

УДК 669.273:622.772:662.346.3

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МИНЕРАЛОВ

Е. В. Богатырева

*Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”
e-mail: Helen_Bogatureva@mail.ru, 119049, г. Москва, Россия*

Проведен анализ критериев оценки химической устойчивости минералов цветных и редких металлов. Установлено, что на основании энергоплотности, степени однородности связи и силовой характеристики катионов для кислородных соединений возможно качественно прогнозировать их реакционную способность до механоактивации. Предложены зависимости для определения величины структурных изменений в минералах редких металлов при механоактивации, обеспечивающих эффективное вскрытие минералов при последующей гидрометаллургической переработке (при температурах менее 100°C). Выявленные зависимости позволят осуществлять предварительную оценку реакционной способности минералов и целенаправленно рекомендовать эффективные условия механоактивации.

Минерал, цветные и редкие металлы, химическая устойчивость, механоактивация

В связи с исчерпанием природных ресурсов технологии переработки минерального сырья редких и цветных металлов должны обеспечивать ресурсо- и энергосбережение и максимально возможное извлечение всех ценных компонентов.

Энергосбережение обеспечит снижение температуры процессов вскрытия сырья, а ресурсосбережение — вовлечение в переработку низкосортного сырья. Однако это требует подбора реагентов и интенсификации процессов вскрытия.

Одним из перспективных направлений интенсификации является предварительная механоактивация (МА)*. Отсутствие методики прогнозирования свойств веществ после МА сдерживает применение этого мощного процесса интенсификации химических и металлургических процессов.

Цель работы — подбор критериев для оценки химической устойчивости минералов цветных и редких металлов до и после МА.

Все попытки оценить стабильность минералов, основанные как на эмпирическом изучении минералов, так и на теоретических рассуждениях, приводят в лучшем случае к установлению некой “средней” стабильности. Многие разногласия в опубликованных результатах стабильности возникают из-за того, что объектами наблюдений были минералы, образовавшиеся в различных природных условиях [1].

*Предварительная механоактивация не имеет свойственных механохимической обработке недостатков, таких как: снижение эффективности механического воздействия на исходные материалы и значительное повышение энергозатрат по мере накопления продуктов реакции, которые в свою очередь могут тормозить взаимодействие исходных компонентов.

Л. В. Зверев с сотрудниками [2] разработали ряд термодинамической реакционной способности минералов, которая для случаев взаимодействия силикатов с растворами разбавленных кислот измеряется величиной отрицательных значений стандартной свободной энергии реакции кислотного растворения силиката на 1 моль кислорода в силикате. Эту величину указанные авторы рассматривали в качестве теоретического (расчетного) показателя растворимости минералов. Как отмечает М. Г. Бергер [3], этот ряд термодинамической реакционной способности минералов, хотя и имеет некоторые общие черты с известными экспериментальными данными и химической устойчивостью минералов, содержит немало указаний на соотношения устойчивости, диаметрально противоположные реально наблюдаемым.

В работе [3] для оценки химической устойчивости при построении седиментологической системы минералов использована классификация А. Кайе и Ж. Трикара [4]. Как видно из приведенной в табл. 1 химической устойчивости минералов, принимаемые А. Кайе, Ж. Трикаром и М. Г. Бергером оценки данного параметра для многих минералов существенно разнятся [3]. Принимая ту или иную численную оценку величины устойчивости, с учетом условности и относительности этой величины, М. Г. Бергер исходил во всех случаях из необходимости того, чтобы принимаемые на основе этих оценок соотношения между минералами по их химической устойчивости в максимальной мере соответствовали наблюдаемым в природе и установленным экспериментально соотношениям. В систематике А. Кайе и Ж. Трикара это основное требование во многих случаях не выполняется.

ТАБЛИЦА 1. Химическая устойчивость минералов [3]

Минерал	S_{ch} , усл. ед.		Минерал	S_{ch} , усл. ед.	
	1	2		1	2
Циркон	710		Апатит	220	150
Турмалин	630	600	Андалузит	220	300
Рутил	610		Гематит	200	
Лимонит	600		Альбит	170	
Платина	600		Биотит	160	100
Мусковит	600	450	Ильменит	150	300
Анатаз	550		Олигоклаз	130	
Алмаз	550		Андезит	110	
Лейкоксен	550		Эпидот	110	150
Золото	550		Плагиоклаз средний	100	
Шпинель	550		Лабрадор	80	
Кварц	530		Кордиерит	70	
Брукит	530	400	Тремолит	70	
Корунд	500		Гипс	70	< 10
Халцедон	500		Марказит	70	< 10
Топаз	420		Пирролюзит	70	
Монацит	420	450	Циозит	70	100
Касситерит	420	450	Роговая обманка	70	
Анортоклаз	400	200	Авгит	60	
Ксенотим	400	430	Диопсид	50	
Хлорит	400		Битовнит	40	
Вольфрамит	360	300	Актинолит	40	
Барит	360		Гиперстен	40	
Ортоклаз	350	200	Анортит	30	

Окончание табл. 1

Силлиманит	330	400	Бронзит	15	
Гранат	310	250	Энстантит	15	
Микроклин	290	200	Пирит	10	
Флюорит	280		Оливин	10	
Титанит	280	250	Пирротин	10	
Кианит	270	400	Глауконит	10	
Магнетит	270	150	Глаукофан	10	
Ставролит	270	380			

Примечание: 1 — по А. Кайе и Ж. Трикару; 2 — по М. Г. Бергеру.

По современным представлениям кристаллохимии [5] энергетическая стабильность минералов, как и неорганических кристаллов, базируется на энергии атомизации (E_{at}), определяемой работой разрыва химических связей соединения с образованием свободных нейтральных составляющих атомов. Для корректного сопоставления энергий атомизации различных простых и сложных по составу минералов необходимо использовать удельные энергии атомизации, отнесенными к единице объема (см^3) минерала (E_V) [6]. Параметр E_V по способу вычисления и размерности (энергия/объем) представляет собой удельную объемную концентрацию энергии химических связей вещества — энергоплотность.

В [6] приведено сопоставление обобщенной шкалы относительной химической устойчивости терригенных минералов по М. Г. Бергеру [3] с параметрами энергоплотности (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Обобщенная шкала относительной химической устойчивости терригенных минералов в сопоставлении с параметрами энергоплотности [6]

Оценка	Группа	E_V , кДж/см ³	Эталонные минералы группы
Весьма низкая	I	84	Оливин (промежуточного состава)
Низкая	II	87	Гиперстен, роговая обманка, биотит
Средняя	III	90	Эпидот, сфен, ильменит
Высокая	IV	92	Андалузит, кианит, ставролит, ксенотим
Весьма высокая	V	97	Монацит, турмалин, циркон, рутил

На основании вышеизложенного применение энергоплотности для оценки химической устойчивости минералов более перспективно.

В табл. 3 представлены результаты расчетов энергий атомизации и энергоплотности кислородсодержащих минералов [7–10]. Сопоставление значений энергоплотности минералов с их растворимостью в различных реагентах [11] выявило следующее.

Минералы с E_V менее 80 кДж/см³ в основном растворимы в кислотах, при E_V 80–90 кДж/см³ минералы реагируют с кислотами значительно хуже, а при E_V более 90 кДж/см³ минералы в кислотах не растворимы. Однако из установленного ряда есть исключения — касситерит, брусит, сидерит, смитсонит, периклаз, петалит, эвкрипит, литтиофосфит, анкерит, арагонит, бастнезит, магнезит, родохрозит, микроклин, пирофиллит. Это вызвало необходимость поиска дополнительных критериев оценки химической активности (устойчивости) минералов.

В основе минералогической систематики [12] лежат химические и структурные признаки. К первым прежде всего относятся силовые характеристики (γ) — мера кулоновского взаимодействия отрываемого электрона с ядром. В качестве силовых характеристик для атомов (γ_0) и

ионов в свободном состоянии ($\gamma_{o^{n+}}$) и катионов в кристаллах с ионной связью (γ_i) используются соответственно зависимости:

$$\gamma_o = \frac{F}{r_o}, \quad (1)$$

$$\gamma_{o^{n+}} = \frac{I_n}{r_o^{n+}}, \quad (2)$$

$$\gamma_i = \frac{I_n}{r_i}, \quad (3)$$

где F — сродство атома к электрону; I_n — n -й потенциал ионизации; r_o — орбитальный радиус атома; r_o^{n+} — орбитальный радиус иона с валентностью n^+ ; r_i — эффективный радиус катиона с валентностью n^+ в ионном кристалле.

