

Н. И. ХИТАРОВ и Л. А. ИВАНОВ

О ВЗАИМОСВЯЗИ МОЛИБДЕНА С КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТОЙ*(Представлено академиком А. Е. Ферсманом 29 III 1940)*

Многочисленные примеры сочетания молибдена в форме молибденита с кремнеземом в виде кварца в природе большинству исследователей хорошо известны, но особое значение этому явлению обычно не придавалось.

В одних случаях в этом сочетании проявлены более или менее самостоятельные генетические пути каждого из них, и взаимоотношение между ними в этих случаях носит характер обычного отношения, вмещающего образования к более позднему вмещенному объекту. В других, наиболее распространенных, подобное сочетание молибденита с кварцем принимает иной характер, указывающий на существование более интимной связи молибдена с кремнекислотой в природных условиях.

Из общей и аналитической химии известно, что молибден образует с кремневой кислотой комплексные соединения, относимые к классу гетерополикислот. Свободные гетерополикислоты—довольно сильные кислоты, во всяком случае более сильные, чем лежащие в их основании центральные кислоты. Все свободные кислоты легко растворимы. Строение их сложное. Так, для кремнемолибденовой кислоты дают формулу $\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а для солей существует целый ряд вариаций и усложнений по типу $n\text{R}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Следовательно, два общеизвестных положения—одно из области современных знаний по рудным месторождениям и другое—из основ общей и аналитической химии—указывают на возможные сочетания молибдена с кремневой кислотой. Первое—это общераспространенное явление ассоциации молибденита с участками наиболее окремненными, и второе—существование комплексных соединений кремневой и молибденовой кислот.

Наиболее интимная связь молибдена с кремнием отмечается, по нашему мнению, в тех местах, где природный процесс протекал предположительно в условиях повышенных температур и соответствующих давлений. Поэтому интересно было экспериментально охарактеризовать взаимосвязь молибдена с кремнекислотой.

С этой целью были проведены специальные опыты в автоклавах, в верхних частях которых помещалась платиновая лодочка с ловителем. Уловителем служили окись свинца или окись кальция. Внизу автоклава находился раствор того или иного состава. На основании данных по изучению критической температуры растворов был установлен допускаемый объем для вводимой жидкости с таким расчетом, чтобы исчезновение мениска протекало ниже лодочки с ловителем. Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опытов	Состав раствора	Уловитель в лодочке	MoO ₃ в % в уловителе после опыта	Продолжительность опыта в сутках	T
110	Na ₂ MoO ₄ (0,5 м/л) + +гель SiO ₂ (0,5 м/л)	PbO	21,5	5	430
111		CaO	19,2	5	430
105		PbO	10,2	12 ч.	430
106		CaO	11,6	12 ч.	430
78	Na ₂ MoO ₄ (0,5 м/л)	PbO	следы	2	428
79		CaO	следы	2	430
309		PbO	следы	5	430
105	Na ₂ MoO ₄ (0,5 м/л) + +гель SiO ₂ (0,5 м/л)	PbO	10,2	12 ч.	430
125		PbO	8,5	12 ч.	428
118	Na ₂ MoO ₄ (0,5 м/л) + +гель SiO ₂ (0,5 м/л)	PbO	0,55	4 ч.	430
121		+NaOH	PbO	1,10	17 ч.

Материал табл. 1 подтверждает предположение о существовании связи между молибденом и кремневой кислотой и в условиях высоких температур. В опытах, где раствор содержал только молибдат натрия, в газовой фазе молибден присутствует только в следах. Прибавка кремневой кислоты резко повышает содержание трехоксида молибдена в уловителе. Наиболее вероятное объяснение этому явлению—наличие в газовой, надкритической среде комплексных соединений, частью образованных в растворе еще при сливании растворов при комнатных температурах. Необходима была проверка этого предположения. Допуская, что полученный комплекс мог быть типа $nR_2O \cdot mSiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot xH_2O$, оптимальные условия для существования которого при низких температурах имеют место в кислых средах, можно было ожидать снижение явления переноса путем создания внутри бомбы слабокислой, близкой к нейтральной среды. Добавка едкого натрия, как видно из приведенных в табл. 1 данных, показала, что понижение кислотности среды действительно заметно снижает размер переноса, чем подкрепляется вероятность переноса молибдена в виде сложных комплексов с кремневой кислотой.

Таким образом с большой долей вероятности можно предполагать, что при наличии простых по составу эманаций, содержащих кремнезем, молибден и воду, транспортировка нелетучих составных частей эманации может происходить в виде сложных комплексных соединений, находящихся в форме газового раствора.

Критическая температура водного раствора молибденовой кислоты концентрацией в 0,06 м/л, определена была равной 404,5°. При добавке кремнезема переход в критическое состояние может происходить при более низких температурах в зависимости от соотношения Mo и SiO₂ в растворе, как это можно видеть из табл. 2.

И если в первом случае, т. е. при наличии раствора молибденовой кислоты, 1 м³ газа воды мог нести 3 кг вещества, то в усложненном кремнекислотой растворе, с 30% ее содержания, насту-

Таблица 2

MoO ₃ в %	SiO ₂ в %	T _{кр} в °C
77	23	>450,0
70	30	378,0
64	36	387,1
54	46	390,0

пают более благоприятные условия для миграции молибдена, и 1 м³ газа может нести в этом случае до 25 кг трехокси молибдена.

Приуроченность крупнейших молибденовых месторождений, как например Кляймэкс, Эмпайр (США), Тырны-ауз, к участкам, где пликативные и дизъюнктивные дислокации проявлены наиболее сильно, указывает на несомненное широкое развитие в этих областях эманационных проявлений активной магмы.

Судя по температурам, при которых экспериментально наблюдалась подвижность в газовой среде молибденкремневого комплекса, можно ожидать, что максимальный эманационный вынос молибдена должен иметь место в наиболее раннюю стадию развития рудного процесса. В то же самое время относительно незначительные температуры, определяющие подвижность этого комплекса, должны способствовать далекому продвижению этих эманаций, и это же обстоятельство позволяет предполагать возможность длительных поступлений молибденсодержащих отщеплений, несмотря на возникающие перерывы по тем или иным причинам. Поэтому наблюдающиеся картины многофазных молибденитовых проявлений на одном и том же месторождении не следует разрывать и выделять в совершенно самостоятельные генетические циклы.

На подавляющем количестве описанных молибденсодержащих месторождений можно видеть прекрасные по документации картины, подтверждающие с большой наглядностью сопряженность миграционных путей кремнекислоты и молибдена в процессе рудообразования.

Лаборатория геохимии руд
Всесоюзного геологического института

Поступило
29 III 1940