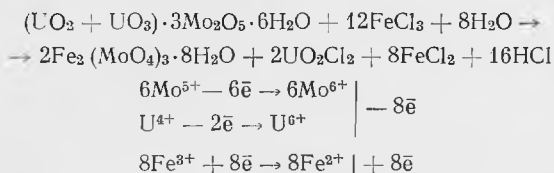


И. Г. ЖИЛЬЦОВА, Л. Н. КАРПОВА, Г. А. СИДОРЕНКО, В. Г. КРУГЛОВА

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ФЕРРИМОЛИБДИТА

Ферримолибдит — $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$ водный молибдат железа представляет собой характерный минерал зоны окисления ураномолибденовых месторождений, где он встречается в ассоциации с моуритом и замещает его (Скворцова и др., 1969). Это изменение моурита $(UO_2 + UO_3) \cdot 3Mo_2O_5 \cdot 6H_2O$, конечным продуктом которого является ферримолибдит, характеризует собой процесс превращения соединения существенно четырехвалентного урана с пентавалентным молибденом, каковым является моурит, в полностью окисленный молибдат железа, не содержащей урана по следующей предположительной реакции:



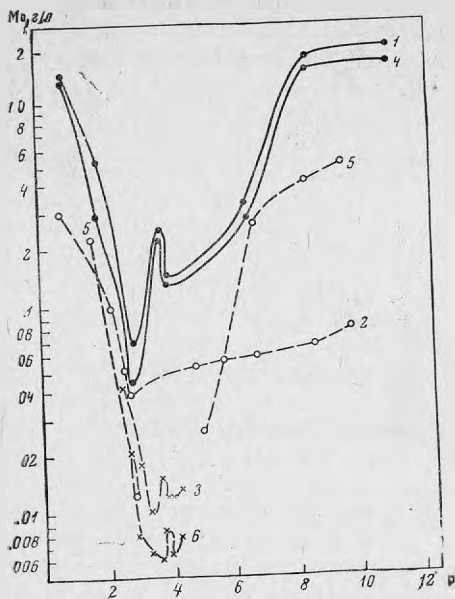
Судя по наблюдениям за природными образованиями и данным растворимости природного и синтезированного ферримолибдита, образование его происходит в узком интервале кислых растворов при $pH \sim 3$ (рис. 1).

На основании приведенных выше данных был осуществлен синтез ферримолибдита при обработке моурита 1%-ным раствором хлорного железа, имеющим pH 2,60 в течение одного месяца.

При этом на зернах моурита образовались тонкие корочки желтого цвета, состоящие из мельчайших игольчатых кристаллов, размером в десятые доли миллиметра. Синтезированный ферримолибдит (обр. 121) имеет удельный вес 4,12, природный из рудопроявлений Кудикан (Восточное Забайкалье) — 4,21. Под микроскопом в проходящем свете синтезированный ферримолибдит плеохроирует от светло- до темно-желтого, дву- преломление высокое, погасание прямое, показатели преломления n_g 1,876, n_m 1,767, $n_p < 1,737$. Природный ферримолибдит характеризуется следующими оптическими свойствами: $n_g = 1,98$, $n_p = 1,83$ удлинение положительное, плеохроизм по n_g яркожелтый, по n_p бледно-желтый, погасание прямое.

В табл. 1 приводятся химические анализы природного и синтезированного ферримолибдита. Последний не удалось полностью отделить от исходного моурита, поэтому сделан пересчет, исходя из предположения, что весь уран смеси входит в состав моурита, который содержит: UO_3 6,39%, UO_2 17,27, MoO_3 , 65,36, H_2O 8,88, пе/оп. — 2,08.

Таким образом, синтезированный ферримолибдит, имеющий состав $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 12H_2O$ отличается от природного — $Fe_2(MoO_4)_3 \cdot 8H_2O$ только



Зависимость растворимости ферримolibдита от pH исходного раствора

Синтезированные образцы:

- 1 — обр. 121,
 - 2 — данные В. И. Виноградова (1957),
 - 3 — данные Сарафьяна (Sarafian, Furbish, 1965).
- Природные образцы:
- 4 — обр. 104,
 - 5 — данные В. И. Виноградова (1957),
 - 6 — данные Сарафьяна (Sarafian, Turbish, 1965)

повышенным содержанием воды. С этим, по-видимому, связаны его пониженные показатели преломления и удельный вес.