Для выбора зависимости для расчета силовых характеристик рассматриваемых минералов (табл. 3) было определено состояние их связей с применением концепции электроотрицательностей* [13]. В основе метода оценки состояния химической связи в веществах лежит разность ЭО составляющих их элементов. Связь в соединениях, состоящих из предельно различных по величине ЭО элементов, является чисто ионной, в противном случае — чисто ковалентной.

В минеральном мире преобладают кислородные соединения с промежуточной ионно-ковалентной связью (25–50 % ковалентности) [13]. Другую большую группу природных соединений составляют сульфиды и аналогичные вещества, характеризующиеся промежуточным состоянием химической связи с преобладанием ковалентной составляющей (60–90 % ковалентности).

В связи с изложенным для оценки силовой характеристики кислородсодержащих минералов применена зависимость (3). Результаты приведены в табл. 3.

На основании полученных результатов построены диаграммы устойчивости к кислотам (рис. 1а) и изменения энергоплотности (рис. 1б) простых и сложных оксидов, гидроксидов и силикатов в зависимости от величины удельной энергии атомизации (E_{at} , кДж/г-ат) и силовой характеристики катионов (γ_i) (рис. 1) [14].

Наблюдаемые различия на диаграммах (рис. 2), вероятно, возникли из-за того, что объектами были минералы, образовавшиеся в различных природных условиях. Тем не менее на диаграммах можно выделить три основные области минералов по устойчивости к воздействию кислот: I — область минералов с *низкой* устойчивостью (E_V менее 80 кДж/см³) (кальцит, шеелит, эвдиалит, апатит, β -сподумен и др.); II — область минералов со *средней* устойчивостью (E_V 80–90 кДж/см³) (перовскит, ильменит, вольфрамит, лопарит, пироксид, клинохлор, смитсонит и др.); III — область минералов с *высокой* устойчивостью (E_V более 90 кДж/см³) (бадделейт, циркон, α -сподумен, рутил, фенакит, берилл, корунд и др.).

Если минералы I области хорошо растворимы в кислотах, то минералы области II требуют активации для интенсификации процесса гидрометаллургического вскрытия, тогда как минералы области III чаще всего вскрывают только пирометаллургическими методами.

Эти сведения могут быть использованы при определении режимов селективного извлечения ценных компонентов из минерального сырья.

*Электроотрицательность (ЭО) — энергия притяжения атомом валентных электронов при соединении его с другими атомами [13].

ТАБЛИЦА 3. Характеристики минералов [7–14]

№ п/п	Минерал	ρ, г/см ³	Энергия атомизации			СХ катионов А (γ)	Средняя СХ катионов А (γ)	СХ катионов В (γ)	Степень ковалентности связи, %	Степень однородности связи (Δ)	Растворимость
			kJ/mol	kJ/mol-ат	kJ/mol-ат						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	⁶ Al ₂ O ₃ (корунд)	3.9–4.4	3082	616	117.8–132.9	γ _{Al} = 49.7	49.7	—	40.7	—	Не растворим в кислотах
2	⁶ AlOОН (диаспор)	3.3–3.5	2045	511	112.5–119.3	γ _{Al} = 49.7	49.7	—	50.1	—	Не растворим в кислотах
3	⁶ Al ₂ [⁴ SiO ₄]F ₂ (топаз)	3.4–3.6	5351	595	98.9–104.7	γ _{Al} = 49.7	49.7	γ _{Si} = 122.3	38.5	3.0	Не растворим в кислотах
4	⁶ Al ₄ [⁴ Si ₄ O ₁₀](ОН) ₈ (каолин(ит))	2.6–2.7	17544	516	88.7–91.1	γ _{Al} = 49.7	49.7	γ _{Si} = 122.3	55.7	~3.0	Не растворим в кислотах
5	⁶ Al ₂ [⁴ SiO ₄]O (андалузит)	3.1–3.2	4947	618	94.7–97.7	γ _{Al} = 49.7	49.7	γ _{Si} = 122.3	45.1	3.0	Не растворим в кислотах
6	⁶ Al ₂ [⁴ Si ₄ O ₁₀](ОН) ₂ (пиррофиллит)	2.65–2.90	11541	577	85.0–93.0	γ _{Al} = 49.7	49.7	γ _{Si} = 122.3	52.7	~3.0	Не растворим в кислотах
7	⁹ Ba ⁽³⁾ CO ₃ (витерит)	4.2–4.3	2842	568	60.6–62.0	γ _{Ba} = 6.76	6.76	γ _C = 469.6	46.7	44.3	Разлагается в кислотах
8	¹² Ba ⁽⁴⁾ SO ₄ (барит)	4.5	2908	485	56.2	γ _{Ba} = 6.2	6.2	γ _S = 273.8	48.7	61.3	В кислотах, кроме H ₂ SO ₄ , не растворим
9	⁴ Be ⁽⁶⁾ Al ₂ O ₄ (хризоберилл)	3.5–4.0	4280	612	118.0–134.8	γ _{Be} = 56.7	56.7	γ _{Al} = 49.7	39.8	1.0	Не растворим в кислотах
10	⁴ Be ₃ ⁽⁶⁾ Al ₂ (⁴ Si ₆ O ₁₈) (берилл)	2.6–2.9	178821	617	86.6–96.6	γ _{Be} = 56.7	53.9	γ _{Si} = 122.3	47.2	2.5	Не растворим в кислотах, в т. ч. в HF
11	⁴ Be ₂ ⁽⁴⁾ SiO ₄ (фенакит)	2.9–3.0	4251	608	112.1–115.9	γ _{Be} = 56.7	56.7	γ _{Si} = 122.3	43.4	2.3	Не растворим в кислотах
12	⁴ Be ₄ [⁴ Si ₂ O ₇](ОН) ₂ (бертрандит)	2.57–2.63	9483	558	102.4–104.8	γ _{Be} = 56.7	56.7	γ _{Si} = 122.3	47.5	—	Разлагается H ₂ SO ₄ и HF
13	⁶ Ca ₃ ⁽⁶⁾ Al ₂ ⁽⁴⁾ Si ₃ O ₁₂ (гроссуляр)	3.42–3.72	12236	612	93.0–101.2	γ _{Ca} = 10.9	26.4	γ _{Si} = 122.3	37.4	1.1	Не растворим в кислотах
14	⁷ Ca ₂ ⁽⁶⁾ Al ⁽⁴⁾ Al ⁽⁴⁾ ·Si ₁₃ O ₈ (ОН) ₂ (пренит)	2.8–3.0	11498	605	80.5–86.2	γ _{Ca} = 11.0	23.9	γ _{Al} = 55.9	43.8	4.9	Растворим в HCl

