1), то можно видеть, что фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ фиксируется во всех экспериментах, проведенных с растворами, содержащими ионы железа, а также в некоторых экспериментах, выполненных с чистыми сернокислыми растворами при температурах $120-55^\circ\text{C}$. Эти данные позволяют сделать заключение, что кислотное разложение шеелита протекает через формирование промежуточной фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, которая в дальнейшем переходит в равновесную фазу $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Присутствие же дополнительных ионов (Fe^{3+} , Fe^{2+}) в экспериментальных растворах позволяет стабилизировать эту промежуточную фазу. Этот же вывод можно распространить и на более низкие температуры ($<50^\circ\text{C}$), когда равновесной фазой является $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные эксперименты показывают, что соотношение фаз, $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ и $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, является сложной функцией нескольких параметров:

Таблица 2

Молярные концентрации ионов Fe (kmol/m^3) в растворах с $\text{pH} = 0,47-1,40$ и $Eh = 0,34 \pm 0,01 \text{ V}$, обеспечивающие стабильность $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ при разложении CaWO_4 при $T = 120-80^\circ\text{C}$

Table 1

Molar concentrations of Fe ions (kmol/l^3) in the solutions with $\text{pH} = 0,47-1,40$, $Eh = 0,34 \pm 0,01 \text{ V}$ stabilizing $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ during CaWO_4 decomposition at $T = 120-80^\circ\text{C}$

Концентрация ионов железа	$\geq 0,1$	$\geq 0,0398$	$\geq 0,01$	$\geq 0,0048$
pH	0,47	0,78	1,13	1,40

pH, Eh (соотношения находящихся в равновесии ионов двух- и трехвалентного железа), суммарной концентрации (активности) железных ионов. В табл. 2 приведены значения pH и концентраций железных ионов для одного фиксированного значения $Eh = 0,34 \text{ V}$ и температурного интервала $80-120^\circ\text{C}$, при которых формирующаяся при разложении шеелита фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ не переходит в $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Установленные предельные концентрации железных ионов вполне приемливы для природных гипергенных растворов, особенно для $\text{pH} > 1,0$ (Я х о н т о в а, Г р у д е в, 1978; G a r g e l s, C h r i s t, 1965). Влияние Eh на стабильность фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ установлена лишь на качественном уровне: увеличение Eh приводит к полной стабилизации этой фазы при более низких концентрациях железных ионов, чем указано в табл. 2. Предельным значением окислительно-восстановительного потенциала, ограничивающего формирование фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, можно считать значение Eh (для конкретных pH и активностей ионов железа), при котором происходит формирование собственных оксидных и гидроксидных фаз железа, которые препятствуют разложению шеелита.

В составе фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, полученной в наших экспериментах, с помощью электронно-зондового микроанализа установлено присутствие Fe: атомное отношение Fe/W варьирует от 0,05 до $\frac{1}{3}$ и зависит от состава экспериментального раствора и длительности эксперимента. Мессбауэровские спектры таких проб указывают на присутствие только Fe^{3+} . Все наши попытки установить минимальное, достаточное для стабилизации фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ содержание железа, не увенчалось успехом: при одних и тех же содержаниях железа в вторичном продукте в экспериментах с различными растворами были получены как одна фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, так и ее смеси с $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

