



## Химични и структурни преобразования на волфрамови, волфрамово-железни и железни минерални фази в екзогенни условия

М. Тарасов

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;

e-mail: mptarassov@clmc.bas.bg

Заглавието тематично обединява два проекта, реализирани в ЦЛМК-БАН: (1) „Химични и структурни преобразования на волфрамови минерали в нискотемпературни (екзогенни) условия: експеримент, анализ и моделиране“ и (2) „Нискотемпературно образуване и преобразуване на оксиди и оксихидрокси на желязо (III) в екзогенни условия.“ Първият проект беше насочен към решаване на актуалните проблеми на находище Грънчарица – изясняване на минералния състав и формите на присъствие на волфрама в хипергеннопроменените руди. Вторият проект е логично продължение на първия и се занимава с изясняване на механизми на фазообразуване в системата  $Fe_2O_3-H_2O$  при подчиненото участие на волфрама и при  $pH > 4$ .

Най-ранните изследвания по темата (Tarassov *et al.*, 1991a; Tarassov *et al.*, 1991b; Tarassov, Konstantinov, 1992; Беневоленская и др., 1992; Zotov, Tarassov, 1993; Tarassov *et al.*, 1994; Тарасов и др., 1994; Marinov *et al.*, 1994) показваха, че вторичните минерали и минералните носители на волфрама са финодисперсни образувания с неясен фазов състав и структура и сложни взаимоотношения един с друг и с първичния волфрамов минерал – шеелита, което наложи разработването на специфичен подход към тяхното изследване. Този подход включва:

- изследване не само на природни, но и на лабораторно получени материали;
- експериментално и термодинамично моделиране на условията на образуване и преобразуване на волфрамовите минерали;
- използване на локални (електронна микроскопия и микроанализ) и високочувствителни спектроскопски (раманова спектроскопия) методи;
- моделиране на структури и структурни преходи.

Подходът е използван при решаването на основните научни проблеми в следните направления:

- (1) физико-химични условия на образуване и пре-

образуване на волфрамови и волфрамово-железни минерали;

- (2) структурна и химична еволюция на минералните форми на волфрама в окислителните зони на волфрамови находища;

- (3) механизми на образуване/преобразуване на първични и вторични волфрамови минерали в нискотемпературни условия и ролята на железните йони във водни разтвори в тези процеси;

- (4) форми на присъствие на волфрама в оксидни и оксихидроксидни минерали на желязото;

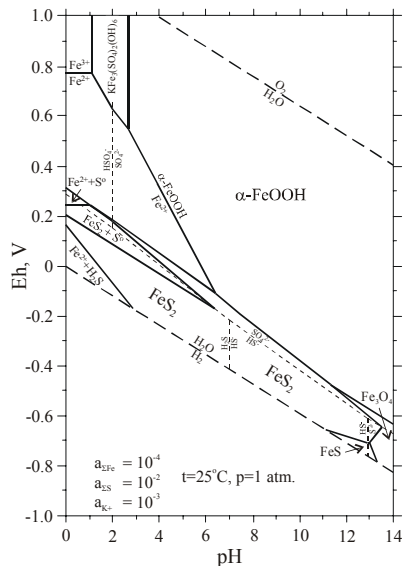
- (5) влияние на разтворимите форми на волфрама върху фазовия състав на гели на  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ .

При разработването на двата проекта са взели участие следните специалисти: М. Тарасов (ръководител и основен изпълнител), Н. Хълтъкова и В. Димов (електронна микроскопия); М. Маринов, Б. Михайлова и Л. Константинов (раманова спектроскопия); Е. Тарасова (оптична микроскопия); О. Петров (прахова рентгенография), В. Ганев (оптична спектроскопия). Получените резултати са представени в 9 статии, 8 доклада на конференции и 1 защитена дисертация.

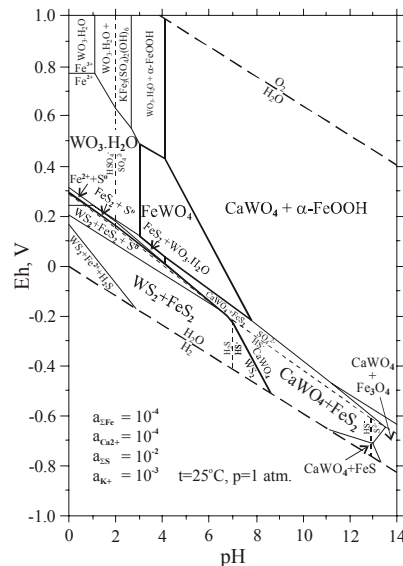
В предложения по-долу материал са сумирани някои от основните резултати от работата в това научно направление.