Ранее выполненные рентгенографические исследования природных ферримolibдитов различных месторождений (Jones, Milne, 1954; Kerr a. o., 1963) обнаруживают удивительное непостоянство порошковых картин, проявляющееся в колебаниях значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей отражений. Изучение поведения ферримolibдита при нагревании показало, что потеря воды при температуре 90—100° С вызывает некоторые изменения в структуре минерала. Последнее позволяет предполагать взаимосвязь структурных характеристик ферримolibдита с содержанием в нем воды. Низкая симметрия минерала

Таблица 1

Химические анализы природного и синтезированного ферримolibдита, в %

Компоненты	Природный				Синтезированный				
	весовые, %	пересчет на 100%	молекулярные количества	молекулярное отношение	весовые, %	Молекулярные количества			Молекулярное отношение
						смеси	моурита	ферримolibдита	
MoO ₃	57,28	61,78	4290	3,354	59,70	4140	2270	1870	2,91
Fe ₂ O ₃	18,92	20,41	1279	1	10,30	644	—	644	1
H ₂ O ⁻	11,63	12,55	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O ⁺	4,88	5,26	9894	7,73	18,00	1000	2470	7530	11,7
UO ₂	—	—	—	—	11,70	433	433	—	—
SiO ₂	5,73	—	—	—	—	—	—	—	—
Сумма	98,44	100,00	—	—	99,70	—	—	—	—
Формула	Fe ₂ O ₃ ·3,3MoO ₃ ·7,7H ₂ O				Fe ₂ O ₃ ·29MoO ₃ ·11,7H ₂ O				
Аналитики	А. Ф. Сгибнева				С. Б. Федорова				

Значения межплоскостных расстояний синтезированного и природного ферримоллибдитов, и молибдата железа

Синтезированный ферримоллибдит, обр. 121			Природный ферримоллибдит Kerr а. о., 1963		Fe ₃ (MoO ₄) ₃ (Клавцов, 1965)	
hkl	d/n	I	d/n	I	d/n	I
—	10,20	5	—	—	—	—
211	9,84	10	—	—	—	—
—	(9,04)	3	—	—	—	—
310	8,24	8	8,3	10	—	—
—	(7,32)	2	7,6	1	—	—
321	6,67	7	6,81	6	6,39	Средняя
411	6,124	3	6,00	1	—	—
420	5,778	2	—	—	5,79	Средняя
422	5,34	4	5,08	1	—	—
511	4,901	5	—	—	—	—
—	—	—	4,58	1	4,58	Слабая
600	4,306	2	4,23	1	4,21	Средняя
611	4,164	2	—	—	—	—
620	4,061	6	4,07	1	4,07	Средняя
622	3,935	1	—	—	3,87	Очень сильная
444	3,683	5	—	—	3,74	Очень сильная
—	—	—	3,56	3	3,57	Слабая
642	3,472	6	—	—	3,45	Средняя
731	3,342	8	3,34	5	—	—
—	—	—	3,27	3	—	—
800	3,203	6	—	—	3,23	Средняя
—	(3,093)	1	—	—	3,14	Очень слабая
822	3,021	6	3,07	4	2,95	Слабая
661	2,923	4	2,99	1	2,85	»
841	2,785	7	2,71	3	2,83	»
—	(2,709)	2	—	—	2,73	Очень слабая
844	2,649	3	—	—	2,62	Средняя
—	(2,569)	2	2,57	2	—	—
10 20	2,515	3	—	—	2,50	Слабая
10 22	2,469	4	—	—	2,44	Очень слабая
10 40	2,415	4	—	—	2,39	То же
10 42	2,327	7	—	—	2,24	»
10 60	2,222	2	—	—	2,21	Средняя
10 62	2,163	3	—	—	2,17	Слабая
12 20	2,105	8	—	—	2,14	Очень слабая
12 40	2,060	2	—	—	2,08	То же
12 82	2,004	3	1,981	1	2,01	»
—	1,964	1	—	—	1,954	»
—	—	—	—	—	1,934	»
—	1,906	2	—	—	1,893	Слабая
—	1,867	1	—	—	1,868	»
—	(1,828)	1	—	—	1,827	Очень слабая
—	(1,798)	3	—	—	1,801	То же
—	—	—	—	—	1,776	»
—	—	—	—	—	1,766	»
—	1,734	3	1,720	1	1,736	Средняя
—	1,697	2	—	—	1,707	Очень слабая
—	1,668	4	1,666	1	1,686	Слабая

Т а б л и ц а 2 (окончание)

Синтезированный ферримолибдит. обр. 121			Природный ферримолибдит		Fe ₂ (MoO ₄) ₃ (Клевцов, 1965)	
			Кегг а. о., 1963			
<i>hkl</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>	<i>d/n</i>	<i>I</i>
—	—	—	—	—	1,649	Очень слабая
—	1,627	8	1,631	1	1,634	Слабая
—	1,606	3	1,604	1	1,601	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,591	Слабая
—	—	—	—	—	1,558	»
—	1,536	2	—	—	1,545	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,523	То же
—	—	—	—	—	1,506	»
—	1,491	1	—	—	1,492	Слабая
—	1,472	1	—	—	1,475	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,463	Слабая
—	—	—	—	—	1,455	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,432	То же
—	—	—	—	—	1,424	»
—	1,419	1	—	—	1,440	Средняя
—	—	—	—	—	1,396	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,374	Слабая
—	—	—	—	—	1,364	Очень слабая
—	—	—	—	—	1,349	То же
—	1,340	2	—	—	1,337	»
—	—	—	—	—	1,316	»
—	1,306	1	—	—	1,303	»