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
15	$(^6)\text{Ca}^{(4)}\text{CO}_3$ (кальцит)	2.6 – 2.8	2847	569	74.0 – 79.7	$\gamma_{\text{Ca}} = 11.2$	11.2	$\gamma_{\text{C}} = 454.6$	49.7	22.1	В кислотах растворим
16	$(^9)\text{Ca}^{(3)}\text{CO}_3$ (арагонит)	2.9 – 3.0	2846	569	82.5 – 85.4	$\gamma_{\text{Ca}^{(9)}} = 10.7$	10.7	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	49.7	38.8	Разлагается в HCl разб.
17	$(^6)\text{Ca}^{(6)}\text{Fe}^{(3)}\text{CO}_3$ (анкерит)	2.9 – 3.1	5733	573	77.0 – 82.3	$\gamma_{\text{Ca}} = 11.2$ $\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	29.3	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	52.8	13.2	В кислотах растворим
18	$(^8)\text{Ca}_2^{(6)}\text{Mg}_5^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 \cdot (\text{OH})_2$ (тремолит)	2.9 – 3.0	23466	572	82.0 – 84.8	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$ $\gamma_{\text{Mg}} = 19.4$	17.0	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	42.4	6.8	Не растворим в кислотах
19	$(^8)\text{Ca}^{(6)}\text{Mg}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (диопсид)	3.27 – 3.38	5926	593	89.7 – 92.7	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$ $\gamma_{\text{Mg}} = 19.4$	15.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	38.8	7.7	Не растворим в кислотах
20	$(^8)\text{Ca}^{(4)}\text{MoO}_4$ (повеллит)	4.2 – 4.5	3379	563	71.0 – 76.0	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	10.9	$\gamma_{\text{Mo}} = 123.0$	37.0	15.2	В кислотах растворим
21	$(^8)\text{Ca}^{(6)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (ферсмит)	4.7 – 4.9	6417	713	93.7 – 97.7	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	10.9	$\gamma_{\text{Nb}} = 75.2$	36.9	6.1	С трудом растворим в H_2SO_4
22	$(^9)\text{Ca}_2^{(7)}\text{Ca}_3^{(4)}\text{PO}_4)_3\text{F}$ (апатит-фтор)	3.2	11786	561	74.8	$\gamma_{\text{Ca}^{(9)}} = 10.7$ $\gamma_{\text{Ca}^{(7)}} = 11.0$	10.9	$\gamma_{\text{P}} = 196$	38.0	17.4	Разлагается в кислотах
23	$(^9)\text{Ca}_2^{(7)}\text{Ca}_3^{(4)}\text{PO}_4)_3 \cdot (\text{OH})$ (апатит-гидроксил)*	—	11950	543	74.9	$\gamma_{\text{Ca}^{(9)}} = 10.7$ $\gamma_{\text{Ca}^{(7)}} = 11.0$	10.9	$\gamma_{\text{P}} = 196$	38.3	17.4	Разлагается в кислотах
24	$(^8)\text{Ca}^{(4)}\text{SO}_4$ (ангидрит)	2.3	4846	404	64.8	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	10.9	$\gamma_{\text{S}} = 273.8$	51.7	24.5	Растворим в кислотах
25	$(^8)\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)	2.32	4844	404	65.3	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	10.9	$\gamma_{\text{S}} = 273.8$	51.7	24.5	Растворим в HCl
26	$(^6)\text{Ca}^{(4)}\text{SiO}_3$	2.8 – 2.9	3009	602	72.6 – 75.2	$\gamma_{\text{Ca}} = 11.2$	11.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	36.3	8.3	HCl, HNO_3
27	$(^{12})\text{Ca}^{(6)}\text{TiO}_3$ (перовскит)	3.9 – 4.1	3058	612	87.7 – 92.2	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.0$	10.0	$\gamma_{\text{Ti}} = 70.9$	35.0	8.7	HF
28	$(^7)\text{Ca}^{(6)}\text{TiO}^{(4)}\text{SiO}_4$ (сфен)*	—	4946	618	88.8	$\gamma_{\text{Ca}} = 11.0$ $\gamma_{\text{Ti}} = 70.9$	41.0	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	41.3	3.6	Слабо растворим в H_2SO_4
29	$(^8)\text{Ca}^{(4)}\text{WO}_4$ (шеелит)	5.8 – 6.2	3665	611	73.8 – 78.9	$\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	10.9	$\gamma_{\text{W}} = 95.4$	31.6	13.7	Растворим в HCl, HNO_3
30	$(^{11})\text{Ce}^{(9)}\text{CO}_3\text{F}$ (бастнезит)	4.9 – 5.2	3772	629	84.4 – 89.6	$\gamma_{\text{Ce}} = 15.1$	15.1	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	47.7	25.8	Растворим в HCl
31	$(^9)\text{Ce}^{(4)}\text{PO}_4$ (монацит)	4.9 – 5.5	3677	613	76.6 – 86.6	$\gamma_{\text{Ce}} = 14.8$	14.8	$\gamma_{\text{P}} = 196$	46.0	14.5	Трудно растворим в кислотах
32	$(^{12})(\text{Ce}_{0.36}\text{Nb}_{0.4}\text{Ca}_{0.24})^{(6)} \cdot (\text{Ti}_{0.88}\text{Nb}_{0.12})\text{O}_3$ (лопарит)	4.6 – 4.9	3017	603	81.3 – 86.7	$\gamma_{\text{Ce}} = 14.8$ $\gamma_{\text{Ca}} = 10.0$ $\gamma_{\text{Na}} = 4.6$	9.6	$\gamma_{\text{Ti}} = 70.9$ $\gamma_{\text{Nb}} = 75.2$	34.8	6.4	В кислотах, кроме HF, не растворим

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
33	${}^{(2)}\text{Cu}_2\text{O}$ (куприт)	5.8 – 6.2	1096	365	44.1 – 47.2	$\gamma_{\text{Cu}} = 9.1$	9.1	—	29.3	—	Разлагается в кислотах
34	${}^{(4)}\text{CuO}$ (тенорит)	5.8 – 6.4	743	372	53.9 – 59.4	$\gamma_{\text{Cu}} = 30.3$	30.3	—	44.7	—	Растворим в HCl
35	${}^{(4)}\text{Cu}_3({}^{(3)}\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (азурит)	3.7 – 3.9	6498	433	69.5 – 73.2	$\gamma_{\text{Cu}} = 30.9$	30.9	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	63.8	8.2	Разлагается в кислотах
36	${}^{(6)}\text{Cu}_2({}^{(3)}\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ (малахит)	3.9 – 4.1	4120	412	75.1	$\gamma_{\text{Cu}} = 29.0$	29.0	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	64.2	14.1	Растворим в HCl
37	${}^{(4)}\text{Cu}({}^{(4)}\text{SiO}_3\text{H}_2\text{O}$ (диоптаз)	3.28 – 3.35	3580	448	74.3 – 75.9	$\gamma_{\text{Cu}} = 30.9$	30.9	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	49.4	3.1	В кислотах растворим
38	${}^{(6)}\text{Fe}({}^{(3)}\text{CO}_3$ (сидерит)	3.9	2632	526	88.5	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$	19.2	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	56.0	16.3	Разлагается в кислотах
39	${}^{(4)}\text{Fe}({}^{(6)}\text{FeO}_3$ (магнетит)	4.7 – 4.9	2405	481	70.7 – 73.7	$\gamma_{\text{Fe(4)}} = 50.3$ $\gamma_{\text{Fe(6)}} = 47.3$	48.8	—	39.4	—	Разлагается в HCl при нагреве
40	${}^{(6)}(\text{Fe}, \text{Mn})({}^{(6)}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (колумбит)	5.00 – 6.35	5673	630	76.2 – 96.8	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$ $\gamma_{\text{Mn}} = 15.9$	19.2 – 15.9	$\gamma_{\text{Nb}} = 75.2$	40.5	3.3	В кислотах, кроме HF, не растворим
41	${}^{(6)}\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит)	5.3	2405	481	79.7	$\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	47.3	—	47.4	—	Разлагается в HCl конц.
42	${}^{(6)}\text{FeOOH}$ (гипс)	4.3	1690	423	81.7	$\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	47.3	—	56.7	—	Разлагается в HCl медленно
43	${}^{(6)}\text{Fe}_2({}^{(4)}\text{SiO}_4$ (фаялит)*	—	3761	537	81.1	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$	19.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	38.9	6.1	Растворим в кислотах
44	${}^{(6)}(\text{Fe}, \text{Mn})({}^{(6)}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (танталит)	6.35 – 8.15	5799	644	71.8 – 92.1	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$ $\gamma_{\text{Mn}} = 15.9$	19.2 – 15.9	$\gamma_{\text{Ta}} = 68.2$	35.2	3.3	В кислотах, кроме HF, не растворим
45	${}^{(6)}\text{Fe}({}^{(6)}\text{Ta}_2\text{O}_6$ (тапшолит)	7.0 – 7.8	5798	644	79.0 – 88.0	$\gamma_{\text{Fe(6)}} = 19.2$	19.2	$\gamma_{\text{Ta}} = 68.2$	35.8	3.1	Не растворим в кислотах
46	${}^{(6)}\text{Fe}({}^{(6)}\text{TiO}_3$ (ильменит)	4.6 – 4.8	2870	574	86.9 – 90.6	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$	19.2	$\gamma_{\text{Ti}} = 70.9$	41.4	2.7	Растворяется в конц. кислотах с трудом
47	${}^{(6)}\text{Fe}_2({}^{(6)}\text{Ti}_3\text{O}_9$ (аризонит)	4.55	8130	581	92.5	$\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	47.3	$\gamma_{\text{Ti}} = 70.9$	49.8	1.4	Разлагается H_2SO_4 конц.
48	${}^{(6)}(\text{Fe}, \text{Mn})({}^{(6)}\text{WO}_4$ (вольфрамит)	6.7 – 7.5	3451	573	76.1 – 85.1	$\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$	19.2	$\gamma_{\text{W}} = 89.7$	37.0	7.2	Растворяется в конц. кислотах с трудом
49	${}^{(2)}\text{K}({}^{(6)}\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (алунит)	2. – 2.8	11613	447	72.9 – 78.5	$\gamma_{\text{K}} = 2.9$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	38.0	$\gamma_{\text{S}} = 273.8$	58.1	8.2	Растворим в HCl, H_2SO_4 и KOH
50	${}^{(2)}\text{K}({}^{(6)}\text{Al}_2\text{I}({}^{(6)}\text{Al}^{(4)}\cdot\text{Si}_3\text{O}_{10})[(\text{OH})_2$ (мусковит)	2.76 – 3.10	11801	562	81.8 – 91.9	$\gamma_{\text{K}} = 2.9$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	34.1	$\gamma_{\text{Al}} = 49.7$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	45.0	3.9	Не растворим в кислотах