### **Физико-химични условия на образуване и преобразуване на волфрамови и волфрамово-железни минерали в екзогенни условия (на примера на находище Грънчарица, Западни Родопи)**

Показано е (Тарасов, 2001; Тарасов, Тарасова, 2002), че супергенните процеси в шеелит-пиритовото находище Грънчарица се развиват по схемата на „линейните изветрителни кори“ и се контролират от зоните на пукна-



Фиг. 1. Eh-pH диаграма на системата Fe-S-K-O-H (по данни на Тарасов, 2001)



Фиг. 2. Eh-pH диаграма на системата W-Ca-Fe-S-K-O-H (по данни на Тарасов, 2001).

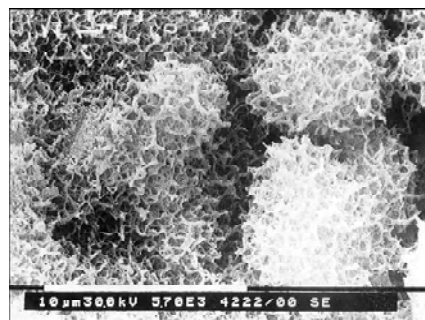
тинност в рудното тяло. Гьотит,  $\alpha$ -FeOOH, и ярозит,  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , са най-разпространените супергенни минерали и главни вторични продукти в т.н. „лимонитизирани“ (гьотит) и „нелимонитизирани“ (ярозит) руди. Това показва (фиг. 1), че екзогенните процеси в находище Грънчарица се развиват в широк интервал на pH (от неутрални до силнокисели условия), но при преобладаващ висок окислителен потенциал, конкретните стойности на който са близки към равновесните във водни разтвори, намиращи се в пряк контакт с атмосферен кислород. Тези условия предопределят особена роля на  $\text{Fe}^{3+}$ -йони в супергенните разтвори при разрушаването на шеелита и при структурната и химичната еволюция на волфрама в находището. Очертаните полета на стабилност - (1)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{FeOOH}$ , (2)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  и (3)  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+}$  на Eh-pH диаграмата на системата W-Ca-Fe-S-K-O-H (фиг. 2) реалистично описват условията на разлагане на шеелита в окислителната зона на находището и имат съответствие със следните установени вторични минерали и асоциации: железосъдържаща охра ( $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (полета 1 и 2), тунгстит ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и хидротунгстит ( $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (поле 3),  $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (преход между полета 2 и 3).

#### Фазов състав на гели на $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

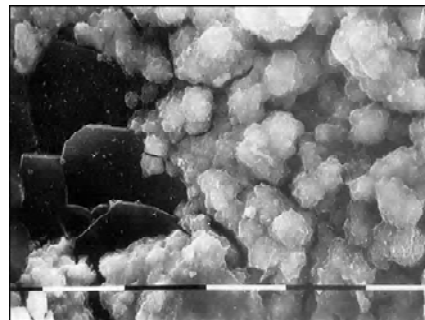
Установено е (Tarassov, 2001), че гелите на  $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в находище Грънчарица са представени от три различаващи се по структура и генезис вторични продукта:

(1) железосъдържаща волфрамова охра (фиг. 3), която е нанокристален псевдоморфен продукт на разлагане на шеелита в окислителната зона със структура на орторомбична модификация на  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ ;

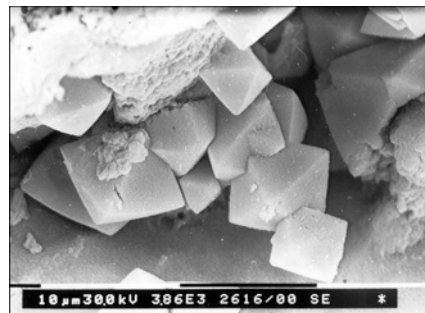
(2) аморфен гел (фиг. 4), който е продукт на зол-гел процес след разтваряне на шеелита и рентгено-



Фиг. 3. Рентгеноаморфна железосъдържаща волфрамова охра ( $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) от находище Грънчарица.



Фиг. 4. Аморфен природен гел ( $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) от находище Грънчарица.



Фиг. 5. Кристални групи на феритунгстит -  $\text{O}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (~ $(\text{W,Fe})(\text{O,OH})_3$ ) от находище Грънчарица.