и отсутствие монокристалльных образований не позволили расшифровать его кристаллическую структуру, однако опубликованные данные о симметрии и размерах элементарной ячейки кристаллической структуры молибдата железа Fe₂(MoO₄)₃ (Клевцов и др., 1965) позволяют судить о ней. Описанное соединение имеет моноклинную элементарную ячейку с параметрами: a_0 15,5 Å, b_0 9,2 Å, c_0 18,1 Å, β 125°, причем, судя по дебаеграмме безводного молибдата железа и ферримолибдита, при удалении из последнего воды размеры ячейки, по-видимому, не меняются, а дебаеграмма молибдата железа хорошо индицируется в кубической ячейке с параметром равным полупериоду псевдокубической ячейки (12,87 Å).

Проведенное нами рентгенографическое исследование синтезированного ферримолибдита с повышенным содержанием воды и сопоставление полученных данных с характеристикой природного минерала и безводного молибдата железа позволили провести диагностику синтезированного ферримолибдита и показать влияние воды на структурную характеристику минерала.

Съемка дебаеграмм осуществлялась в камере РКУ-114 на медном нефильтованном излучении (40 кВ 14 ма); промер дебаеграмм выполнен с точностью $\pm 0,1$ мм. В табл. 2 сопоставлены значения межплоскостных расстояний синтезированного нами соединения с образцом природного ферримолибдита (Кегг а. о., 1963) и безводным молибдатом железа. Данные подтверждают принадлежность синтезированного молибдата к ферримолибдитам и показывают сходство (но не идентичность) дифракционных картин синтезированного ферримолибдита с Fe₂(MoO₄)₃. Сопоставление параметров элементарных ячеек затруднено отсутствием в работе П. В. Клевцова с соавторами (1965) индексов отражений в таблице меж-

плоскостных расстояний, что исключило сопоставительное индцирование дебаеграммы ферримолибдита с целью определения параметров его моноклинной ячейки. Предпринятая нами попытка графического индцирования порошкограммы $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ по его «монокристалльным» параметрам не увенчалась успехом. Удачным оказалось определение параметра псевдокубической элементарной ячейки синтезированного ферримолибдита, который оказался равным $25,74 \pm 0,09 \text{ \AA}$ (т. е. полупериод = $12,87 \text{ \AA}$ такой же, как у безводного молибдата железа); при вдвое меньшем параметре дебаеграмма ферримолибдита полностью не индцируется. В псевдоячейке размещается 6 молекул $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (при $d = 4,18$); при $z = 6$ рентгеновская плотность равна 4,29, что хорошо согласуется с экспериментом.

Таким образом, рентгенографическое изучение синтезированного ферримолибдита показало, что по кристаллической структуре он идентичен природному ферримолибдиту и структуре, но близок к безводному молибдату железа, о чем свидетельствует равенство псевдокубической элементарной ячейки ферримолибдита удвоенной ячейке молибдата железа. Поскольку дебаеграмма ферримолибдита индцируется лишь при параметрах в $25,74 \text{ \AA}$, можно предположить влияние на периодичность в кристаллической структуре воды, что выражается в удвоении периода по сравнению с безводным молибдатом железа.

Рентгенографическое изучение продуктов прокаливания природного ферримолибдита показало, что удаление воды аморфизует его, а экзотермическая реакция на дифференциально-термографической кривой соответствует кристаллизации $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

ВЫВОДЫ

1. Ферримолибдит образуется в зоне окисления урано-молибденовых месторождений при окислении урано-молибденовых, минералов (моурита) под действием кислых растворов ($\text{pH} = 2,6$), содержащих ионы трехвалентного железа.

2. Синтезированный ферримолибдит аналогичен природному по физическим, оптическим свойствам, химическому составу и кристаллической структуре и структурно близок к безводному молибдату железа, причем вода влияет на периодичность в кристаллической структуре ферримолибдита.

Литература

- Виноградов В. И. О растворимости вторичных молибденовых минералов в слабых растворах H_2SO_4 и Na_2CO_3 . — Геохимия, 1957, № 3.
- Клевцов П. В., Клевцов Р. Ф., Кефели Л. М., Плясова Л. М. Формы роста и симметрии кристаллов молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. — Неорганические материалы, 1965, 1, № 6.
- Скворцова К. В., Копченко Е. В., Жильцова И. Г. Условия образования урано-молибденовых минералов в зоне неполного окисления. — Записки Всес. мин. общ-ва, 1969, ч. 98, № 1.
- Jones L. H. P., Miln A. A. Ferrimolybdite. — Austral. J. Sci., 1954, 17, N 3.
- Kerr P. F., Thomas A. W., Langer A. M. The nature and synthesis of ferrimolybdite. — Amer. Mineral., 1963, 48, N 1—2.
- Sarajian P. G., Furbish N. J. Solubilities of natural and synthetic Ferrimolybdite. — Amer. Mineral., 1965, 50, N 1—2.