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
51	$(^{22}\text{K})^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (лейцит)	2.45 – 2.5	5834	583	65.6 – 66.9	$\gamma_{\text{K}} = 2.9$	2.9	$\gamma_{\text{Al}} = 52.9$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	39.4	45.8	Растворим в HCl
52	$(^{10}\text{K})^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_8$ (микроклин)	2.57	7722	594	71.4	$\gamma_{\text{K}} = 3.0$	3.0	$\gamma_{\text{Al}} = 52.9$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	42.3	41.5	Не растворим в кислотах
53	$(^{22}\text{K})^{(6)}\text{Mg}_3^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{O}_{10}\text{F}$ (флогопит)	2.70 – 2.85	11229	562	72.2 – 76.2	$\gamma_{\text{K}} = 2.9$ $\gamma_{\text{Mg}} = 19.4$	15.3	$\gamma_{\text{Al}} = 52.9$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	35.4	6.7	Растворим в H_2SO_4
54	$(^{22}\text{K})^{(6)}\text{Fe}_3^{(4)}\text{SO}_4(\text{OH})_6$ (ярозит)	3.1 – 3.3	9107	434	69.7 – 74.2	$\gamma_{\text{K}} = 2.9$ $\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	36.2	$\gamma_{\text{S}} = 273.8$	51.9	8.9	Разлагается в HCl
55	$(^6\text{Li})^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (эвкрипит)	2.6 – 2.7	4051	579	83.6 – 86.8	$\gamma_{\text{Li}} = 7.3$	7.3	$\gamma_{\text{Al}} = 52.9$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	36.7	13.1	Разлагается в HCl
56	$(^6\text{Li})^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{10}$ (пелит)	2.4 – 2.5	9683	605	76.0 – 79.1	$\gamma_{\text{Li}} = 7.3$ $\gamma_{\text{Al}} = 52.9$	30.1	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	45.4	3.1	Не растворим в кислотах
57	$\alpha\text{-}^{(8)}\text{Li}^{(6)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (α -сподумен)	3.147	5931	593	100.4	$\gamma_{\text{Li}} = 6.7$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	28.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	41.1	2.5	Не растворим в кислотах
58	$\beta\text{-}^{(8)}\text{Li}^{(6)}\text{Al}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (β -сподумен)	2.307	5931	593	74	$\gamma_{\text{Li}} = 6.7$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	28.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	41.1	—	Растворим в H_2SO_4
59	$(^6\text{Li})^{(6)}\text{Fe}^{(4)}\text{PO}_4$ (трифилит)	3.3 – 3.6	3456	494	72.2 – 78.8	$\gamma_{\text{Li}} = 6.9$ $\gamma_{\text{Fe}} = 19.2$	13.05	$\gamma_{\text{P}} = 196$	38.0	13.4	Разлагается в кислотах
60	$(^6\text{Li})^{(4)}\text{PO}_4$ (литтиофосфит)*	—	3885	486	84.8	$\gamma_{\text{Li}} = 7.3$	7.3	$\gamma_{\text{P}} = 196$	28.5	24.9	Разлагается в HCl
61	$(^6\text{Mg})^{(6)}\text{Al}_2\text{O}_4$ (шпинель)	3.6 – 4.1	3373	482	85.5 – 97.4	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.6$	20.6	$\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	36.7	1.2	Не растворим в кислотах
62	$(^6\text{Mg}_3)^{(6)}\text{Al}_2^{(4)}\text{SiO}_4$ (широп)	3.51 – 3.75	117401	587	102.5 – 109.5	$\gamma_{\text{Mg}} = 18.8$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	31.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	41.2	5.4	Не растворим в кислотах и щелочах
63	$(^6\text{Mg}_3)^{(4)}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_8$ (клинохлор)	2.6 – 2.8	17893	497	84.0 – 90.4	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.1$ $\gamma_{\text{Al}} = 52.9$	29.5	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	47.0	3.5	Разлагается в H_2SO_4 конц. при кипячении
64	$(^6\text{Mg})^{(6)}\text{CO}_3$ (магнезит)	2.9 – 3.1	2704	541	93.4 – 99.8	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.1$	20.1	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	54.7	15.5	Разлагается в кислотах
65	$(^6\text{Mg})\text{O}$ (периклаз)	3.6 – 3.9	997	499	89.7 – 97.2	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.1$	20.1	—	28.8	—	Разлагается в кислотах
66	$(^6\text{Mg})(\text{OH})_2$ (брусит)	2.4	1973	395	81.7	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.1$	20.1	—	47.4	—	Разлагается в кислотах
67	$(^6\text{Mg}_2)^{(4)}\text{SiO}_4$ (форстерит)	3.22	3912	559	90.0	$\gamma_{\text{Mg}} = 20.1$	19.4	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	37.2	5.8	Разлагается в H_2SO_4

Продолжение табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
68	${}^6\text{Mg}_3[{}^{(4)}\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ (талек)	2.78	11590	552	80.5 – 88.1	$\gamma_{\text{Mg}} = 19.4$	19.4	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	46.3	5.8	Не растворим в кислотах
69	${}^6\text{MnO}_2$ (пирролизит)	5.0 – 5.1	1301	434	74.8 – 76.3	$\gamma_{\text{Mn}} = 102.6$	102.6	—	64.7	—	Разлагается в HCl конц., H ₂ SO ₄ конц.
70	${}^6\text{Mn}^{(3)}\text{CO}_3$ (родохрозит)	3.6 – 3.7	2638	528	82.6 – 84.9	$\gamma_{\text{Mn}} = 15.9$	15.9	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	54.0	18.2	Разлагается в HCl
71	${}^6\text{Mn}^{(6)}\text{Mn}_6\text{SiO}_{12}$ (браунит)	4.7 – 4.9	8617	431	66.9 – 69.8	—	—	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	44.7	—	Растворим в HCl
72	${}^6\text{Mn}^{(4)}\text{SiO}_3$ (родонит)	3.4 – 3.75	2801	560	72.7 – 84.5	$\gamma_{\text{Mn}} = 15.9$	15.9	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	40.7	6.8	В кислотах растворим
73	${}^6\text{Mn}_2^{(4)}\text{SiO}_4$ (тефроит)	3.87 – 4.03	3742	535	71.7 – 74.7	$\gamma_{\text{Mn}} = 15.9$	15.9	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	36.3	6.8	В кислотах растворим
74	${}^6\text{Na}^{(6)}\text{AlSi}_2\text{O}_6$ (жадеит)	3.3 – 3.4	5853	585	95.6 – 98.5	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$ $\gamma_{\text{Al}} = 49.7$	27.2	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	40.6	5.4	Не растворим в кислотах
75	${}^6\text{Na}^{(4)}\text{Al}^{(4)}\text{SiO}_4$ (нефелин)	2.6	3982	569	72.9	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$	4.6	$\gamma_{\text{Al}} = 52.9$ $\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	36.1	22.9	Разлагается в кислотах
76	${}^6\text{Na}^{(4)}\text{Be}^{(4)}\text{PO}_4$ (бериллопит)	2.8	3560	509	78.5	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$ $\gamma_{\text{Be}} = 56.7$	30.7	$\gamma_{\text{P}} = 196$	39.6	6.3	Растворяется в кислотах медленно
77	${}^6\text{Na}_{12}^{(6)}\text{Ca}_6^{(4)}\text{Fe}_3^{(6)}\text{Zr}_3 \cdot [{}^{(4)}\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{24}] \cdot (\text{OH})_3 \cdot 2$ (эвдиалит)	2.8 – 3.1	70675	561	71.0 – 78.6	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$ $\gamma_{\text{Ca}} = 11.2$ $\gamma_{\text{Fe}} = 20.4$ $\gamma_{\text{Zr}} = 40$	12.7	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	38.4	7.4	Растворяется в кислотах
78	${}^6\text{Na}^{(6)}\text{Ca}^{(6)}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ (пироклор II)	3.8 – 5.0	6504	592	67.9 – 89.3	$\gamma_{\text{Na}} = 5.0$ $\gamma_{\text{Ca}} = 10.9$	6.5	$\gamma_{\text{Nb}} = 75.2$	28.3	6.1	HF конц., H ₂ SO ₄ конц.
79	${}^6\text{Na}^{(6)}\text{Fe}^{(4)}\text{Si}_2\text{O}_6$ (эгирин)	3.4 – 3.6	5504	550	81.0 – 85.8	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$ $\gamma_{\text{Fe}} = 47.3$	26.0	$\gamma_{\text{Si}} = 122.3$	42.3	2.9	Слабо растворим в HCl
80	$({}^{12})\text{Na}^{(6)}\text{NbO}_3$ (луешит)	4.3 – 4.5	2901	580	76.1 – 79.6	$\gamma_{\text{Na}} = 4.6$	4.6	$\gamma_{\text{Nb}} = 75.2$	29.8	23.9	Слабо растворим в H ₂ SO ₄
81	${}^{(4)}\text{PbO}$ (глет)	9.3	663	332	27.7	$\gamma_{\text{Pb}} = 12.0$	12.0	—	27.5	—	Растворим в кислотах
82	${}^{(6)}\text{PbO}_2$ (платнерит)	9.2 – 9.44	970	323	37.3 – 38.3	$\gamma_{\text{Pb}} = 12.0$	12.0	—	47.4	—	Растворим в HCl
83	${}^{(9)}\text{Pb}^{(3)}\text{CO}_3$ (перуссит)	6.4 – 6.6	2360	472	56.6 – 58.3	$\gamma_{\text{Pb}} = 14.6$	14.6	$\gamma_{\text{C}} = 469.6$	54.0	38.8	Разлагается в HCl разб., HNO ₃ и KOH
84	${}^{(9)}\text{Pb}^{(4)}\text{CrO}_4$ (крокоит)	6.0	2503	417	46.5	$\gamma_{\text{Pb}} = 10.7$	10.7	$\gamma_{\text{Cr}} = 157.1$	54.0	25.0	Растворим в HCl
85	${}^{(8)}\text{Pb}^{(4)}\text{MoO}_4$ (вульфенит)	6.3 – 7.0	2898	483	49.8 – 55.3	$\gamma_{\text{Pb}} = 11.0$	11.0	$\gamma_{\text{Mo}} = 123.0$	41.4	15.2	В кислотах растворим