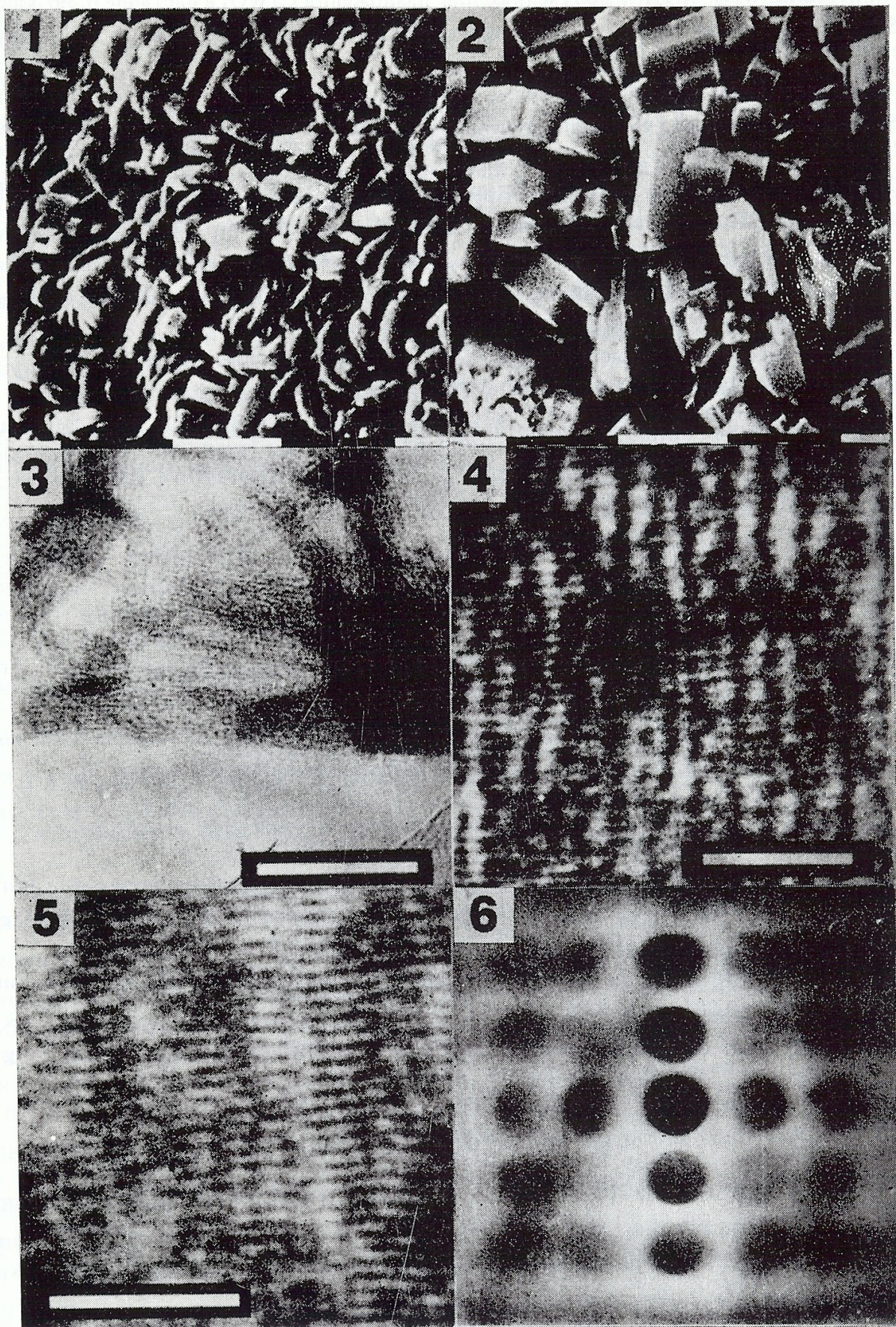
На порошковых рентгенограммах продуктов разложения шеелита, независимо от температуры проведения эксперимента, наблюдается уширение рефлексов $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, что свидетельствует о тонкокристаллическом состоянии фазы. Эти данные согласуются с состоянием промежуточных фаз, на-

Т А Б Л И Ц А I

1. Кристаллы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, полученные при разложении CaWO_4 в растворе $0,397 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,126 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeSO}_4$ при температуре 120°C . СЭМ, изображение во вторичных электронах. Маркер — $1 \mu\text{m}$
2. Кристаллы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, полученные при разложении CaWO_4 в растворе $0,397 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,0146 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeSO}_4$ при температуре 120°C . СЭМ, изображение во вторичных электронах. Маркер — $1 \mu\text{m}$
3. Природные формы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$: текстуры нитевидных субмикрочастиц $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$. Месторождение Грынчарица. ТЭМ, светлопольное изображение. Маркер — 50 nm
4. Картина высокого разрешения текстуры природного $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, показывающая наличие нитевидных субмикрочастиц фазы с одномерной решеткой ($d=0,385 \text{ nm}$). ТЭМ. Маркер — 5 nm
5. Картина высокого разрешения более упорядоченной текстуры природного $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ с одномерной решеткой ($d=0,385 \text{ nm}$). ТЭМ. Маркер — 5 nm
6. Электроннограмма текстуры природного $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$, полученная в сходящемся пучке электронов и соответствующая фигурам 4 и 5. Главный структурный мотив соответствует сечению $[010] \text{ WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$. ТЭМ