аморфната охра; близкият структурен порядък на гела е подобен на този в метаволфрамовата киселина;

(3) феритунгстит  $(W,Fe)(O,OH)_3$  (фиг. 5), който е продукт на преобразуване (метасоматично заместване) на неподредените фази на  $WO_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot nH_2O$  и е единствена равновесна фаза в системата  $WO_3$ - $Fe_2O_3$ - $H_2O$  в разглежданите стандартни условия (полета 1 и 2 на фиг. 2); структурата на минерала е от пирохлоров тип.

Всичките посочени фази на  $WO_3 \cdot xFe_2O_3 \cdot nH_2O$  са получени и при моделни химични експерименти (Tarassov *et al.*, 2004).

### Механизми на преобразуване на шеелит във вторични волфрамови продукти

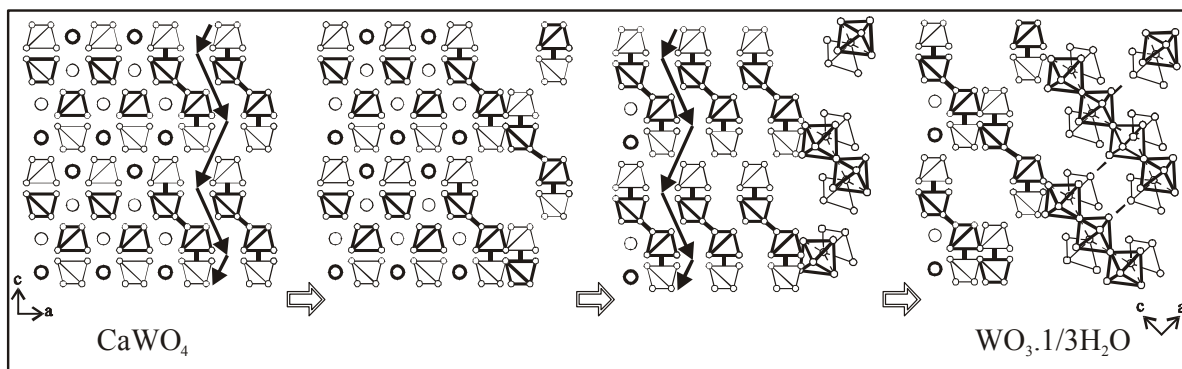
Изследването на природни образци и на материали, получени при моделни химични експерименти, показва, че преобразуването на шеелита в сернокисели условия включва: (1) йонен обмен  $Ca^{2+} \leftrightarrow 2H^+$  в близкия обем на минерала (твърдофазов процес), (2) топотаксично преобразуване на остатъчния материал във вторичната фаза ( $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ ) или/и (3) формиране на вторичната фаза чрез разтваряне-кристализация ( $WO_3 \cdot H_2O$  и  $WO_3 \cdot 2H_2O$ ) (Тарасов, 1995; Tarassov *et al.*, 1998; Tarassov, Khaltakova, 1999). Характерът на взаимоотношенията  $CaWO_4$ - $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  в лабораторните експерименти е изяснен с помощта на ТЕМ-данни и чрез прилагане на методи на модулarna кристалография (подход „Fundamental Building Blocks”, FBB). Установено е, че ориентационните взаимоотношения между шеелита и  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  не са случайни: ъглите между направленията  $[101]_{WO_3 \cdot 1/3H_2O}$  и  $[001]_{CaWO_4}$ , както и  $[010]_{WO_3 \cdot 1/3H_2O}$  и  $[010]_{CaWO_4}$  варират съответно в границите 7-10° и 10-20°. В структурите на  $CaWO_4$  и  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$  са идентифицирани сходни структурни блокове, които са представени от шестчленни пръстени, изградени от волфрам-кислородни полиедри (тетраедри в шеелита и октаедри в  $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ ). Блоковете в двете структури се групират в слоеве (слабо-ве). Преходът  $CaWO_4 \rightarrow WO_3 \cdot 1/3H_2O$  се интерпретира като преход от единия вид слаб в другия (фиг. 6). Установените ориентационни взаимоотношения между двете фази, както и механизмът на заместване-

то на шеелита много добре обясняват особеностите на строежа на нанокристалите в охрата от находище Грънчарица.