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
86	(12)Pb ⁽⁴⁾ SO ₄ (англезит)	6.1 – 6.4	2388	398	48.1 – 50.4	$\gamma_{Pb} = 10.1$	10.1	$\gamma_s = 273.8$	56.0	40.8	В кислотах растворим
87	(6)Pb ⁽⁴⁾ WO ₄ (шгольцит)	7.9 – 8.3	3185	531	55.3 – 58.1	$\gamma_{Pb} = 14.6$	14.6	$\gamma_w = 95.4$	36.1	13.7	Разлагается в HCl
88	(4)SiO ₂ (кварц)	2.6	1859	620	80.6	$\gamma_{Si} = 122.3$	122.3	—	54.0	—	Растворяется в HF
89	(6)SnO ₂ (касситерит)	6.3 – 7.2	1380	460	57.6 – 65.8	$\gamma_{Sn} = 55.0$	55.0	—	44.7	—	Реагирует с конц. кислотами
90	(12)Sr ⁽⁴⁾ SO ₄ (целестин)	3.9 – 4.0	2905	484	61.6 – 63.2	$\gamma_{Sr} = 7.6$	7.6	$\gamma_s = 273.8$	50.1	40.8	В кислотах растворим
91	(6)TiO ₂ (рутил)	4.2 – 4.4	1907	636	100.1 – 104.9	$\gamma_{Ti} = 70.9$	70.9	—	51.4	—	H ₂ SO ₄ конц. HF
92	(8)ThO ₂ (торианит)	6.5 – 7.5	2300	767	56.6 – 65.3	$\gamma_{Th} = 25.4$	25.4	—	27.5	—	Растворим в HNO ₃ , H ₂ SO ₄
93	(8)Th ⁽⁴⁾ SiO ₄ (ториг)	3.8 – 6.65	4200	700	49.3 – 86.2	$\gamma_{Th} = 25.4$	25.4	$\gamma_{Si} = 122.3$	40.7	5.3	Растворим в HCl
94	(8)Y ⁽⁴⁾ NbO ₄ (фергусонит)	5.6 – 6.0	4086	681	93.0 – 99.7	$\gamma_Y = 18.7$	18.7	$\gamma_{Nb} = 80.0$	35.4	6.1	Разлагается в HF
95	(8)Y ⁽⁴⁾ Po ₄ (ксенотим)	4.4 – 4.6	3559	593	85.1 – 89.0	$\gamma_Y = 18.7$	18.7	$\gamma_P = 196$	46.0	10.2	Не растворим в кислотах
96	(4)Zn ⁽⁶⁾ Al ₂ O ₄ (ганит)	4.0 – 4.6	3853	550	84.2 – 96.9	$\gamma_{Zn} = 23.1$	23.1	$\gamma_{Al} = 49.7$	39.6	1.1	Не растворим в кислотах
97	(6)Zn ⁽³⁾ CO ₃ (смитсонит)	4.1 – 4.5	2408	482	79.0 – 86.7	$\gamma_{Zn} = 21.7$	21.7	$\gamma_C = 469.6$	59.1	14.8	Разлагается в кислотах
98	(4)ZnO (цинкит)	5.5 – 5.7	729	365	48.9 – 50.7	$\gamma_{Zn} = 23.1$	23.1	—	37.5	—	Разлагается в кислотах
99	(4)Zn ₂ ⁽⁴⁾ SiO ₄ (виллемит)	3.9 – 4.2	3348	478	58.3 – 62.8	$\gamma_{Zn} = 23.1$	23.1	$\gamma_{Si} = 122.3$	43.1	3.2	Растворим в HCl
100	(6)ZrO ₂ (бадделейт)	5.7 – 6.0	2207	736	102.3 – 107.7	$\gamma_{Zr} = 40$	40	—	35.4	—	HF конц.
101	(6)Zr ⁽⁴⁾ SiO ₄ (циркон)	4.7	4046	674	103.9	$\gamma_{Zr} = 38.9$	38.9	$\gamma_{Si} = 122.3$	44.7	4.1	Частично реагирует с HF конц.

Примечание: энергоплотность рассчитана с учетом молярных объемов [10].