Р Л А Т Е I

1. Crystals of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ obtained during CaWO_4 decomposition in the solution $0,397 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,126 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeSO}_4$ at 120°C . SEM, secondary electrons image. Bar — $1 \mu\text{m}$
2. Crystals of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ obtained during CaWO_4 decomposition in the solution $0,397 \text{ kmol/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,0146 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeSO}_4$ at 120°C . SEM, secondary electrons image. Bar — $1 \mu\text{m}$
3. Natural forms of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$: textures of fibrous submicrocrystals of $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$. Grancharitzka deposit. TEM, light-field image. Bar — 50 nm
4. High resolution image of natural $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ texture exhibiting the presence of fibrous submicrocrystals of the phase with one-dimensional lattice ($d=0,385 \text{ nm}$). TEM. Bar — 5 nm
5. High resolution image of a more ordered texture of natural $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ with one-dimensional lattice ($d=0,385 \text{ nm}$). TEM. Bar — 5 nm
6. Convergent beam electron diffraction pattern of natural $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3} \text{H}_2\text{O}$ corresponding to the images 4 and 5. Predominant zone is $[010]$. TEM



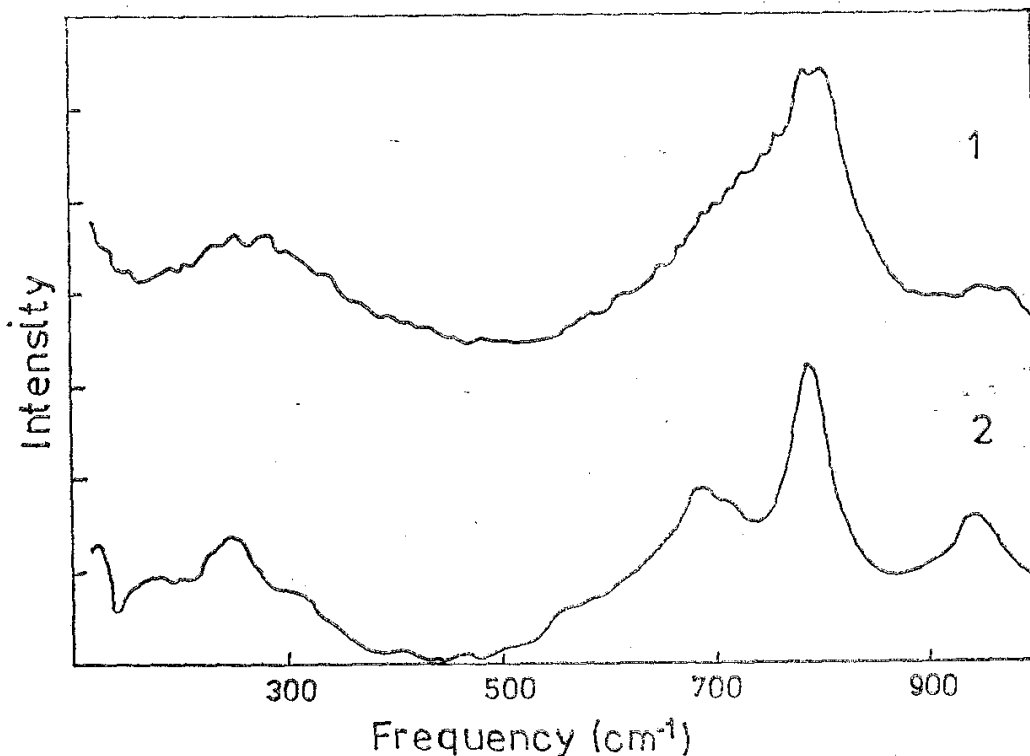
Геохимия, минералогия и петрология, кн. 30
 Михаил Тарасов — Фаза $WO_3 \cdot \frac{1}{3} H_2O$ пак первичный. . .