### Форми на присъствие на волфрама в дисперсни железни оксиди и оксиди и влиянието му върху техния фазов състав

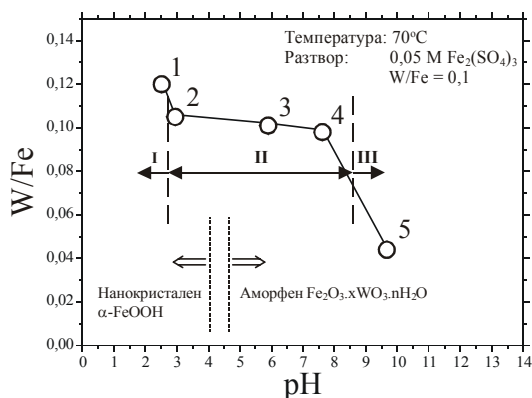
Наличието и в някои случаи значителното концентриране на W в лимонити от зоните на окисление на волфрамови находища е добре документирано в научната литература. Съществуват две гледни точки относно формите на присъствието му в тях. Едни изследователи (Телух, 1986) обясняват повишените съдържания на W (до няколко десетки проценти) в дисперсните гьотити с протичащите на повърхността на минерала сорбционни процеси. Други (Kolitsch, 1998) считат, че в по-голямата част от железнооксидните минерали W присъства като изоморфен примес. Това заключение се подкрепя напр. с данните за добре изкристализирани волфрамсъдържащи берналит, фероксидит и акаганеит.

Нашите изследвания (Тарасов, Тарасова, 2002; Tarassov *et al.*, 2002), извършени върху волфрамсъдържащ железнооксиден материал от находище Грънчарица, показват, че волфрамоносните гьотити представляват агрегати, съставени от собствено гьотитови нанокристали и от гелна съставка - богата на волфрам ( $WO_3 \geq 25$  wt%), силно неподредена железнооксидна фаза (~ волфрамоносен ферихидрит). Последната фаза се формира по схемата на зол-гел процеса и е описана за първи път именно за находище Грънчарица. Хематит се среща много рядко и се образува за сметка на гьотит в резултат на многостъпален процес (разтваряне на гьотит  $\rightarrow$  формиране на ферихидрит  $\rightarrow$  топохимично преобразуване на ферихидрит в хематит). Показано е, че атомното отношение W/Fe  $\sim 0.006$  (или  $\sim 1$  wt%  $WO_3$ ) както в гьотита, така и в хематита вероятно съответства на горната граница на изоморфно включване на W в структурата на двата минерала. Установените взаимоотношения между гьотита и хематита добре се обясняват с термодинамичната стабилност на двата минерала в зависимост от размера на изграждащите ги кристали при стайна температура. Напр. преходът гьотит



Фиг. 6. Модел на топотаксично преобразуване на шеелит във вторична волфрамова фаза ( $WO_3 \cdot 1/3H_2O$ ).

→ хематит в случая е обосновано от факта, че размерът на гьотитовите кристали не надвишава 30 nm, което прави минерала термодинамически нестабилен спрямо хематита. Запазването на дисперсните волфрамоноси гьотити в окислителните зони на волфрамовите находища се обяснява с наличието на силно неподредена гелна съставка в гьотитовите агрегати ("волфрамов ферихидрит"), която екранира гьотитовите кристали от супергенните разтвори. В находище Грънчарица преобразуването гьотит → хематит се осъществява едва след разтваряне на неподредената гелна съставка.



Фиг. 7. Влияние на разтворимите форми на волфрама (мета-(I), пара-(II) и ортоволфраматни (III) йони) и рН върху фазовия и химичен състав на гели на  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

С цел изучаване влиянието на W във водни разтвори върху фазовия състав на формиращи се желязооксидни фази, бяха проведени серия експерименти при 70°C в широк интервал на рН 2-10 (фиг. 7) (Tarassov *et al.*, 2003; Ganev *et al.*, 2004). Единствената кристална фаза, получена при тези експерименти, беше нанокристален гьотит, докато останалите продукти бяха аморфни гели. Въз основа на това бе направен извода, че формирането на волфрамоносен дисперсен гьотит е нормален акт на фазообразуването в зол-гел процеси, протичащи в природна волфрамсъдържаща среда. В същото време другите волфрамсъдържащи желязооксидни минерали се формират в резултат на допълнително преобразуване на първичния гьотит. Това се потвърждава от данни, получени за волфрамоносен хематит от находище Грънчарица (Tarassov *et al.*, 2002), както от описания на добре изкристализирани волфрамсъдържащи берналит, фероксихит и акаганеит, развиващи се върху по-ранен волфрамоносен гьотитов субстрат.