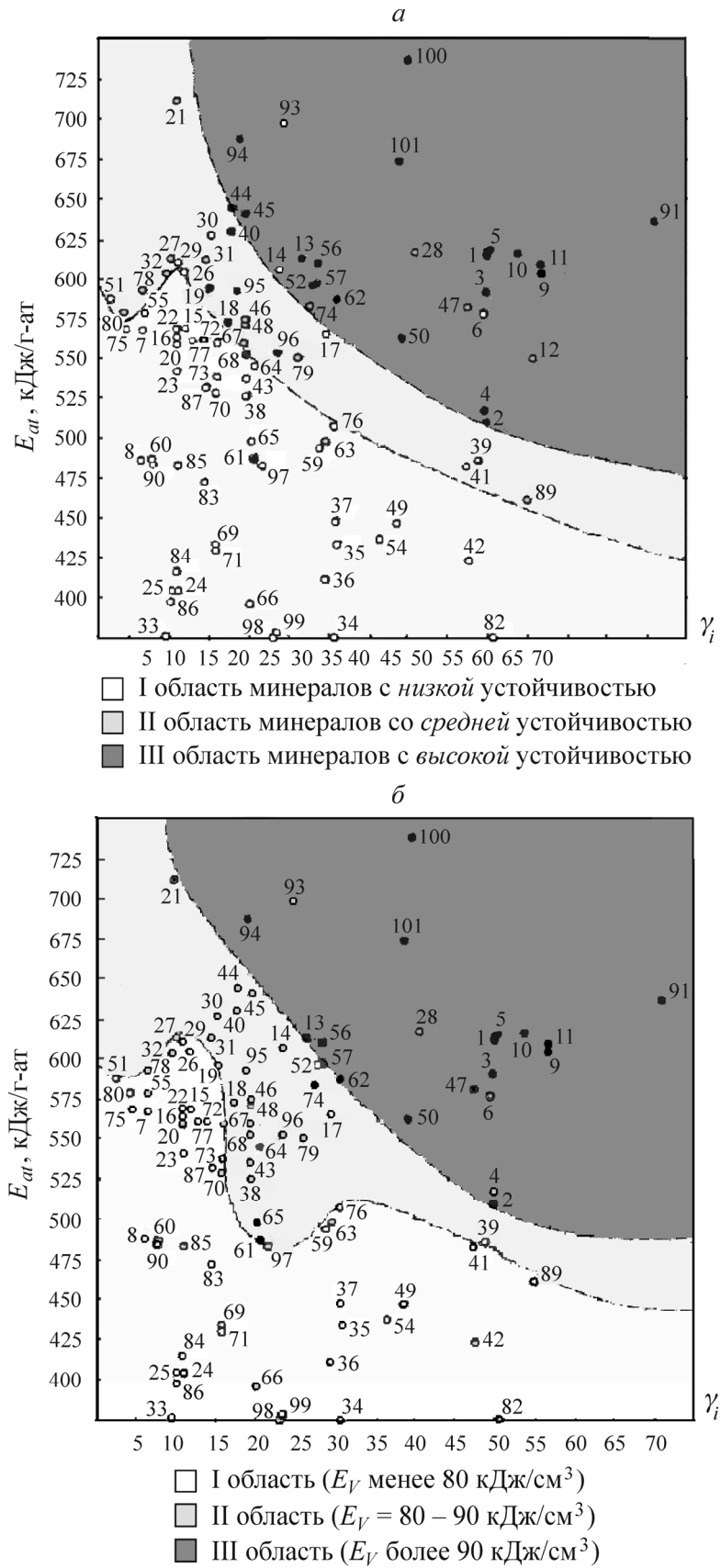


Рис. 1. Диаграммы устойчивости к кислотам (а) и энергоплотности (б) простых и сложных оксидов, гидроксидов, силикатов

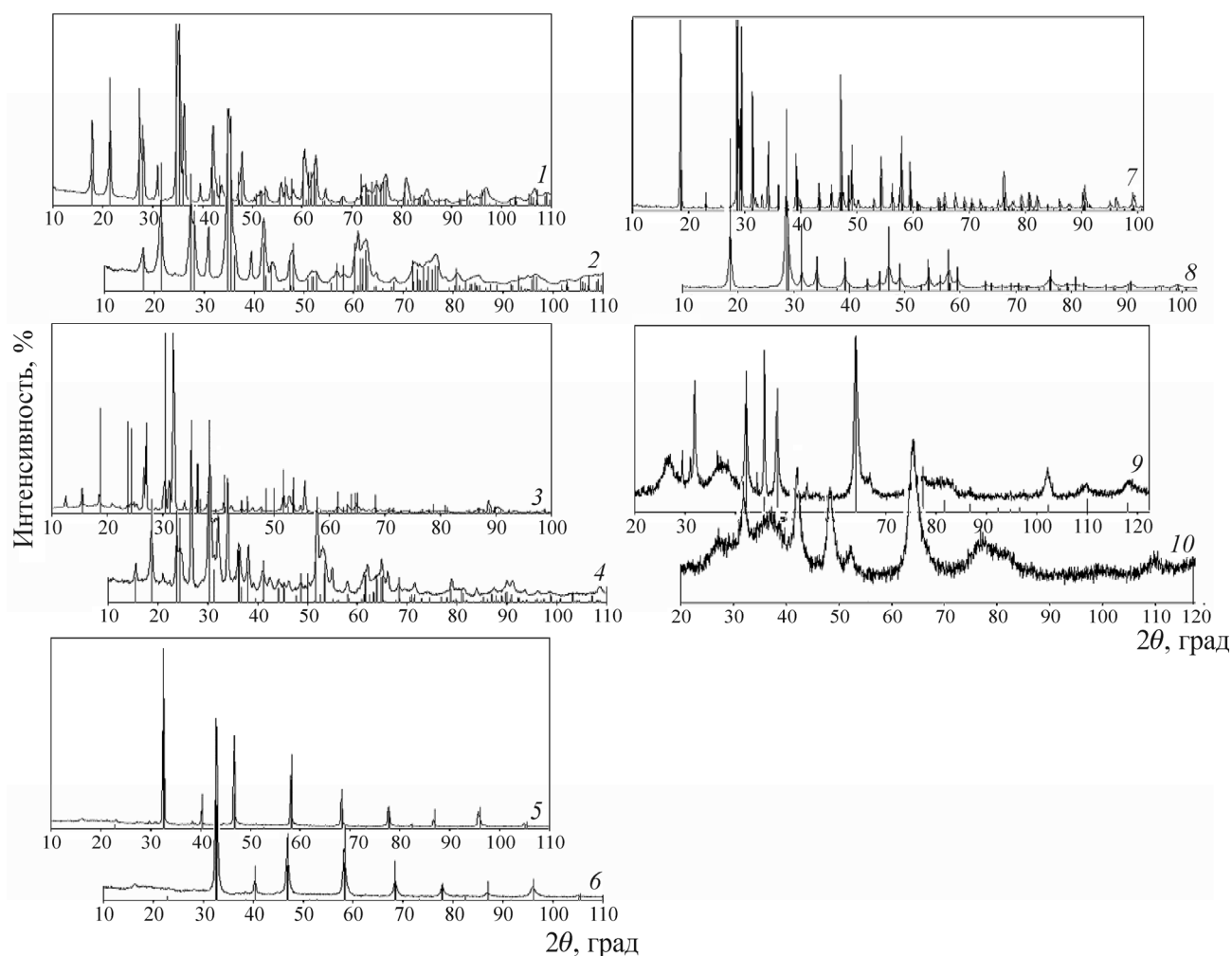


Рис. 2. Дифрактограммы исходных и активированных при различных режимах образцов стандартного (№ 1, 2) и низкосортного (№ 3, 4) вольфрамитовых концентратов, лопаритового (№ 5, 6), шеелитового (№ 7, 8) и аризонитового (№ 9, 10) концентратов (показаны линии фаз гюбнерита, ферберита, лопарита, шеелита, аризонита соответственно)

Большое влияние на свойства минералов оказывает и степень однородности этих связей в кристалле и распределение их в пространстве между атомами.

По степени однородности связи между атомами все кристаллы делятся на две группы — *изодесмические* и *анизодесмические*. У первых относительная прочность связей между атомами одинакова или очень близка (однородна) во всех направлениях. В анизодесмических соединениях прочности связей между атомами сильно различаются в разных направлениях [13].

Относительная прочность связи атома в любой координации может быть рассчитана по формуле

$$\sigma = K \frac{W_k W_a}{q d^2}, \quad (4)$$

где σ — относительная прочность связи в условных единицах; K — коэффициент прочности связи, учитывающий степень ковалентности; W_k и W_a — эффективные валентности различных атомов; q — координационное число электроположительного атома; d — межатомное расстояние.

Степень однородности (анизодесмичности) связей (A) в сложных соединениях показывает, во сколько раз больше прочность связи с кислородом одного электроположительного атома по сравнению с другим [13]:

$$A = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \quad (5)$$

В [13] предложена следующая классификация сложных кислородных соединений по степени однородности связей: 1) изодесмические ($A = 1 - 3$); 2) слабо анизодесмические ($A = 3 - 8$); 3) умеренно анизодесмические ($A = 8 - 20$); 4) сильно анизодесмические ($A = 20 - 50$); 5) весьма сильно анизодесмические ($A > 50$).

На основании изложенного определены степени однородности сложных кислородных минералов (табл. 4). Анализ результатов расчетов выявил, что минералы с повышенной устойчивостью к кислотам находятся в области E_V более 80 кДж/см^3 и A менее 8.