блюдаемым при термическом разложении первичных фаз (Продан, 1986). Промежуточные фазы описываются даже как аморфные или рентгеноаморфные. Использование сканирующей электронной микроскопии и порошковой рентгенографии позволило выявить общую тенденцию уменьшения размеров кристаллов $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ при увеличении концентрации железных ионов, увеличении Eh и уменьшении температуры. Примером могут служить фигуры табл. I (1, 2), показывающие уменьшение размеров кристаллов при увеличении содержания железа в растворе. Установленная тенденция заслуживает внимания, т. к. можно ожидать, что при стандартных условиях (температура 25°C и давление 1 атмосфера), близких к условиям зон гипергенеза, получаемый продукт разложения шеелита будет рентгеноаморфным $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Тем более, что аналогия с фазами „С“ и „В“, полученных Friedl (1959), делает это предположение вполне правомочным.

Необходимо подчеркнуть особую роль ионов железа в процессе разложения шеелита в растворах серной кислоты. С одной стороны, ионы железа являются ингибитором растворения шеелита, замедляя собственно химическую стадию процесса, с другой стороны, ионы железа стабилизируют структуру $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, являясь ингибитором фазового перехода. Пользуясь аналогией с проблемой стабилизации аморфного состояния (или ингибирования кристаллизации) аморфных оксидов, изучаемой многими исследователями и являющейся одной из важнейших проблем электротехники (Резницкий, Филиппова, 1993), можно предположить и третью роль железа — ингибирование перекристаллизации $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в продуктах разложения шеелита зоны гипергенеза месторождения Грынчарица

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что и в природных условиях зон гипергенеза разложение шеелита происходит с формированием фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Причем можно ожидать, что при низких температурах зоны гипергенеза эта фаза является рентгеноаморфной. Условием стабильности фазы является присутствие в ее составе элементов стабилизаторов и прежде всего железа. Ранее нами была описана т. н. „рентгеноаморфная железосодержащая вольфрамовая охра“ месторождения Грынчарица (Tassou et al. 1991a; 1991b). Проведенное в настоящей работе сопоставление свойств этой охры и фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ позволило нам прийти к выводу, что охра является природным аналогом фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, стабилизированной атомами железа и находящейся в рентгеноаморфном состоянии. Ниже мы приводим данные, позволившие нам сделать это заключение.



Фиг. 1. Рамановские спектры рентгеноаморфной охры (1) и $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (2)