## Литература

Беневоленская, Е. Б., Н. Д. Сорокин, М. П. Тарасов. 1992. Продукты изменения вольфрамита в гипергенных условиях. - *Минерал. журн.* 14, 5, 88-97.  
Тарасов М. П. 1995. Фаза  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$  как первичный продукт разложения шеелита в разбавленных растворах серной кислоты:

экспериментальные данные и природные аналоги. - *Геохим., минерал. и петрол.*, 30, 19-30.  
Тарасов, М. П. 2001. *Изменение на шеелит и образуване на вторични волфрамови и волфрам-железни минерали в супергенни условия.* - Автореферат на докторска дисертация.  
Тарасов М. П., О. Е. Петров, А. С. Шаров. 1994. Химический состав и мультидоменное строение вольфрамоносных гетитов месторождения Грънчарица. - *Сп. Бълг. геол. д-во*, 55, 2, 9-19.  
Тарасов, М., Е. Тарасова. 2002. Форми на присъствие на волфрама в трудно обогатими руди от окислителната зона на находище Грънчарица, Западни Родопи. - В: Сб. „*Минералните ресурси и човекът*” (Доклади на Международна научно-техническа конференция, Варна), 301-307.  
Телух, Д. М. 1986. Вольфрамоносные тонкодисперсные гетиты зоны окисления скарново-шеелитового месторождения. - В кн.: *Минералогия и геохимия вольфрамовых месторождений.* Ленинград, Изд-во ЛГУ, 104-108.  
Ganev, V. Y., M. P. Tarassov, L. L. Konstantinov, O. E. Petrov. 2004. Structure and valent states of iron in some crystalline and amorphous iron oxides: UV-VIS spectroscopy and DFT calculations data. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 4, 21-23.  
Kolitsch, U. 1998. Bernalite from the Clara mine, Germany, and the incorporation of tungsten in minerals containing ferric iron. - *Can. Mineral.*, 36, 1211-1216.  
Marinov, M., M. P. Tarassov, N. Zotov, L. Konstantinov. 1994. Raman study of  $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1/2, 1/3$ ). - *Balkan Phys. Letters*, 2, 508-511.  
Tarassov, M. P. 2001. X-ray amorphous and crystalline ferric iron tungsten oxide phases from Grantcharitza tungsten deposit, Bulgaria. - In: *Proceedings of the International Seminar „Non-Crystalline State of Solid Mineral Matter”*, Syktyvkar, Republic of Komi, Russia, June 19-21, Part 3, 103-105.  
Tarassov, M. P., K. N. Bozhilov, O. E. Petrov. 1991a. Iron-containing X-ray amorphous tungsten ochre from Grantcharitza deposit (Western Rhodopes): XRD and TEM study. - *Comp. rend. Acad. bulg. Sci.*, 44, 12, 65-68.  
Tarassov, M. P., V. I. Dimov, N. G. Khaltakova. 1998. Acid Alteration of Scheelite: I. TEM Study of the Conversion of Scheelite to  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . - *Comp. rend. Acad. bulg. Sci.*, 51, 11-12, 65-69.  
Tarassov, M. P., N. G. Khaltakova. 1999. Acid Alteration of Scheelite: II. Using a Fundamental Building Blocks Approach to Conversion of Scheelite to  $\text{WO}_3 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$ . - *Comp. rend. Acad. bulg. Sci.*, 52, 1-2, 61-64.  
Tarassov, M. P., L. L. Konstantinov. 1992. Disorder in the structure of ferritungstite: Raman spectroscopy data. - *Comp. rend. Acad. bulg. Sci.* 45, 5, 75-78.  
Tarassov, M. P., L. L. Konstantinov, K. S. Kantchev. 1991b. Iron-containing X-ray amorphous tungsten ochre from Grantcharitza deposit (Western Rhodopes): microstructure, composition, and spectroscopic properties. - *Comp. rend. Acad. bulg. Sci.* 44, 11, 55-58.  
Tarassov, M. P., M. S. Marinov, L. L. Konstantinov, N. S. Zotov. 1994. Raman spectroscopy of ferritungstite: experimental and model spectra. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 1/2, 63-66.  
Tarassov, M., B. Mihailova, E. Tarassova, L. Konstantinov. 2002. Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. - *European Journal of Mineralogy*, 14, 977-986.  
Tarassov, M., B. Mihailova, E. Tarassova, L. Konstantinov, L. 2003.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -nanophases formed in tungsten-polyanion-assisted sol-gel process. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 3, 64-66.  
Tarassov, M. P., E. D. Tarassova, L. L. Konstantinov. 2004. Sol-gel preparation and characterization of amorphous and crystalline  $\text{WO}_3 \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  phases. - *Nanoscience & Nanotechnology*, 4, 92-94.  
Zotov, N. S., M. P. Tarassov. 1993. X-ray diffraction study of amorphous iron-containing tungsten oxide gels: radial distribution function analysis. - *Material Sciences Forum*, Vol. 133-136, 945-950.