ТАБЛИЦА 4. Классификация сложных кислородных соединений по степени однородности химической связи [13]

А	Класс	Минералы
1 – 3	Изодесмические	Группа шпинелей RR_2O_4 , хризоберилл $BeAl_2O_4$, псевдобрукит $FeTiO_5$, торолит $SnTa_2O_7$, фенакит Be_2SiO_4 , берлинит $AlPO_4$, ильменит $FeTiO_3$, дистен Al_2OSiO_4 .
3 – 8	Слабо анизодесмические	Колумбит $(Mn, Fe)(Nb, Ta)_2O_6$, синхалит $MgAlBO_4$, титанит $CaTiOSiO_4$, циркон $ZrSiO_4$, висмутотанталит $BiTaO_4$, вольфрамит $(Fe, Mn)WO_4$, берилл $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, виллемит Zn_2SiO_4 , гроссуляр $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, форстерит Mg_2SiO_4 , фергусонит $Y(Nb, Ta)O_4$, бериллонит $NaBePO_4$, пухерит $BiVO_4$, мончителлит $CaMgSiO_4$
8 – 20	Умеренно анизодесмические	Котоит $Mg_3(BO_3)_2$, ларнит Ca_2SiO_4 , перовскит $CaTiO_3$, сподумен $LiAlSi_2O_6$, ксенотим YPO_4 , монацит $CePO_4$, шеелит $CaWO_4$, трифилин $Li(Fe, Mn)PO_4$, смитсонит $ZnCO_3$, повелит $CaMoO_4$, диопсид $CaMgSi_2O_6$, магнезит $MgCO_3$, волластонит $Ca_3Si_3O_9$, родохрозит $MnCO_3$, доломит $CaMg(CO_3)_2$
20 – 50	Сильно анизодесмические	Вульфенит $Pb[MoO_4]$, кальцит $Ca[CO_3]$, ангидрит $Ca[SO_4]$, крокоит $Pb[CrO_4]$, арагонит $Ca[CO_3]$, стронцианит $Sr[CO_3]$, ланаркит $Pb_2O[SO_4]$, витерит $Ba[CO_3]$, церуссит $Pb[CO_3]$
> 50	Весьма сильно анизодесмические	Англезит $Pb[SO_4]$, анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$, барит $BaSO_4$, тенардит $Na_2[SO_4]$, тарапакаит $K_2[CrO_4]$, нитронатрит $Na[NO_3]$, глазерит $K_2[SO_4]$, нитрокалит $K[NO_3]$, мусковит $K[Al_2(OH)_2AlSi_3O_{10}]$, тальк, пирофиллит и др.

Следовательно, на основании сведений о E_V , A и γ_i для кислородных соединений можно качественно прогнозировать их реакционную способность до МА, а для прогнозирования реакционной способности минералов после МА необходимо определить количество энергии, которое обеспечит их эффективное гидрометаллургическое вскрытие.

Анализ данных табл. 3 и рис. 1 показал, что $E_V \sim 80 \text{ кДж/см}^3$ — это особая (пограничная или нулевая) точка, которая определяет границу химической активности минералов в большинстве случаев. При E_V менее 80 кДж/см^3 эффективно кислотное вскрытие, а при E_V более 80 кДж/см^3 оно затруднено. В связи с этим для расчета количества энергии, которую необходимо усвоить минералу при механоактивации для последующего эффективного гидрометаллургического вскрытия, может быть применена зависимость

$$\Delta E_{eff} = \frac{|E_V - 80|}{\rho} Mr, \quad (6)$$

где ΔE_{eff} — теоретически необходимое количество энергии, обеспечивающее эффективное вскрытие минерала, кДж/моль; ρ — плотность минерала, г/см³; Mr — молекулярная масса минерала.

Числитель в зависимости (6) взят по модулю, так как это позволит рассчитывать ΔE_{eff} не только для интенсификации кислотного вскрытия упорных минералов, но и вскрытия щелочными реагентами хорошо разлагаемых кислотами минералов. Последнее является рациональным в ряде случаев (из-за сопутствующих минералов в руде или концентрате и т. п.).

В работах [15, 16] приведена методика оценки количества энергии, запасенной при МА, по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) и установлено, что наибольшее влияние на реакционную способность минералов в процессе низкотемпературного (менее 100°C) выщелачивания оказывает количество энергии, запасенной в виде свежееобразованной поверхности областей когерентного рассеивания — ОКР (ΔE_S ⁽¹⁾) и микродеформаций (ΔE_ε ⁽²⁾).

Наибольшее влияние этих видов энергии на показатели процесса гидрометаллургического вскрытия можно объяснить низкой температурой химической обработки (менее 100°C), которой недостаточно для эффективной реализации энергии, запасенной в виде изменения межплоскостных расстояний кристаллической решетки (ΔE_d ⁽³⁾).

В табл. 5 приведены режимы МА⁽⁴⁾, обеспечивающие приемлемые для производства показатели по извлечению ценных компонентов в водные растворы реагентов при последующем низкотемпературном выщелачивании концентратов редких металлов, результаты РСА⁽⁵⁾ (см. рис. 2) фаз минералов редких металлов исходных и активированных концентратов и результаты расчета количества запасенной при МА энергии в виде ΔE_d , ΔE_S и ΔE_ε .

ТАБЛИЦА 5. Режимы механической и гидрометаллургической обработки и результаты РСА фаз концентратов редких металлов

№ п/п	Режим МА-обработки	Период решетки	Размер ОКР	Микродеформация, %	ΔE_d	ΔE_S	ΔE_ε	Режим выщелачивания	η_{Me}^{p-p} , %
		Å			кДж/моль				
<i>Стандартный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)</i>									
1	Исходный – 0.07 + 0.056 мм	$a = 4.795$; $b = 5.736$; $c = 4.987$; $\beta = 90.827$	530 ± 50	0.20 ± 0.01	—	—	—	T:Ж=1:6; [NaOH]=20 % $t = 99^\circ\text{C}$	W 38.3
2	$M_k:M_{ш}=1:80$; $Z_{ш} = 0.60$; $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 4.790$; $b = 5.739$; $c = 4.990$; $\beta = 90.851$	170 ± 50	0.42 ± 0.01	2.15	20.41	2.74	$\tau_b = 3$ ч	W 98.1

⁽¹⁾ $\Delta E_S = 6E_{surf}V_{mol} \left| 1/D_i - 1/D_0 \right|$, где E_{surf} — поверхностная энергия; V_{mol} — мольный объем; D_0 , D_i — размеры ОКР минерала после МА и до обработки соответственно.

⁽²⁾ $\Delta E_\varepsilon = 3/2E_Y(\varepsilon_i^2 - \varepsilon_0^2)V_{mol}$, где E_Y — модуль Юнга, ε_i , ε_0 — среднеквадратичная микродеформация минерала после и до МА соответственно.

⁽³⁾ $\Delta E_d = K E_{latt}$, где K — коэффициент относительного изменения объема элементарной ячейки фазы концентрата, E_{latt} — энергия кристаллической решетки минерала.

⁽⁴⁾ Для МА концентратов использовали центробежную планетарную мельницу (ЦПМ) ЛАИР-0.015 с развиваемым ускорением 25g; мелющие тела — стальные шары диаметром 5–8 мм.

⁽⁵⁾ Структурные характеристики фаз концентратов редких металлов определяли методом РСА на установке ДРОН-4 с компьютерной расшифровкой дифрактограмм с помощью данных ASTM [17].

Окончание табл. 5.

<i>Низкосортный вольфрамитовый концентрат (фаза вольфрамита)</i>									
3	Исходный – 2.00 + 0.071 мм – 93.8 %	$a = 4.764;$ $b = 5.721;$ $c = 4.972;$ $\beta = 90.459$	> 5000	—	—	—	—	$T:Ж=1:6;$ $[NaOH]=20\%$ $t = 99^{\circ}C$ $\tau_B = 3$ ч	W 25.4
4	$M_K:M_{ш}=1:20;$ $Z_{ш} = 0.15;$ $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 4.768;$ $b = 5.729;$ $c = 4.976;$ $\beta = 90.717$	300 ± 50	0.60 ± 0.1	88.73	16.99	7.25		W 99.9
<i>Лопаритовый концентрат (фаза лопарита)</i>									
5	Исходный – 0.100 + 0.010 мм – 89.9 %	$a=5.494;$ $c=7.783$	> 5000	0.10	—	—	—	$T:Ж=1:6;$ $[HNO_3]=30\%$ $t = 99^{\circ}C$ $\tau_B = 6$ ч	РЗМ 1.7
6	$M_K:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш} = 0.60;$ $\tau_a = 2.5$ мин	$a = 5.486;$ $c = 7.771$	381 ± 20	0.39	74.11	8.12	1.58		РЗМ 99.9
<i>Шеелитовый концентрат (фаза шеелита)[20]</i>									
7	Исходный – 0.071 мм ~ 90 %	$a = 5.224;$ $c = 11.361$	806 ± 5	0.007 ± 0.005	—	—	—	$T:Ж=1:12;$ $[Na_2CO_3] = 250$ г/л; $t = 99^{\circ}C$ $\tau_B = 6$ ч	W 52.1
8	$M_K:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш} = 0.60;$ $\tau_a = 1.5$ мин	$a = 5.235;$ $c = 11.336$	163 ± 2	0.387 ± 0.011	58.65	25.37	2.88		W 97.0
<i>Аризонитовый концентрат (фаза аризонита)[21]</i>									
9	Исходный + 0.100 мм – 98.4 %	$a = 2.872;$ $c = 4.595$	229 ± 13	0.166 ± 0.047	—	—	—	$T:Ж=1:6;$ $[HCl]=36\%$ $t = 99^{\circ}C$ $\tau_B = 6.5$ ч	Fe 8.5
10	$M_K:M_{ш}=1:80;$ $Z_{ш} = 0.60;$ $\tau_a = 3.0$ мин	$a = 2.863;$ $c = 4.583$	113 ± 9	0.586 ± 0.066	468.62	39.72	10.62		Fe 88.5