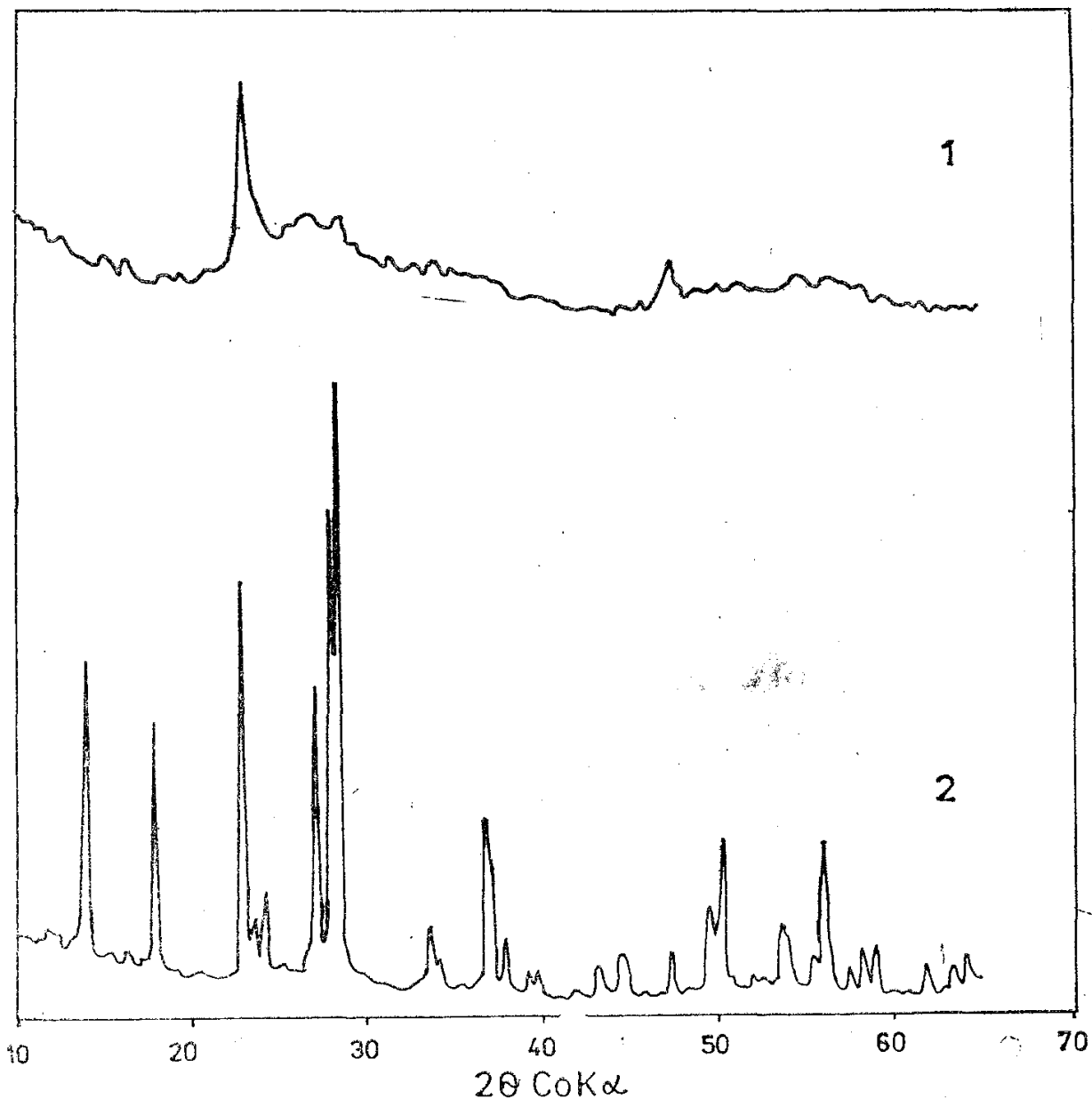
Fig. 1. Raman spectra of the X-ray amorphous ochre (1) and $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (2)

Рамановская спектроскопия

Рамановский спектр фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ снят для вторичного продукта разложения шеелита, полученного при температуре 120°C с атомным отношением $\text{Fe}/\text{W}=0,11$. На фиг. 1 хорошо видно сходство спектров рентгеноаморфной охры и кристаллического $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Уширение линий в области $600\text{--}1000$ и $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ в спектре охры хорошо увязывается с ее тонкодисперсным строением. Сопоставление спектра охры с спектрами других фаз в системе $\text{WO}_3\text{--H}_2\text{O}$ (Daniel et al., 1987) не позволяет ни в одной из них, кроме $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, идентифицировать охру.

Порошковая рентгенография

Порошковые рентгенограммы охры характеризуются наличием двух ясно выраженных пиков, отвечающих соответственно, $0,385$ и $0,1925$ нм, видимых на фоне аморфного галло. Сопоставление этих данных с порошковыми данными других фаз $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, также как и в случае с Рамановской спектроскопией, показывает хорошее соответствие охры фазе $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$: дифракционные максимумы $0,385$ и $0,1925$ нм отвечают соответственно рефлексам 002 и 004 $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Сравнение порошковых рентгенограмм



Фиг. 2. Порошковые рентгенограммы рентгеноаморфной охры (1) и $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (2)
 Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of the X-ray amorphous ochre (1) and $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ (2)

двух материалов, охры и фазы $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, полученной в наших экспериментах (фиг. 2), позволяет заключить, что микрокристаллиты $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в природном материале являются удлиненными в направлении [001].

Трансмиссионная электронная микроскопия

По данным Tarasov et al. (1991a) наиболее упорядоченными участками охры являются текстуры, заполняющие трещинки и полости основной стеклообразной массы охры. В светлопольных изображениях, полученных в ТЭМ (табл. I, 3), текстуры представляют собой тонкие плоские обра-

зования. Видимый контраст предполагает наличие параллельных удлиненно-текстуры нитевидных участков. В полученных в сходящемся пучке электронов электронограммах текстуры (табл. I, 6) наблюдается сочетание нескольких структурных мотивов, главный из которых соответствует сечению $[010] \text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. В картинах высокого разрешения, соответствующих полученным электронограммам в сходящемся пучке электронов (табл. I, 4, 5), можно выделить два основных элемента: первый — текстура состоит из нитевидных субмикрорекристаллов $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, которые можно ассоциировать с нитевидными участками в светлопольных изображениях текстуры; и второе — в нитевидных субмикрорекристаллах наблюдается одномерная решетка с межплоскостным расстоянием $0,385 \text{ nm}$, перпендикулярная удлинению текстуры. Полученные результаты находятся в полном согласии с данными порошковой рентгенографии.

Заключение

Проведенное исследование показывает, что при разложении шеелита в разбавленных растворах серной кислоты первоначально формируется фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$, которая является промежуточным продуктом и при отсутствии ионов стабилизаторов переходит в равновесные фазы — тунгстит ($T > 50^\circ\text{C}$) и гидротунгстит ($T > 50^\circ\text{C}$). Проведенное сопоставление данных по фазе $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфной вольфрамовой охре месторождения Грынчарица позволяет сделать заключение, что охра представляет собой агрегат нитевидных субмикрорекристаллов $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$. Если исходить из описания меймакита (P i e r r o t, V a n T a s s e l, 1965), свидетельствующего о том, что минерал формируется не в процессе золь—гель преобразований, а в результате растворения шеелита *in situ*, нетрудно предположить, что и эта рентгеноаморфная вольфрамовая охра является субмикрорекристаллическим $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$.

Можно считать, что фаза $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ является характерным первичным продуктом изменения шеелита в зоне гипергенеза вольфрамовых месторождений. Однако в силу ее высокодисперсного или рентгеноаморфного характера она не диагностировалась как отдельный минерал на фоне хорошо выкристаллизованных тунгстита, гидротунгстита и ферритунгстита. Роль железа в структуре $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ является двойственной: с одной стороны, железо стабилизирует структуру фазы, и, с другой стороны, железо можно считать ингибитором ее перекристаллизации, т. е. стабилизатором ее рентгеноаморфного состояния. Вопрос о позиции железа в структуре $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ в настоящей работе нами не обсуждался; его решение нуждается в специальном детальном исследовании.

В заключение следует отметить, что научные проблемы современного материаловедения все больше смещаются в сторону изучения метастабильного состояния, разупорядоченных систем и использования новых подходов при получении новых фаз. Для системы $\text{WO}_3 (\text{MoO}_3) - \text{H}_2\text{O}$ была сфор-

мулирована новая концепция в развитии химии, т. н. „chimie douce“ („мягкая химия“) (Figlarz, 1989), включающей в себя широкий спектр химических реакций (гидролиз, гидратация и дегидратация, катионный обмен и т. д.). Использование этого подхода позволило получить новые фазы вольфрама, часто имеющие свои природные аналоги. Примером может служить, фаза $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ с пирохлоровым типом структуры (Günter et al., 1989), которая имеет природный аналог ферритунгстит (Van Tassel, 1961; Tarassov et al. 1994). Можно полагать, что концепция „chimie douce“ широко реализуется и в природных условиях. Примером реализации этой концепции можно считать и формирование $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ при разложении шеелита.

Автор выражает признательность ст. н. с. Г. К. Кирову за полезные замечания к настоящей работе, а также сотрудникам ИПМ БАН за оказанное содействие при получении Рамановских спектров (ст. н. с. Л. Константинову), порошковых рентгенограмм (ст. н. с. О. Петрову, Ю. Георгиевой), при проведении ТЭМ исследовании (С. Сегову) и за возможность использования оригинальной программы TEMBASE (В. Ямакову).