Примечание: $M_K:M_{ш}$ — соотношение масс концентрата и шаров в барабане мельницы; $Z_{ш}$ — степень заполнения барабана мельницы шарами; энергия решетки минералов определена методом Ферсмана при допущении, что минералы — координационные оксиды:

- для стандартного вольфрамитового концентрата (40.4 % W; 7.23 % Fe; 10.1 % Mn; 7.35 % Sn; 2.26 % Si) фаза вольфрамита имеет $E_{latt} = 29536.97$ кДж/моль, $E_{surf} = 1.97$ Дж/м² [18], $E_Y = 309.86$ ГПа [18], $V_{mol} = 43.20$ см³/моль. При расчете E_{latt} , E_{surf} , E_Y , V_{mol} учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите стандартного концентрата составляет 67 % (определено по кристаллохимическому параметру a [19]);
- для низкосортного вольфрамитового концентрата (12.7 % W; 25.2 % Fe; 3.86 % Mn; 9.09 % Sn; 2.83 % Si) фаза вольфрамита имеет $E_{latt} = 29616.26$ кДж/моль, $E_{surf} = 2.04$ Дж/м² [18], $E_Y = 322.83$ ГПа [18], $V_{mol} = 41.56$ см³/моль. При расчете E_{latt} , E_{surf} , E_Y , V_{mol} учтено, что содержание гюбнерита в вольфрамите низкосортного концентрата составляет 30 % (определено по кристаллохимическому параметру a [19]);
- для лопаритового концентрата (21.67 % Ti; 27.44; РЗЭ; 5.29 % Ca; 5.73 % Nb; 5.12 % Na; 0.49 % Ta) фаза лопарита имеет $E_{latt} = 16675.5$ кДж/моль, $E_{surf} = 1.39$ Дж/м² [18], $E_Y = 199.26$ ГПа [18], $V_{mol} = 37.1$ см³/моль;
- для шеелитового концентрата (35.6 % W; 22.3 % Ca; 1.23 % Si) фаза шеелита имеет $E_Y = 266.82$ ГПа [18], $E_{latt} = 29251.95$ кДж/моль, $E_{surf} = 1.74$ Дж/м² [18], $V_{mol} = 49.66$ см³/моль;
- для аризонитового концентрата (40.0 % Ti; 18.9 % Fe; 0.36 % Si; 0.89 % Cr; 1.04 % P; 0.13 % V) фаза аризонита имеет $E_{latt} = 52985.68$ кДж/моль, $E_{surf} = 1.68$ Дж/м² [18], $E_Y = 255.02$ ГПа [18], $V_{mol} = 87.91$ см³/моль.

На основании изложенного предложены зависимости ΔE_S и $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$, обеспечивающих максимальную степень вскрытия минералов при последующем низкотемпературном выщелачивании, от ΔE_{eff} ⁽⁶⁾ (рис. 3).

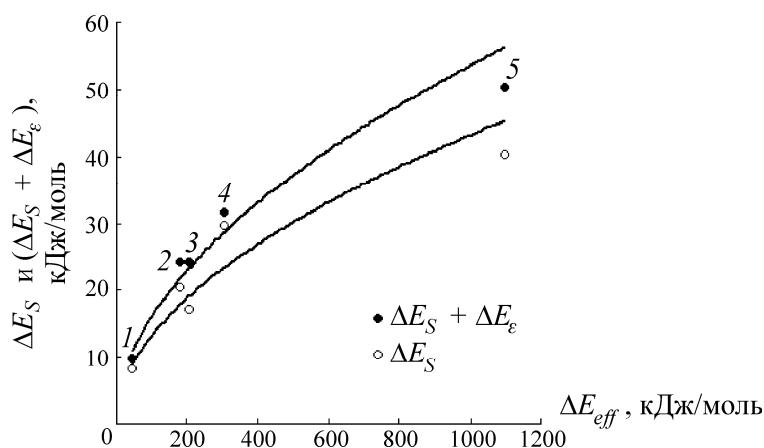


Рис. 3. Зависимости энергий ΔE_S и $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$, запасенных минералами при МА, от ΔE_{eff} для: 1 — лопарита; 2 — вольфрамита стандартного концентрата; 3 — вольфрамита низкосортного концентрата; 4 — шеелита; 5 — арizonита

На данном этапе исследований зависимости ΔE_S и $(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon)$ от ΔE_{eff} имеют вид:

$$\Delta E_S = 1.2089 \Delta E_{eff}^{0.5179}, \quad R^2 = 0.9232; \quad (7)$$

$$(\Delta E_S + \Delta E_\varepsilon) = 1.4116 \Delta E_{eff}^{0.5267}, \quad R^2 = 0.9680, \quad (8)$$

где R — точность аппроксимации.

ВЫВОДЫ

Таким образом, показана эффективность применения для оценки химической устойчивости минералов цветных и редких металлов до и после механоактивации энергоплотности (E_V) и степени однородности связей (A).

Предложены зависимости для определения величины структурных изменений при МА, обеспечивающих эффективное вскрытие минералов при последующей гидрометаллургической переработке (при температурах менее 100°C), от теоретически необходимого количества энергии (ΔE_{eff}).

Выявленные зависимости позволят осуществлять предварительную оценку реакционной способности минералов и целенаправленно рекомендовать эффективные условия механоактивации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петтиджон Ф. Дж. Осадочные породы. — М.: Недра, 1981.
2. Методы минералогических исследований. Справочник / под ред. А. И. Гинзбурга. — М.: Недра, 1985.

⁽⁶⁾Для вольфрамита стандартного концентрата ΔE_{eff} определяли по MnWO_4 , в связи с его преобладанием в минерале, а для вольфрамита низкосортного концентрата — по FeWO_4 . При этом ΔE_{eff} составила 183 и 208 кДж/моль соответственно (см. табл. 3).

3. Бергер М. Г. Седиментологическая система минералов и фундаментальные основы терригенной минералогии. — М.: ЛЕНАНД, 2009.
4. Cailleux A., Tricart J. Initiation a l'étude des sables et des galets, Paris, 1963.
5. Урусов В. С. Энергетическая кристаллохимия. — М.: Наука, 1975.
6. Зуев В. В. Энергоплотность вещества и свойства минералов // Обогащение руд. — 1998. — № 1.
7. Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А. Константы неорганических веществ: справочник. — М.: Дрофа, 2006.
8. Куликов Б. Ф., Зуев В. В., Вайншенкер И. А., Митенков Г. А. Минералогический справочник технолога-обогапителя. — Л.: Недра, 1985.
9. Зуев В. В. Зависимость энтальпии образования из окислов сложных кристаллов от разности электроотрицательности катионов // Геохимия. — 1986. — № 5.
10. Булах А. Г., Булах К. Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. — Л.: Недра, 1978.
11. Вертушков Г. Н., Авдонин В. Н. Таблицы для определения минералов по физическим и химическим свойствам: справочник. — М.: Недра, 1992.
12. Годовиков А. А. Минералогия. — М.: Недра, 1983.
13. Поваренных А. С. Твердость минералов. — Киев: Изд-во АН УССР, 1963.
14. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. — Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
15. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г., Свиридова Т. А., Савина О. С., Подшибякина К. В. Влияние продолжительности механоактивации на реакционную способность вольфрамитовых концентратов // Неорг. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 6.
16. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Оценка эффективности механоактивации лопаритового концентрата // Неорг. материалы. — 2011. — Т. 47. — № 9.
17. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // МИТОМ. — 2000. — № 8.
18. Зуев В. В., Аксенова Г. А., Мочалов Н. А. и др. Исследование величин удельных энергий кристаллических решеток минералов и неорганических кристаллов для оценки их свойств // Обогащение руд. — 1999. — № 1–2.
19. Максимюк И. Е. Кассетериты и вольфрамиты / под ред. С. А. Юшко. — М.: Недра, 1973.
20. Богатырева Е. В., Ермилов А. Г. Способ вскрытия шеелитовых концентратов. Заявка на патент, регистрационный номер 2012143267 от 10.10.2012.
21. Богатырева Е. В., Чуб А. В., Ермилов А. Г. Способ переработки арizonитовых и ильменитовых концентратов. Заявка на патент, регистрационный номер 2012112371 от 02.04.2012.

Поступила в редакцию 15/X 2012