Литература

- Аксельруд, Г. А., А. Д. Молчанов. 1977. Растворение твердых веществ. М., Химия. 272 с.
- Продан, Е. А. 1986. Неорганическая топохимия. Минск, Наука и техника. 240 с.
- Резницкий, Л. А., С. Е. Филиппова. 1993. Ингибиторы кристаллизации аморфных оксидов. — Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия, **34**, № 3, 203—221.
- Сангвал, К. 1990. Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение. М., Мир, 492 с.
- Толчев, А. В., Д. Г. Клещев, Р. Н. Плетнев, В. Г. Фраш, В. Ю. Первушин. 1993. Кинетика и механизм превращений оксигидроксидов железа в водных растворах. — Ж. неорг. химии., **38**, No 4, 625—630.
- Щербина, В. В. 1971. Геохимия молибдена и вольфрама в зоне окисления. — В: Геохимия молибдена и вольфрама. М., Наука. 81—96.
- Яхонтова, Л. К., А. П. Грудев. 1978. Зона гипергенеза рудных месторождений. М., Изд-во Моск. ун-та, 229 с.
- Daniel, M. F., B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz. 1987. Infrared and Raman study of WO_3 tungsten trioxides and $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ tungsten trioxide hydrates. — J. Solid State Chem., **67**, 235-247.
- Figlarz, M. 1989. New oxides in the WO_3 - MoO_3 system. — Prog. Solid State Chem., **19**, 1-46.
- Freedman, M. L. 1959. The tungstic acids. — J. Amer. Chem. Soc., **81**, 3834-3839.
- Garrels, R. M., C. L. Christ. 1965. Solutions, minerals and equilibria. New York, Harper and Row Publishers, 450 p.
- Gerand, B., G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz. 1979. Structural study of a new hexagonal form of tungsten trioxide. — J. Solid State Chem., **29**, 429-434.
- Gerand, B., G. Nowogrocki, M. Figlarz. 1981. A new tungsten trioxide hydrate, $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$: preparation, characterization and crystallographic study. — J. Solid State Chem., **38**, 312-320.
- Günter, J. R., M. Amberg, H. Schmalke. 1989. Direct synthesis and single crystal structure determination of cubic pyrochlore-type tungsten trioxide hemihydrate, $\text{WO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. — Mat. Res. Bull., **24**, 289-292.
- Pierrot, R., R. Van Tassel. 1965. Nouvelle définition de la méymacite et nomenclature des „acides tungstiques“ naturels. — Bull. Soc. franç. Minér. Crist., **88**, 613-617.
- Sahama, Th. G. 1981. Secondary tungsten minerals, a review. — Miner. Rec., **12**, 81-87.
- Tarassov, M. P., K. N. Bozhilov, O. E. Petrov. 1991a. Ironcontaining

- X-ray amorphous tungsten ochre from Grantcharitza deposit (Western Rhodopes): XRD and TEM study. — C. R. Acad. bulg. Sci., **44**, No 12, 65-68.
- T a r a s s o v, M. P., L. L. K o n s t a n t i n o v, K. S. K a n t c h e v. 1991b. Iron-containing X-ray amorphous tungsten ochre from Grantcharitza deposit (Western Rhodopes): microstructure, composition, and spectroscopic properties. — C. R. Acad. bulg. Sci., **44**, No 11, 55-58.
- T a r a s s o v, M. P., M. S. M a r i n o v, L. L. K o n s t a n t i n o v, N. S. Z o t o v 1994. Raman spectroscopy of ferritungstite: experimental and model spectra. — Phys. Chem. Miner., **21**, 1/2, 63-66.
- V a n T a s s e l, R. 1961. Ferritungstite et méymacite de Meymac, France et de l'Afrique centrale. — Bull. Soc. Géol. belge., **70**, 376-399.
- Z o t o v, N. S., M. P. T a r a s s o v. 1993. X-ray diffraction study of amorphous iron-containing tungsten oxide gels: radial distribution function analysis. — Material Sciences Forum, v. **133/136**, 945-950.

Одобрена на 19. V. 1994 г.

Accepted May 19, 1994